

О. С. Зайцев



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

10 (11)
класс

АСТ
ПРЕСС

О. С. Зайцев



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для 10 (11) класса общеобразовательных учреждений с углубленным изучением предмета и с изучением предмета на профильном уровне

*Рекомендовано Министерством образования
Российской Федерации в качестве учебника
для общеобразовательных учреждений
с углубленным изучением предмета*

Москва «АСТ-ПРЕСС ШКОЛА» 2006

3 2s ¹	4 2s ²	5 2s ² 2p ¹	6 2s ² 2p ²	7 2s ² 2p ³	8 2s ² 2p ⁴	9 2s ² 2p ⁵	10 2s ² 2p ⁶
Be	B	C	N	O	F	Ne	
9,0122	10,811	12,011	14,007	15,999	18,998	20,180	
11 3s ¹	12 3s ²	13 3s ² 3p ¹	14 3s ² 3p ²	15 3s ² 3p ³	16 3s ² 3p ⁴	17 3s ² 3p ⁵	18 3s ² 3p ⁶
Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
24,305	26,982	28,086	30,974	32,066	35,453	39,948	
19 4s ¹	20 4s ²	21 3d ¹ 4s ²	22 3d ² 4s ²	23 3d ³ 4s ²	24 3d ⁴ 4s ¹	25 3d ⁵ 4s ²	26 3d ⁶ 4s ²
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
40,078	44,956	47,867	50,9415	51,996	54,938	55,847	58,933
30 3d ¹⁰ 4s ²	31 4s ² 4p ¹	32 4s ² 4p ²	33 4s ² 4p ³	34 4s ² 4p ⁴	35 4s ² 4p ⁵	36 4s ² 4p ⁶	
Cu	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
63,546	69,723	72,61	74,922	78,96	79,904	83,80	
37 5s ¹	38 5s ²	39 4d ¹ 5s ²	40 4d ² 5s ²	41 4d ³ 5s ¹	42 4d ⁴ 5s ¹	43 4d ⁵ 5s ²	44 4d ⁶ 5s ¹
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
87,62	88,906	91,224	92,906	95,94	98,906	101,07	102,91
48 4d ¹⁰ 5s ²	49 5s ² 5p ¹	50 5s ² 5p ²	51 5s ² 5p ³	52 5s ² 5p ⁴	53 5s ² 5p ⁵	54 5s ² 5p ⁶	
Ag	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
107,87	114,82	118,71	121,75	127,60	126,90	131,29	
55 6s ¹	56 6s ²	57 5d ¹ 6s ²	58 5d ² 6s ²	59 5d ³ 6s ²	60 5d ⁴ 6s ²	61 5d ⁵ 6s ²	62 5d ⁶ 6s ²
Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir
137,33	174,97	178,49	180,95	183,84	186,21	190,23	192,22
79 5d ¹⁰ 6s ²	80 6s ² 6p ¹	81 6s ² 6p ²	82 6s ² 6p ³	83 6s ² 6p ⁴	84 6s ² 6p ⁵	85 6s ² 6p ⁶	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
196,97	200,59	204,38	207,2	208,98	208,98	209,99	222,02
87 7s ¹	88 7s ²	89 6d ¹ 7s ²	90 6d ² 7s ²	91 6d ³ 7s ²	92 6d ⁴ 7s ²	93 6d ⁵ 7s ²	94 6d ⁶ 7s ²
Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
226,03	227,03	232,04	235,04	238,03	241,01	244,06	247,07

УДК 546 (075)
ББК 24.1я721.6
3-11

Автор глубоко благодарен своим друзьям, преподавателям кафедры общей химии и руководителям естественных факультетов Московского университета, за советы по содержанию учебника. Постоянная забота моей семьи очень помогла мне в этой работе.

Зайцев О. С.

3-11 Неорганическая химия. Учеб. для 10 (11) кл. общеобразоват. учреждений с углубл. изуч. предмета и с изуч. предмета на профильном уровне / О. С. Зайцев. — М.: АСТ-ПРЕСС ШКОЛА, 2006. — 512 с. : ил.

ISBN 5-94776-295-1

Учебник предназначен для изучения курса «Химия» в классах химико-биологического профиля, а также в классах с углубленным изучением предмета.

Материал отобран и структурирован в соответствии с системным и деятельностным подходами.

Затрагиваемые учебником вопросы позволяют использовать на уроках химии дискуссионную форму обсуждения.

Содержание учебника может быть дифференцировано учителем в зависимости от уровня подготовки учащихся.

В книге большое внимание уделено лабораторным работам, которые выполняются с использованием имеющегося стандартного школьного оборудования.

УДК 546 (075)
ББК 24.1я721.6

ПРЕДИСЛОВИЕ

За короткий срок (один-два года) изучения химии в школе невозможно получить даже простейшие представления о наиболее важных объектах химии — реакциях и веществах — в соответствии с естественно-научным профилем обучения. Чтобы достичь поставленной цели (глубокие и прочные знания теории), автор выбрал метод изучения, который основан на формировании элементов творческого химического мышления. Он сделал попытку так отобрать учебный материал, чтобы на основе наиболее значимых теорий химической науки дать возможность будущему специалисту самостоятельно решать возникающие проблемы с использованием химических знаний.

Именно поэтому в тексте сравнительно мало фактологического материала, а тот, который приводится, рассчитан на доказательство теоретических положений, показ взаимосвязи изучаемых явлений, *многостороннее рассмотрение химических объектов* и, конечно, на самостоятельное получение новых для учащихся химических знаний.

Содержание учебника основано на материале предыдущих лет обучения, но частично его повторяет и развивает на более высоком научном уровне. Новые положения чаще всего вводятся путем логических рассуждений, а не в готовом виде, рассчитанном на запоминание.

Важнейший педагогический и методический принцип построения учебника — *деятельностный подход к обучению*, который предполагает, что знания усваиваются в собственной познавательной деятельности обучаемого. В учебнике это осуществляется путем свободного обсуждения с учащимися затрагиваемых проблем.

Деятельностный подход не предусматривает легкого обучения. Автор убежден в том, что изучение химии школьником должно проходить с той же или даже более высокой степенью трудности,

чем изучение физики и математики. Поэтому курс химии нельзя упрощать и сокращать, как это происходит в последние годы, его необходимо научно усложнять с сохранением максимально возможной доступности. Такой подход подчеркивает уважение к личности учащегося.

Деятельностный подход предполагает активную *самостоятельную умственную работу*, роль которой при изучении материала по учебнику ограничена. Но тем не менее автор включил в учебник материал, способствующий созданию некоторых проблемных ситуаций, побуждающих к размышлению и поискам решений с последующей проверкой результатов при дальнейшем чтении текста.

В этом учебнике сделана попытка полного структурного и содержательного изменения курса неорганической химии для учащихся X—XI классов. Учебник построен на основе *системы современной химической науки*, состоящей из следующих фундаментальных учений:

- 1) учения о направлении химических процессов (химическая термодинамика, устойчивость веществ при различных условиях);
- 2) учения о скорости химических процессов (химическая кинетика, механизмы реакций, катализ);
- 3) учения о строении вещества (химическая связь).

В методических целях все три учения дополнены учением о периодическом изменении свойств элементов (неорганическая химия).

Современное определение химии можно сформулировать следующим образом: **химия — наука о превращениях веществ**. Из данного определения вытекает научное и методическое требование первоочередного изучения химического процесса, а уже на этой основе — и требование изучения свойств веществ, участвующих в этом процессе. Поэтому в учебнике почти не рассматриваются свойства веществ, не связанные с характером и условиями протекания реакций.

Обычно в учебниках неорганической химии химические элементы и их соединения изучаются по группам (и периодам) периодической системы Д. И. Менделеева, а новые теоретические положения вплетаются в канву изложения химии того элемента, который своими химическими свойствами наиболее ярко иллюстрирует и подтверждает изучаемую теорию.

В предлагаемом учебнике использован другой методический подход: химия элементов (и частично периодичность в изменении их свойств) изучается при рассмотрении теоретических основ хи-

мических реакций, например при изучении направления химических реакций (энтальпии и энтропии веществ и реакций, изобарные потенциалы реакций и т. п.), теоретических вопросов скорости химических реакций (скорость и механизм образования из простых веществ, температурная зависимость скорости и т. п.), свойств электролитов (сила кислот, среда растворов солей и т. п.), химической связи (полярность связи, водородная связь и т. п.) и т. д.

Такой подход ориентирован на усвоение обобщений высшего типа — учений и теорий науки и не требует от школьника запоминания огромного, часто разрозненного фактологического материала по химии элементов.

Обучение не может быть легким, оно должно быть субъективно трудным и проходить на грани доступного для учащихся. Легкое обучение отрицательно воздействует на развитие интеллекта и, можно сказать, развращает ум учащегося. Только в результате постоянного труда человек способен стать активным, творчески мыслящим.

Все перечисленные выше основные методические положения, а также многие другие требования современной педагогики и дидактики (проблемность изучаемого материала, многостороннее рассмотрение химического объекта, групповое выполнение лабораторных заданий, развитие речевой деятельности учащихся и т. д.) привели к созданию этого учебника. Материал, который не вошел в учебник, может быть взят учащимися из других используемых ими учебников химии.

Для повышения роли самостоятельного приобретения знаний в конце каждой главы приводятся задачи и вопросы, рассчитанные на разный уровень подготовки учащихся. Подбор заданий осуществляется учителем дифференцированно для отдельных учеников или их групп. Некоторые задания наиболее эффективно выполняются небольшими группами (5—8 человек) путем научной дискуссии. В этом проявляется гуманизация учебного процесса — учащиеся высказывают свое мнение и обсуждают с учителем результаты решения задач.

Отдельные лабораторные задания также могут выполняться небольшими группами (3—5 человек), что способствует развитию творческих способностей учащихся, так как различные высказываемые мнения о ходе выполнения работы и о ее результатах — это, по существу, многостороннее рассмотрение изучаемого вопроса.

Групповая работа влияет и на психологическое состояние учащихся — исчезает страх за последствия ошибок и возможное не-

выполнение задания, появляется уверенность в себе, ученик находит свое место в коллективе. Основным преимуществом групповой работы является развитие *научной речи учащихся*, которая формирует творческие способности и наиболее ярко показывает наличие приобретенных знаний. Несмотря на коллективное выполнение заданий, ученики должны индивидуально вести свои рабочие тетради.

Некоторые проблемные лабораторные работы могут быть проведены до изучения теоретического материала. Необходимость получения новых знаний для объяснения результатов стимулирует изучение последующего материала.

Перед началом учебного года учитель должен ознакомиться с содержанием учебника и распределить материал по всему времени его прохождения, оставив часы на повторение или изучение материала, которого нет в учебнике, но, по мнению учителя, который нужен и интересен.

Автор отказался от общепринятого в учебниках деления материала по главам или параграфам, соответствующим объему материала, изучаемого на одном уроке. Поурочное планирование предоставляется самому учителю.

Так как материал учебника составлен по принципу важнейших научных теорий химии, а не по принципу свойств элементов и их соединений, учащиеся должны самостоятельно выбрать из текста учебника сведения по химии каждого элемента, включенного в программу. Например, при изучении темы «Кислород» учащемуся следует выбрать *соответствующий* материал из учебника и объединить его в единое целое.

И учителя и ученики могут написать и изложить свое мнение об учебнике по адресу:

119992, Москва, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра общей химии.

Автор будет вам очень благодарен.

ВВЕДЕНИЕ

Самое главное, что вам следует помнить при работе с этим учебником, — к каждому уроку необходимо прочитать указанные учителем страницы и выполнить предлагаемые задания.

Вы начинаете изучать углубленный курс химии. В этом учебнике новый материал основывается на знании усвоенного ранее. Наиболее важные сведения повторяются и сразу же используются для получения новых знаний.

Курс химии не менее труден, чем другие. Поэтому, если вы не будете работать с первых дней учебного года, вам будет очень тяжело. Чтобы облегчить изучение химии, новые для вас знания не даны готовыми, рассчитанными на запоминание, их нужно вывести путем простейших логических рассуждений. Прежде всего постарайтесь понять ход рассуждений. Это вам пригодится и при изучении других предметов, и вообще в различных жизненных ситуациях.

Химия — это наука, которая связана со всеми другими науками так тесно, как никакая другая. С полным основанием можно сказать, что ничего не происходит в окружающем нас мире и внутри нас без превращений веществ, т. е. без химических процессов. А именно: геологические процессы, жизнь в любых ее проявлениях, погода и климат, производство любых материалов и пищевых продуктов, промышленность во всем ее многообразии и разнообразии, поведение человека, действие лекарств, запах, цвет — словом, все нас окружающее и все процессы, в нем протекающие, связаны или обусловлены химической стороной мироздания.

Использование химических знаний на практике связано с такими современными теоретическими положениями химической науки, как:

1. Получение максимального количества необходимого вещества с минимальным использованием исходных веществ и с минимальными затратами энергии на осуществление процесса.
2. Получение кристаллических веществ с заданными свойствами.
3. Получение веществ наивысшей степени чистоты или со строгим содержанием вводимых примесей.
4. Получение максимального количества энергии (теплоты, электричества, света и т. д.), если в этом состоит цель проводимого процесса.
5. Осуществление процесса с требуемой скоростью.

6. Разработка таких технологических процессов, при которых отсутствовали бы отходы, загрязняющие природу.

Ответы на эти вопросы и желаемые результаты можно получить только при совместном изучении реакции методами химической термодинамики, химической кинетики и на основе теории строения веществ.

Химия — наука о превращениях веществ. Превращения — химические реакции — определяются закономерностями их протекания. Эти закономерности включают *учение о направлении химического процесса и учение о его скорости.*

В химической науке первое учение называют *химической термодинамикой*. Химическая термодинамика очень сложный раздел химии, в котором много элементов математики и физики. Мы ознакомимся только с самыми простыми положениями химических процессов.

В каждом теле, в каждом веществе — их будем называть системами — заключена энергия. Содержание энергии в системе определяет ее устойчивость: чем оно больше, тем менее устойчива система. Системы с большим содержанием энергии неустойчивы, стремятся перейти в более устойчивое состояние и при этом выделить избыток энергии в окружающую среду. Химическая термодинамика — а в нашем случае учение о направлении химических процессов — изучает условия устойчивости химических систем и законы, по которым системы переходят из одного состояния в другое.

Кроме соотношения запаса энергии у исходных веществ и продуктов, на протекание реакции влияет изменение порядка при переходе системы из начального состояния (исходные вещества) в конечное (продукты реакции). Вы узнаете, что такое энтропия.

Учение о скорости химических реакций называется *химической кинетикой*. В эту часть химии входят как элементы высшей математики, так и теории о зависимости скорости реакций от концентрации веществ, от температуры и от наличия веществ, ускоряющих или замедляющих процесс, а также теории о его механизме. Мы ознакомимся только с самыми простыми сведениями из области химической кинетики.

Судить о том, будет протекать реакция или нет, устойчиво вещество при заданных условиях или неустойчиво, можно только при одновременном использовании сведений из теорий о направлении и скорости реакций. Однако только термодинамических и кинетических знаний для суждения о возможности протекания химической реакции недостаточно. Необходимы знания о строе-

нии веществ — реагентов и продуктов. Благодаря знаниям из области строения вещества можно предсказать относительное содержание энергии в реагентах и продуктах реакции и пути превращения реагентов в продукты (т. е. механизм реакции).

Именно поэтому в этом учебнике изучение химии начинается с теории строения вещества. Сначала вы остановитесь на строении атомного ядра, затем перейдете к электронному строению атома, далее — к строению молекул и, наконец, к строению жидких и твердых (кристаллических) тел. При изучении строения вещества вам потребуются сведения о свойствах многих веществ для доказательства используемых теоретических положений. Для этого вы воспользуетесь учением о периодичности, т. е. учением, основанным на периодическом законе Д. И. Менделеева, затем перейдете к изучению теорий о направлении и скорости химических реакций и о химическом равновесии.

После изучения строения вещества и закономерностей химических реакций вы будете изучать химию растворов — самую обширную область химии.

Еще один совет: чаще перелистывайте учебник с целью узнать то, что предстоит изучать. Тогда у вас создастся картина целостности химических знаний.

Материал учебника нужно не заучивать, а понимать. Возможно, вас удивит, что в тексте встретится несколько определений одного и того же понятия или несколько формулировок одного и того же закона либо правила. Все это для того, чтобы вы могли сравнить их, сформулировать по-своему, а не заучивать то единственное определение или ту формулировку, которые даются обычно в учебнике.

В этой книге использован прием усвоения новых знаний не только при чтении текста, но и при решении задач и выполнении лабораторных заданий. Поэтому прорешать все задачи необходимо! Если нет возможности выполнить какую-либо лабораторную работу, следует прочитать задание, мысленно представить себе, как выполняется опыт, и продумать все возможные объяснения его результатов.

Не бойтесь задач! Даже если задача вам непонятна, приступайте к ее решению или просто пытайтесь что-нибудь делать с условием задачи. Этим вы заставите свой мозг работать, думать, и через некоторое время у вас появятся варианты решения. Нет ничего страшного, если вы сделаете ошибки в выводах, но остерегайтесь ошибок в расчетах. Эти ошибки могут привести к совершенно неверным выводам.

Старайтесь как можно больше говорить. Речь развивает человека, а научная речь способствует формированию творческого научного мышления. Чаще поднимайте руку и спрашивайте учителя, если вам что-то непонятно, или просите, чтобы вам дали слово для дополнения к ответу другого ученика.

Старайтесь спорить друг с другом в поиске пути решения проблемы или во время выполнения эксперимента. Научные дискуссии способствуют развитию навыков речи и учат общению друг с другом.

При ответе на вопрос учителя, при объяснении любого химического явления пользуйтесь многосторонним рассмотрением, т. е. применением термодинамических, кинетических, структурных знаний о реакциях и веществах, и вносите в свой рассказ как можно больше знаний из других областей химии и из других наук. Помните: ваши знания в большинстве случаев оцениваются по тому, как вы построите свой ответ или рассказ.

Итак, *мы начинаем изучение этого курса с решения задач* (пока еще не расчетных).

Задание 1. Напишите сочинение на тему «Все, что я знаю о воде».

Задание 2. В водоем были сброшены промышленные отходы. Перечислите как можно больше факторов, влияющих на разложение их в воде. Чем больше факторов, тем выше оценка!

Задание 3. Решите следующую проблему, окончательно еще не выясненную наукой. Это — научное расследование, в котором вам понадобится знание химии, физики, географии, геологии, медицины и других наук.

В августе 1986 г. в Камеруне (Африка) на берегу озера Ниос почти мгновенно (возможно, от удушья) погибли около двух тысяч человек, весь домашний скот, птицы и даже насекомые. Озеро с населением на его берегу находится в кратере бывшего вулкана. Выжившие после катастрофы люди ощущали кислый вкус. Многие пострадавшие находились без сознания несколько часов.

Был сезон дождей. Над озером прошел сильный дождь. Температура льющейся с неба воды ниже температуры воды озера (на его поверхности). Поверхность озера после катастрофы окрасилась в коричневый цвет.

Листья тропических растений на берегу до высоты 25 м почернели и съежились, как будто они были обморожены.

Если люди погибли от удушья, то это был газ без цвета и запаха.

При попытке взять пробы воды из глубины озера сосуды, закупоренные пробками, разрывались при подъеме их вверх из озера.

Вопросы:

а) Что это был за газ и каковы причины гибели людей?

б) Как бы вы поступили, если бы находились на берегу озера в момент катастрофы?

Задание 4. На Луне нет ни кислорода, ни воды, необходимых для жизни ее первых обитателей. В двух проектах освоения Луны предлагается доставлять на Луну или жидкий водород, или жидкий метан. Зачем?

Листки бумаги с выполненными заданиями обязательно сохраните: они вам понадобятся после изучения этого курса.

Вы, наверное, обратили внимание, что эти задачи отличаются от задач, которые предлагались раньше. Например, вас спрашивали, каков угол между связями в молекуле воды или какой газ растворен в газированной воде, либо просили написать формулы гидроксидов железа и т. п. Эти вопросы требуют однозначных ответов, и ответы будут верными или неверными. Эти вопросы проверяют вашу память.

В предложенных же заданиях ответы каждого из вас могут быть различными, и вам это нужно доказать. Ваши ответы будут зависеть от качества и количества ранее усвоенных знаний и будут изменяться по мере того, как вы станете узнавать новые химические сведения. Эти задачи не требуют раз и навсегда правильного, прямолинейного ответа.

Однако самая главная особенность тех задач, которые вы сейчас решили, заключается в том, что они требуют использования различных знаний не только из многих областей химии, но и из других наук. Эти задачи рассчитаны на *многостороннее рассмотрение*, сопоставление различных точек зрения, использование разноаспектных подходов.

Если хотите, чтобы у вас развивалось химическое мышление, применяйте к решению подобных задач как можно больше имеющихся знаний, почерпнутых не только из учебников, но и из других научных книг, теле- и радиопередач, журналов и газет.

И наконец, еще одна особенность этих задач состоит в том, что многостороннее рассмотрение проблемы особенно эффективно, когда в нем участвует несколько человек, так как каждый высказывает свое мнение, предлагает свой вариант решения, осуществляет свой подход и одновременно отмечает недостатки других предложений. Поэтому такие задачи рекомендуется решать небольшими группами, проводя научную дискуссию или спор, тем более что современная научная деятельность в подавляющем большинстве случаев коллективная. Но оформлять результаты решения следует каждому в своей тетради.

Глава 1. УЧЕНИЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

О ПЕРИОДИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Химия — наука о превращениях веществ (химических соединений). Чтобы познать многообразие и причины превращения веществ, необходимо знать, что такое вещество. В настоящее время известно несколько сотен тысяч неорганических и свыше 12 миллионов органических соединений. С каждым годом число их увеличивается благодаря открытию в природе или синтезу новых.

Изучать и использовать необходимые человеку химические соединения из множества известных рациональнее на основе классификации химических элементов, которых в настоящее время известно более ста.

Великий русский ученый Д. И. Менделеев более ста лет тому назад оказался в очень трудном положении: известно было немногим более 60 элементов и атомные массы некоторых из них были определены неверно, а противоречивые и разрозненные сведения мешали привести знания в систему.

Попытаемся повторить открытие Д. И. Менделеева. Для этого воспользуемся современной периодической таблицей элементов. Накройте таблицу элементов листом прозрачной бумаги (кальки) и обведите чернилами клетки, символы элементов и значения их атомных масс. Разрежьте лист на клетки. Теперь из полученных карточек, а их будет более 114, нужно воссоздать таблицу, т. е. систематизировать химические элементы.

Систематизировать — это значит расположить данные в каком-либо порядке, в определенной последовательности.

Как из этих беспорядочно лежащих листков собрать таблицу? Наверное, следует расположить карточки в каком-то порядке. Например, в алфавитном порядке по названиям элементов, что часто делается в таблицах и справочниках для ускорения поиска сведений об элементах и их соединениях. Можно расположить элементы в порядке увеличения или понижения их температур плавления и кипения, плотности, электрической проводимости и других свойств простых веществ. Найдите в справочных таблицах необходимые данные и проделайте эти операции. Вы увидите, что систематизация на основе этих физических признаков не дает возможности сделать выводы о зависимости одних свойств от других.

Так как нас интересует химическое поведение веществ, то и систематизацию следует проводить на основе химических свойств элементов. Какое же химическое свойство выбрать в качестве основополагающего при систематизации?

Важнейшей характеристикой элемента является способность его атомов реагировать со строго определенным числом других атомов. Это проявляется в соотношении масс взаимодействующих веществ: *строго определенная масса одного вещества при данных условиях реагирует со строго определенной массой другого вещества*. Например, 1 мас. ч. водорода реагирует с 8,000 мас. ч. кислорода, с 35,453 мас. ч. хлора, со 126,904 мас. ч. иода и с 3,004 мас. ч. углерода в случае образования метана CH_4 . Именно массовые соотношения реагирующих веществ наиболее важны. Благодаря им мы узнаем, сколько следует взять одного и другого вещества для получения заданного количества продукта и из каких элементов и их количеств состоят изучаемые вещества. Так устанавливается химическая формула вещества. По известной формуле вещества можно решить обратную задачу, т. е. определить содержание элементов в веществе.

За единицу массы можно принять массу атома самого легкого вещества — водорода и выразить массы атомов других элементов относительно массы его атома. Это предложено Д. Дальтоном еще в 1803 г.

Расположите карточки с символами элементов в порядке увеличения относительных атомных масс. Итак, получена последовательность элементов, в которой относительная атомная масса каждого последующего элемента больше, чем у предыдущего.

Примечание. Ниже мы будем пользоваться термином «атомная масса», имея в виду относительную атомную массу элемента. Если же речь пойдет о массе отдельного атома, будем говорить «масса атома»,

выражая ее в граммах. То же самое касается и понятий: «молярная масса» и «относительная молекулярная масса» и «масса молекулы».

Запомнить последовательность расположения 114 элементов очень трудно. Поэтому разделим ее на несколько классов, т. е. осуществим операцию *классификации*. Для этого следует выделить некоторые *существенные признаки* элементов. Можно все элементы разделить на два класса — металлы и неметаллы. Но сразу же возникает вопрос: какое свойство ответственно за металлическую или неметаллическую элемент? Вы знаете, что металлы — это твердые, блестящие и электропроводящие вещества. Ртуть — жидкость, хотя и проводит электрический ток. Иод — кристаллическое вещество с металлическим блеском. Графит — электропроводящее кристаллическое, легко мажущееся вещество. Алмаз — кристаллическое вещество, блестит, но неэлектропроводен. К какому классу следует отнести все эти вещества? По-видимому, приведенные физические свойства не могут быть положены в основу классификации. Следует в качестве критерия выделить химические свойства.

Многие металлы при взаимодействии с кислородом образуют оксиды, которые с водой дают растворы гидроксидов. Некоторые металлы так легко взаимодействуют с кислородом, что полностью окисляются кислородом воздуха и даже самопроизвольно загораются! Есть металлы, которые энергично взаимодействуют с водой, образуя непосредственно растворы гидроксидов (щелочи).

В противоположность металлам неметаллы устойчивы к кислороду, но легко реагируют с водородом, образуя вещества, водные растворы которых являются кислотами. В то же время имеется много элементов, которые могут быть отнесены и к металлам, и к неметаллам. Например, цинк. Оксид цинка ZnO растворяется в растворах щелочей, что говорит о кислотных его свойствах, и в растворах кислот, что указывает на его основные свойства.

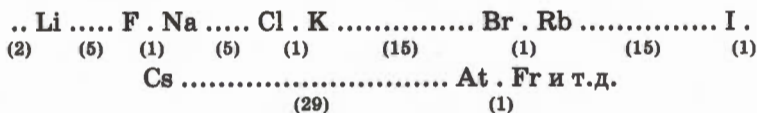
Поступим следующим образом. Выберем из имеющегося ряда элементов те простые вещества, которые обладают наиболее ярко выраженными металлическими свойствами, и те, для которых характерны свойства неметаллов. Следующее очень важное требование: формулы оксидов, гидроксидов или кислот должны содержать соответствующий элемент в максимальном валентном состоянии.

Теперь впишите в карточки формулы оксидов, гидроксидов, кислородных кислот и соединений с водородом.

Выберем из данной последовательности элементы с наиболее ярко выраженными *металлическими свойствами*: Li, Na, K,

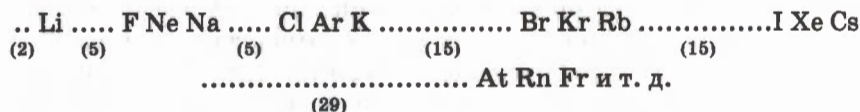
Rb и Cs. Они образуют гидроксиды типа ЭОН, проявляющие себя в водных растворах как сильные основания. Затем выберем элементы с наиболее выраженными *неметаллическими свойствами*. Это F, Cl, Br и I, дающие с водородом галогеноводороды, общая формула которых HЭ. При растворении в воде они ведут себя как сильные кислоты (кроме HF).

Расположим эти элементы в порядке возрастания их относительных атомных масс:

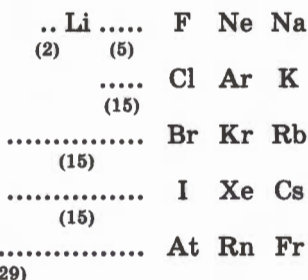


Число точек между символами элементов показывает число не вошедших в эту последовательность элементов (указано в скобках).

Обратите внимание на то, что между наиболее ярко выраженным неметаллом — галогеном (F, Cl, Br, I) — и металлом (Li, Na, K, Rb, Cs) всегда имеется один элемент, относящийся к «*благородным*» элементам (*инертным газам*), названным так из-за их крайне слабой способности вступать в химические взаимодействия. Заполним эти единичные промежутки символами элементов:



Теперь непрерывные последовательности из трех элементов расположим друг под другом



Вспомним, что литий похож по свойствам на натрий и расположенные под ним элементы: калий, рубидий, цезий и франций. Поэтому переместим эти элементы, расположив их под литием. Перед литием находятся два элемента — водород и гелий. Водород обладает свойствами, сближающими его как со щелочными ме-

таллами, так и с галогенами. В последнее время считают, что водород по своим свойствам ближе к щелочным металлам. Учтем это и поместим его над литием. Гелий — типичный инертный газ, и его поместим над неоном. В результате получается следующее:

H		He
Li		F Ne
	(5)	
Na		Cl Ar
	(5)	
K		Br Kr
	(15)	
Rb		I Xe
	(15)	
Cs		At Rn
	(15+14)	
Fr		и т. д.

Так расположил элементы с резко выраженными противоположными свойствами Д. И. Менделеев в 1869 г. Но ему не были тогда известны инертные газы, и он сопоставил свойства щелочных металлов и галогенов, обращая внимание на близость их атомных масс и химическое несходство. Это наводит на мысль о скачке свойств при незначительном изменении атомной массы. До Менделеева группы некоторых элементов уже были известны, но только он применил такой способ.

Далее задача классификации решается проще. Можно или заполнить места (у нас точки) оставшимися элементами между щелочными металлами и галогенами, обращая внимание на сходство в их химическом поведении, или же вписать сразу группы элементов. Например, группу O—S—Se—Te можно поставить перед галогенами из-за близости атомных масс соответствующих элементов. К ней можно пристроить по тому же принципу группу N—P—As—Sb—Bi. Аналогично группу Be—Mg—Ca—Sr—Ba можно расположить сразу после щелочных металлов и т. д.

Продолжая составление таблицы, вы обнаружите, что между Ca и Ge, Sr и In, Ba и Tl есть очень большие разрывы и в изменении атомных масс. Очевидно, между этими элементами должны быть размещены оставшиеся элементы в порядке повышения их атомных масс.

Химические свойства многих этих элементов вам неизвестны, и даже их не требуется знать. Однако заметим, что свойства группы элементов Ti—Zr—Hf—Rf, V—Nb—Ta, Cr—Mo—W и других схо-

жи. Поэтому разместим эти элементы друг под другом. В результате получим вариант таблицы периодической системы, представленный на рисунке 1.

	I	II																	III	IV	V	VI	VII	VIII										
1	H																							He										
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne										
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
4	K	Ca																	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr																	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	и т. д.										

Рис. 1. Длинный вариант периодической таблицы элементов

В полученной таблице между Ca и Ga и Sr и In размещается 10 элементов; между Ba и Tl — 24 элемента. Исследование химических свойств этих последних элементов показывает, что 10 из них близки по некоторым свойствам к тем 10 элементам, которые вошли в промежутки между Ca и Ga и Sr и In. Все эти последовательности элементов размещаются друг под другом.

Последовательности из 14 элементов хотя и имеют много сходного с последовательностями из 10 элементов, тем не менее обладают рядом отличительных свойств. Поэтому во всех общепринятых таблицах Д. И. Менделеева эти последовательности элементов размещаются отдельно, обычно внизу, и называются *лантаноидами* и *актиноидами*, т. е. похожими на первый элемент (лантан, актиний).

Таким образом, вы составили таблицу, в которой типичные металлы расположены в левом нижнем углу, а типичные неметаллы — в правом верхнем. Вертикальные столбцы таблицы называются *группами* и обозначаются цифрами I, II, III, IV, V, VI, VII и VIII. Группы элементов разделяются на *главные* и *побочные* подгруппы. Те, в которые входят элементы Li, Be, B, C, N, O, F и Ne, называются *главными подгруппами*, а остальные, т. е. те, в которые входят элементы выделенных ранее 10 последовательностей, образуют *побочные подгруппы*.

Горизонтальные строки таблицы называются *периодами*, они обозначаются цифрами 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7. В 1-м периоде содержится всего 2 элемента — водород и гелий. Во 2-м и 3-м — по 8 элементов. В 4-м и 5-м периодах — по 18 элементов. В 6-м периоде содержится 32 элемента. 7-й период незавершен, так как элементы, которые должны входить в него, пока еще не открыты и не синтези-

рованы. Периоды 1, 2 и 3 принято называть *малыми* или *короткими*, остальные периоды — *большими* или *длинными*.

Вариант полученной таблицы называется *длинным*.

До сих пор ученые продолжают спорить о месте водорода и гелия. Иногда водород помещают под щелочными металлами в Ia группу, иногда над галогенами в VII группу. Несмотря на то что водород при обычных условиях газ, в некоторых случаях он обнаруживает металлические свойства. Так, водород растворяется в платине и ведет себя в ней как металл. При очень высоких давлениях водород должен переходить в металлическое состояние. Поэтому будем считать, что он принадлежит к I группе.

В большинстве таблиц гелий помещают в VIII группу над неоном, что вызвано крайне высокой его химической инертностью: если у некоторых тяжелых инертных газов получены или могут быть предсказаны соединения с максимальным валентным состоянием 8, например XeO_4 , то у гелия (и у неона) это исключено. Кроме того, имеются указания на сходство гелия с элементами IIb группы (сходство спектров, неспособность образовывать двухатомные молекулы). Поэтому ниже будем помещать гелий во II группу элементов.

Очень часто используется другой вариант периодической таблицы — *короткий*. Этот вариант таблицы получается, если в одну клетку таблицы помещать элементы и главных, и побочных подгрупп. Такое размещение элементов обосновывается тем, что многие элементы побочных подгрупп в своем наивысшем валентном состоянии похожи на элементы главных подгрупп в том же валентном состоянии. Например, посмотрим, как изменяются свойства элементов 4-го периода от Sc до Zn.

Скандий образует соединения, в которых он проявляет валентность три: например, Sc_2O_3 , и в этом отношении он подобен алюминию (Al_2O_3).

Титан проявляет различные валентные состояния, в том числе четыре, образуя оксид TiO_2 и титановую кислоту простейшей формулы H_2TiO_3 . В этом отношении он близок к углероду и кремнию.

Аналогично ванадий в пятивалентном состоянии подобен фосфору (V_2O_5 , HVO_3 и P_2O_5 , HPO_3). Точно так же ведет себя и хром. В шестивалентном состоянии он схож с серой (CrO_3 , H_2CrO_4 и SO_3 , H_2SO_4).

Элементы хлор и марганец очень отличаются в состоянии простых веществ: хлор — газ, марганец — твердый кристалл, металл, и чрезвычайно похожи в их максимальном семивалентном состоянии. Их оксиды Cl_2O_7 и Mn_2O_7 — жидкости. Отвечающие им кислоты хлорная и марганцовая имеют состав HClO_4 и HMnO_4 .

Поместим эти элементы больших периодов под соответствующими элементами главных подгрупп 3, 4, 5, 6, 7-го периодов. Возникают трудности с размещением Fe, Co и Ni. Благодаря значительному химическому сходству этих элементов их принято помещать вместе в VIII группу таблицы.

Медь кроме двухвалентного состояния образует вполне устойчивые соединения, в которых она одновалентна, и это позволяет ее поместить в Ib группу. Цинк — только двухвалентен, и его место во II группе.

То же самое можно проделать и с десятью элементами больших 5-го и 6-го периодов. В результате подобного распределения элементов мы получим короткий вариант периодической системы (форзац II), в котором каждая группа элементов подразделяется на две подгруппы — главную и побочную. В побочные входят 10 элементов больших периодов. В таблице символы элементов побочных подгрупп смещены в правую часть клетки.

Вы собрали таблицу элементов из карточек разрезанной на клетки готовой таблицы. Все имеющиеся элементы расположили в порядке возрастания их относительных атомных масс, распределили полученную последовательность по местам в соответствии с химическим поведением элементов. Первый вариант своей таблицы Д. И. Менделеев создал 17 февраля (1 марта) 1869 г.

В 1871 г. Д. И. Менделеев окончательно сформулировал открытый им периодический закон: *«Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов»*. В такой простой и предельно краткой форме Д. И. Менделеев высказал открытый им величайший закон природы и строения вещества. Формулировки закона, как и варианты таблиц, совершенствуются и изменяются. В настоящее время закон часто формулируют следующим образом: *«Свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от их атомных масс»*. Эта форма закона отражает химическое поведение элементов, но на современном этапе развития науки она оказалась несовершенной, и сейчас обсудим почему. Речь пойдет о строении атома и о том, как периодическая система стимулировала и направляла исследования в области строения атома.



1. В чем состоит суть таких важнейших и универсальных операций познания, как систематизация и классификация?
2. Представьте себе, что имеются сведения о свойствах некоторого числа химических соединений. При изучении свойств этих соедине-



ний что вы сначала сделаете — проведете классификацию соединений по их свойствам, а потом систематизацию, или наоборот?

3. При открытии периодического закона Д. И. Менделеев вначале осуществил систематизацию или классификацию химических элементов?
4. Какие основные характеристики и свойства химического элемента были положены Д. И. Менделеевым в основу созданной им периодической системы элементов?
5. Какое (какие) свойство (характеристика) химического элемента было положено Д. И. Менделеевым в основу систематизации элементов и какое — в основу классификации?
6. Сравните таблицу периодической системы, помещенную в этом учебнике (форзацы I, II) с любым другим современным ее вариантом (из другого учебника, энциклопедии и т. п.).
Перечислите признаки отличия. Чем больше обнаружите отличий, тем выше будет оценка вашей работы.
7. Проверьте на каком-либо элементе предположение Д. И. Менделеева, что атомная масса этого элемента может быть определена как среднее арифметическое атомных масс соседних элементов.
8. Вам предлагается выполнить следующее очень сложное задание. Представьте себе, что вам неизвестны свойства галлия и скандия (или любого другого элемента). Предскажите их (как это сделал Д. И. Менделеев для германия) и сравните со свойствами по справочникам.

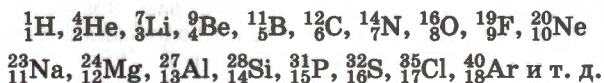
§ 2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ ЯДРА АТОМА

Построенная по возрастанию атомных масс таблица элементов будет отличаться от общепринятой. В основном это проявляется во взаимном расположении элементов аргона и калия, кобальта и никеля, теллура и иода, тория и протактиния. В этих четырех случаях второй элемент каждой пары имеет меньшую атомную массу. С этой трудностью столкнулся и сам Д. И. Менделеев. При построении системы Д. И. Менделеев брал за основу атомную массу элементов и располагал их в соответствии с химическими свойствами. Однако в трех случаях этот принцип у Д. И. Менделеева нарушился. Ему пришлось поставить аргон (когда он был уже открыт) перед калием, кобальт перед никелем, теллур перед иодом. И это он сделал вопреки тому, что атомные массы калия меньше аргона, никеля меньше кобальта и иода меньше теллура. Такое положение этих элементов противоречит формулировке периодического закона, данной Д. И. Менделеевым.

Можно было предположить, что совершены ошибки в определении атомных масс. Но интуиция великого ученого подсказывала

ему, что дело заключено не в этом, проверка атомных масс этих элементов показала их правильность.

Посмотрите, как изменяется относительная атомная масса элемента при переходе от одного элемента к следующему, т. е. каково ее изменение в зависимости от номера элемента. Для этого округлим атомные массы элементов до ближайших целых чисел и условимся записывать значение *атомной массы слева вверху, а порядкового (атомного) номера элемента слева внизу перед символом элемента*. Получим следующий ряд элементов:



Верхнюю цифру иногда называют *массовым числом*. Массовое число элемента есть ближайшее к атомной массе целое число (это очень неточное определение!).

Только у водорода, самого легкого из элементов, номер его места в периодической системе совпадает с атомной массой (массовым числом). Вспомним, что водород всегда одновалентен. При электролизе водных растворов кислот ион водорода передвигается к отрицательно заряженному электроду, где получает один электрон (в расчете на 1 атом):



При этом образуется незаряженная частица. Это позволяет предположить, что атом водорода состоит из одного отрицательно заряженного электрона и одной положительно заряженной частицы. Эту последнюю частицу называют *протоном*. Посмотрим, нет ли связи в характере изменения атомного номера химических элементов и их свойств.

Обратимся к последовательности Na—Mg—Al, в которой обычные валентные состояния элементов изменяются так: 1—2—3. При электролизе расплавленного хлорида натрия для получения 1 моль натрия требуется такое же количество электричества, как и для получения 1 моль атомов водорода из раствора или расплава. Для выделения 1 моль магния, однако, требуется в 2 раза большее количество электричества, а алюминия — в 3 раза большее. Это, по-видимому, свидетельствует о величине зарядов ионов:



и о том, что при переходе от Na к Mg и Al каждый раз число электронов увеличивается на единицу. Соответственно число протонов возрастает на единицу.

Следовательно, мы можем предположить, что с увеличением порядкового номера элемента на единицу происходит увеличение на единицу числа электронов и числа протонов. Порядковый номер элемента означает число всех электронов и всех протонов в атоме.

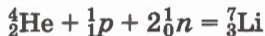
Но почему же порядковый номер элемента не совпадает с его атомной массой? Масса электрона почти в 2000 раз меньше массы протона, и увеличение массы атома за счет электронов очень незначительно. В то же время вхождение в атом каждого следующего одного протона должно, казалось бы, увеличивать массу атома и соответственно атомную массу элемента на одну и ту же величину. Это наблюдается при переходе от ${}_{11}^{23}\text{Na}$ к ${}_{12}^{24}\text{Mg}$, но при переходе от магния к алюминию ${}_{13}^{27}\text{Al}$ атомная масса сразу возрастает не на единицу, а на три.

Можно сделать еще одно предположение — кроме протонов в атом входят электронейтральные частицы с той же массой (или очень близкой), что и у протона. Эти частицы называются *нейтронами*.

Следующий за водородом элемент — гелий. Его атомная масса в 4 раза больше. Следовательно, произошло увеличение числа протонов на единицу и числа нейтронов на два. Выразим этот процесс в виде уравнения, в котором протон и нейтрон обозначены соответственно p и n и индексами — верхним обозначена их масса, а нижним — заряд:



Верхняя строка индексов представляет запись *условия сохранения массы* ($1 + 1 + 1 \cdot 2 = 4$), а нижняя — *условия сохранения заряда* ($1 + 1 + 0 = 2$). То же самое происходит и при переходе к литию:



При переходе же от фтора к неону добавляется только протон. *Протоны и нейтроны составляют ядро атома. Электроны распределяются вокруг ядра на сравнительно больших расстояниях.* Несмотря на очень малые размеры ядра, в нем сосредоточена основная масса атома. Масса ядра атома приблизительно в $4 \cdot 10^8$ раз больше всех входящих в атом электронов, но в то же время ядро почти в 10^5 раз меньше атома (диаметр ядра приблизительно равен $1 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-13}$ см).

Ядро атома при постоянном числе протонов (и электронов в атоме, определяющих химические свойства элементов) может содержать

различные числа нейтронов. Например, ядра атомов бора (№ 5) все содержат одинаковое число протонов — 5, но нейтронов — 5 и 6. *Элементы, ядра которых имеют одинаковое число протонов, но различное число нейтронов, называются изотопами.*

Изотопы — разновидности атомов одного и того же химического элемента, занимающие одно место в периодической системе элементов, отличающиеся числом нейтронов в ядре и, следовательно, атомными массами.

В природе обычно химический элемент встречается в виде смеси изотопов, т. е. атомов, содержащих различное число нейтронов. Так, бор состоит из двух изотопов: ^{11}B и ^{10}B . Содержание первого составляет 81,1%, а второго 18,9%. По этим данным легко рассчитать атомную массу бора:

$$\frac{81,1 \cdot 11 + 18,9 \cdot 10}{100} = 10,811$$

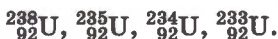
Получено число, равное величине атомной массы бора. Приводимые в таблицах и в периодической системе элементов Д. И. Менделеева атомные массы — это среднее арифметическое из атомных масс изотопов данного элемента с учетом их процентного содержания в природе.

По известной атомной массе элемента и атомным массам его изотопов можно рассчитать их содержание. Например, атомная масса хлора 35,453. Хлор состоит из изотопов $^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$. Каково их содержание, если известны атомные массы изотопов: 34,964 и 36,961 соответственно. Примем содержание одного из них, например $^{35}_{17}\text{Cl}$, за a , тогда

$$\frac{a \cdot 34,964 + (100 - a) \cdot 36,961}{100} = 35,453$$

Отсюда $^{35}_{17}\text{Cl}$ 75,53%, $^{37}_{17}\text{Cl}$ 24,47%.

Порядковый номер всех изотопов одного и того же элемента один и тот же. Так, порядковый номер у всех изотопов урана 92:



Атомные массы изотопов никогда точно не равны целым числам, кроме изотопа ^{12}C , масса которого принята равной 12,000. Это объясняется следующим: 1) массы протона и нейтрона не равны 1, а немного больше; 2) выделяется энергия при образовании ядра из протонов и нейтронов и за счет этого уменьшается масса (*дефект массы*) и 3) небольшая масса электронов атома.

Атомная масса элемента определяется содержанием в нем легких и тяжелых изотопов. У аргона в природной смеси изотопов больше содержится тяжелого изотопа, а у калия — наоборот, легкого. Поэтому аргон имеет большую атомную массу по сравнению с калием, но атомный номер калия больше аргона.

То же самое имеет место и в других случаях кажущихся нарушений последовательности элементов в периодической системе. Когда вы пытались самостоятельно построить периодическую систему, столкнулись со следующим:

^{18}Ar	(39,948)	—	^9K	(39,102)
^{27}Co	(58,933)	—	^{28}Ni	(58,71)
^{52}Te	(127,60)	—	^{53}I	(126,904)
^{60}Th	(232,038)	—	^{91}Pa	(231)
^{92}U	(238,03)	—	^{93}Np	(237)

Таким образом, систематизировать элементы можно двумя путями. Первый — по числу протонов и нейтронов в ядре, т. е. по атомным массам. Второй — по числу протонов или по заряду ядра, что указывается порядковым номером элемента.

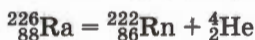
Теперь запомним современную формулировку периодического закона Д. И. Менделеева: *свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов. Поэтому многие свойства атомов являются периодической функцией заряда ядра, или, что то же, порядкового номера.*

В 1899 г. английский физик Э. Резерфорд обнаружил, что излучение урана состоит из лучей двух видов. Один из них, который легко поглощается другими веществами, был назван им α -лучами. Впоследствии оказалось, что это частицы, являющиеся атомами гелия, не имеющими электронов и несущими двойной положительный заряд (современное обозначение: $\frac{4}{2}\alpha$, или $\frac{4}{2}\text{He}^{2+}$). Другой вид излучения легко проходил через слои других веществ и был назван β -лучами. Впоследствии оказалось, что это электроны ($^0_{-1}\beta$, $^0_{-1}e$).

Сразу же после открытия явления радиоактивности было обнаружено существование нескольких десятков элементов с разными атомными массами. Для размещения этих элементов не хватало оставшихся к тому времени свободными мест в периодической таблице. В то время не подвергалось никакому сомнению, что одно место в системе может занимать лишь один элемент, имеющий совершенно одинаковые атомы с равной массой и одинаковыми свойствами.

Непрерывно накапливались данные, что у некоторых из элементов, имеющих различные атомные массы и разный тип радиоактивного излучения, наблюдается полная тождественность химических свойств. Если такие элементы искусственно смешать, то потом их уже не удастся разделить. Наконец, в 1910 г. было высказано предположение, что в природе существуют разновидности химических элементов с различающимися атомными массами и сходными свойствами. Эти разновидности были названы, как вы уже знаете, изотопами, что в переводе с греческого означает «занимающие одно и то же место» (в таблице Менделеева). Этим названием как бы подчеркивалось, что открытие связано с периодическим законом. Причина существования изотопов была объяснена только четверть века спустя.

Благодаря периодической системе можно объяснить образование другого элемента или его изотопа при излучении α - или β -частиц. При α -излучении атомная масса исходного элемента уменьшается на четыре единицы, а в связи с уходом из ядра двух положительных зарядов образуется элемент, находящийся на два места левее. Например, радий, испуская α -частицу, превращается в радон:



При β -излучении атомная масса почти не изменяется, а уход одного отрицательного заряда равносителен приобретению одного положительного. Поэтому происходит смещение элемента на одно место вправо.

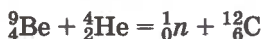
Открытие α -частиц имело большое значение для развития учения о строении вещества. В 1911 г. Э. Резерфорд обнаружил, что α -частицы при их прохождении через вещество рассеиваются. Причем иногда даже отбрасываются в обратном направлении. Объяснение этого явления могло быть только одно — в атоме находится тяжелый рассеивающийся центр — ядро. Заряд его тот же, что и у α -частицы, т. е. положительный.

В 1913 г. было установлено, что порядковый номер элемента равен заряду ядра атома и периодичность свойств зависит от атомного номера элемента, а не от его атомной массы.

При помощи α -частиц было впервые произведено искусственное расщепление ядра атома. В 1919 г. Э. Резерфорд, бомбардируя ядра атомов азота α -частицами (которые испускаются ядрами полония), обнаружил образование неизвестных ранее частиц, которые обладали очень высокой дальностью полета. Эти частицы оказались ядрами атома водорода и были названы протонами.



Интересно заметить, что совершенно аналогичные результаты получались при бомбардировании всех элементов с номерами от 3 (литий) до 12 (магний). В любом случае образовывался протон и новый элемент имел на единицу больший номер и на 3 единицы большую массу. Эти эксперименты показали, что в периодической системе элементы расположены в порядке усложнения структуры ядра. Кроме того, стало ясно, что в ядро входят протоны в количестве, равном номеру элемента. Но как объяснить, что атомные номера элементов меньше их атомных масс? Можно было предположить, что в ядро входят другие неизвестные частицы. Но какие? Ядро лития состоит из 3 протонов, но масса ядра равна 7. Резерфорд предположил, что в ядро входят частицы с массой протона, но незаряженные. Только через десять с лишним лет французские исследователи Ирен Жوليو-Кюри (дочь Марии Кюри) и ее муж Фредерик обнаружили, что бериллий, облученный α -частицами, испускает лучи с необычными свойствами. Они обладали огромной проникающей способностью — проходили через толстый слой свинца. Эти лучи не отклонялись в магнитном и электрическом полях. Их скорость была в 10 раз меньше скорости света. Следовательно, по своей природе они не могли быть электромагнитным излучением. В продуктах процесса был обнаружен углерод. Только благодаря периодической системе можно понять суть процесса:



Увеличение номера элемента на 2 единицы и массы на 3 единицы показывает, что излучение представляет собой поток незаряженных частиц с массой, равной единице. Так был открыт нейтрон.

Ядро атома состоит из протонов и нейтронов. Общее число протонов и нейтронов в ядре — это *массовое число* A , число протонов равно заряду ядра Z , число нейтронов N равно:

$$N = A - Z$$

Атомные массы элементов не целые числа, потому что в природе большинство элементов существуют в виде механической смеси изотопов, и атомные массы элементов, определяемые химическими способами, являются средними из атомных масс их изотопов.

В настоящее время известно около 2000 изотопов, из которых только 15% стабильные. Теоретический расчет показывает, что их может быть около 6000.

Устойчивость ядра зависит от соотношения его заряда и массы, т. е. в конечном счете от относительного числа протонов и нейтронов. Ядра атомов изотопов с избытком и с недостатком нейтронов

неустойчивы. Если массовое число изотопа превышает некоторый предел устойчивости, т. е. содержит избыток нейтронов, то происходит так называемый β -распад, один нейтрон при этом превращается в протон за счет испускания электрона. В результате заряд ядра и номер элемента увеличиваются на единицу. Например:



У ядер атомов с недостатком нейтронов возможно два пути превращения в более устойчивое состояние. Первый путь состоит в том, что ядро испускает позитрон (частицу со всеми свойствами электрона, но с положительным зарядом) и одновременно в ядре совершается превращение протона в нейтрон. Например:



Этот процесс также называется β -распадом. Второй путь превращения заключается в том, что ядро захватывает электрон из ближайшей электронной оболочки атома. Этот электрон и протон ядра, взаимодействуя, превращаются в нейтрон. Процесс носит название *K-захвата*. В обоих случаях при этом порядковый номер образовавшегося элемента будет на единицу ниже исходного.

Подобного типа предсказания возможны только при помощи периодического закона.

В принципе, регулируя соотношения чисел протонов и нейтронов в ядре, можно осуществлять все многочисленные переходы между элементами периодической системы.

Сопоставление числа протонов и нейтронов в ядрах атомов с содержанием их в земной коре

Содержание в земной коре, %	88	11	0,98	0,02
Число протонов	четное	нечетное	четное	нечетное
Число нейтронов	четное	четное	нечетное	нечетное
Примеры	${}^{16}_{8}\text{O}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$	${}^{27}_{13}\text{Al}$, ${}^{35}_{17}\text{Cl}$, ${}^{39}_{19}\text{K}$	${}^{65}_{30}\text{Zn}$, ${}^{195}_{78}\text{Pt}$	${}^{152}_{63}\text{Eu}$

показывает, что в земной коре наиболее распространены изотопы с четным зарядом ядра и четным массовым числом, т. е. содержащие четное число протонов и нейтронов. На втором месте находятся изотопы с нечетным зарядом ядра и нечетным массовым числом, т. е. содержащие нечетное число протонов и четное число нейтронов. На долю остальных атомов приходится 1%.

Большинство элементов имеет изотопы, распространенность которых различна. Калий имеет 3 изотопа: ${}^{39}_{19}\text{K}$, ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{41}_{19}\text{K}$. Соотношение в содержании этих изотопов следующее: 7820:1:580. Атом-

ная масса калия 39,102, так как распространенность самого легкого изотопа наибольшая. Поэтому атомная масса калия меньше, чем у аргона, но число протонов у калия, наоборот, больше и калий следует в периодической системе за аргоном. Подобным образом (как уже говорилось) объясняются другие аномалии системы.

Так как изотопы данного элемента имеют близкие атомные массы, то соотношение между атомной массой изотопа и его порядковым номером будет таким же, как и у элемента, состоящего из смеси изотопов. Поэтому оба способа выражения периодической зависимости — от порядкового номера (т. е. числа протонов в ядре) и от атомной массы (т. е. от суммы чисел протонов и нейтронов в ядре) приводят к одинаковым следствиям, за исключением элементов № 18, 27, 52, 90, 92, 101.

С распространенностью элементов в природе связан и другой важнейший вопрос теории атомного ядра — его устойчивость. Можно предположить, что большей распространенностью обладают те элементы, ядра которых более устойчивы. На рисунке 2 представлена распространенность элементов в Солнечной системе. Распространенность элемента часто выражают по отношению

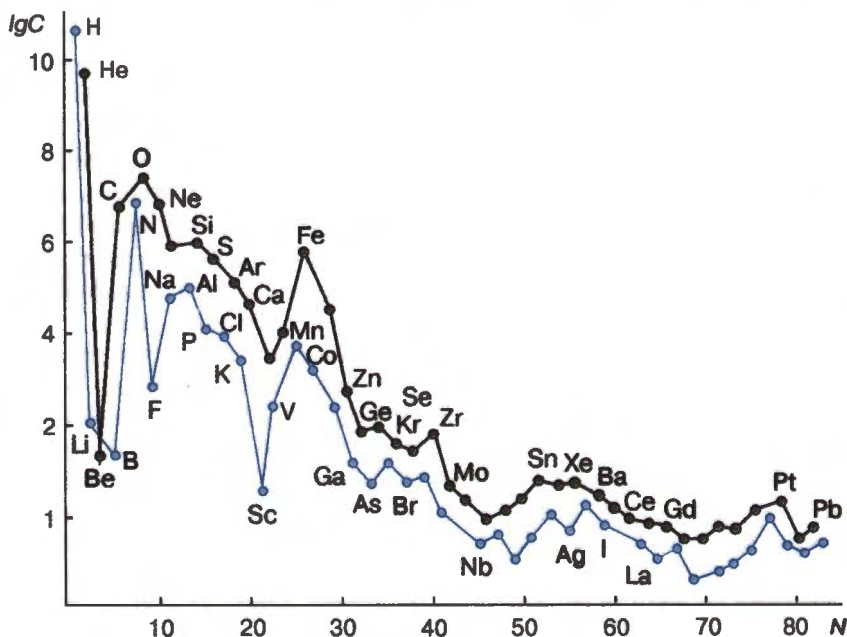


Рис. 2. Распространенность элементов в Солнечной системе (по отношению к 10^6 атомов кремния)

к 10^6 атомам кремния. Кремний выбран потому, что он относится к распространенным элементам, мало летуч и легко определяется при спектральном анализе.

На рисунке 2 верхняя черная линия соединяет распространенность четных элементов, нижняя синяя — нечетных. Совершенно очевидно, что распространенность элементов связана с их порядковыми номерами, т. е. с числом протонов в ядре атома. Рисунок показывает также, что с ростом атомного номера распространенность неравномерно убывает. Это может говорить о большей устойчивости легких ядер, в которых числа протонов и нейтронов равны или близки. По мере роста порядкового номера элемента распространенность падает и одновременно увеличивается число нейтронов относительно числа протонов. Из этого следует, что с ростом порядкового номера элемента силы отталкивания между протонами ядра возрастают и для сохранения устойчивости ядра часть протонов замещается нейтронами. Поэтому у элементов с большими атомными массами отношение атомной массы к порядковому номеру становится больше двух.

Явление устойчивости атомных ядер объясняется тем, что внутри ядра протоны и нейтроны занимают строго определенные, как говорят, *квантованные энергетические уровни*. Согласно принципу Паули на одном энергетическом уровне не может находиться две или больше одинаковых во всех отношениях элементарных частиц. Поэтому в ядре на каждом уровне может располагаться не более двух протонов и двух нейтронов, которые отличаются *пространственной ориентацией* или, как говорят, *спином*. Направление ориентации обозначается знаком плюс и минус. Две частицы на одном энергетическом уровне наиболее сильно связаны, когда их ориентации противоположны (спины имеют противоположные знаки). В этом случае суммарный спин двух частиц будет равен нулю.

Свыше 90% массы земной коры и метеоритов состоит из ядер $^{16}_8\text{O}$, $^{24}_{12}\text{Mg}$, $^{28}_{14}\text{Si}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$ и $^{56}_{26}\text{Fe}$. Все они имеют массовые числа, кратные 4. Это указывает на то, что протоны и нейтроны заполняют энергетические уровни парами и при четном числе протонов и нейтронов они спарены и ядро наиболее стабильно. Свойство частиц спариваться проявляется не только среди протонов и нейтронов в ядре, но и среди электронов в электронных оболочках атомов и молекул (об этом пойдет речь в следующей главе).

Подобный подход к обсуждению периодического закона показывает его связь не только с собственно химией элементов, но и с ядерной физикой и геологией.

Можно предложить еще один пример того, как периодический закон оказал влияние на развитие, казалось бы, далекой от него области — ядерной энергетики.

В 1939 г. было обнаружено явление, которое положило начало ядерной энергетике (и ядерного оружия одновременно) и которое могло быть объяснено только на основе периодической системы, представлений о протонно-нейтронном строении ядра и устойчивости ядер в зависимости от соотношения числа протонов и нейтронов. Смесь радия (источник α -частиц) с бериллием дает поток нейтронов благодаря реакции:

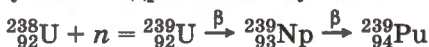


Если эту смесь использовать как источник нейтронов и расположить рядом с ураном (№ 92), то происходит усиление выхода частиц и образование изотопа бария (№ 56), который был открыт химическим путем. Вторым элементом мог быть только криптон (№ 36), который впоследствии также был идентифицирован.

Уран состоит из двух изотопов: в основном из ${}^{238}\text{U}$ и незначительного количества ${}^{235}\text{U}$. Ядра обоих изотопов поглощают нейтроны. Когда неустойчивое ядро (содержит нечетное число протонов и нейтронов) ${}^{235}\text{U}$ поглощает нейтрон, происходит его распад с выделением энергии и образованием нескольких нейтронов.

Если бы весь уран состоял только из изотопа ${}^{235}\text{U}$, то началась бы цепная реакция. Однако состав природного урана таков, что на одно ядро ${}^{235}\text{U}$ приходится около 140 ядер ${}^{238}\text{U}$. Этот уран ${}^{238}\text{U}$ поглощает нейтроны и не делится и тем самым препятствует началу цепной реакции. Если же выделить ${}^{235}\text{U}$ из смеси и накопить достаточное количество его, то на нем можно осуществить цепную реакцию.

Но что же происходит с ядрами ${}^{238}\text{U}$, поглотившими нейтроны? Только благодаря периодической таблице физики могли предсказать, как будет вести себя уран-238 при облучении его нейтронами. Добавление одного нейтрона к ядру ${}^{238}\text{U}$ делает его массу нечетной ${}^{239}\text{U}$ и ядро нестабильным. При испускании ядром электрона один нейтрон превращается в протон и номер нового элемента увеличивается на единицу. Ядро с 93 протонами — ядро атома нептуния — настолько неустойчиво, что не существует в природе. Это ядро испускает электрон, что приводит к превращению одного нейтрона в протон и увеличению атомного номера на единицу. В результате получается ядро атома плутония ${}^{239}\text{Pu}$:



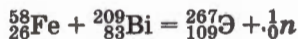
Если в это относительно стабильное ядро плутония внедрится нейтрон, то распад произойдет так же, как ^{235}U : испускаемые нейтроны войдут в другие ядра. Это приведет к их распаду и создаст новые нейтроны. Таким путем Н. Бор предсказал способ получения ядерного горючего из сравнительно легко добываемого в природе ^{238}U . Такое предсказание было сделано в 1939 г., когда еще не были построены ядерные реакторы и бомбы, а нептуний и плутоний были получены много позже.

Со времен Д. И. Менделеева и по 1940 г. периодическая таблица заканчивалась ураном (№ 92). Уран был открыт в 1781 г., и до Д. И. Менделеева его атомная масса принималась равной 120. Д. И. Менделеев предложил удвоить эту величину (современное значение 238,03). После открытия Беккерелем в 1896 г. явления радиоактивности уран вызвал огромный интерес химиков и физиков. Обнаруженная неустойчивость урана заставила сомневаться химиков и физиков в возможности продолжения естественного ряда элементов. Сам Д. И. Менделеев в таблицах систем элементов после урана ставил прочерки, возможно предполагая существование заурановых элементов, но не делал никаких попыток предсказать их свойства или определить их число.

Открытый в 1940 г. нептуний был первым искусственно полученным элементом, следующим за ураном (уран-238, захватывая нейтрон, превращается в уран-239, который далее превращается в нептуний-239). Большинство следующих за нептунием элементов синтезировалось последовательно один за другим, причем основой стратегий синтеза и исследования элементов был периодический закон.

Элемент № 101 получил название менделевия. Он был открыт облучением эйнштейния α -частицами. Было обнаружено всего лишь пять его атомов. Начиная с менделевия в химии возникло новое понятие — химия единичных атомов.

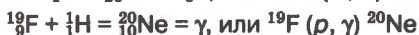
Все элементы, начиная с № 102, синтезированы взаимодействием тяжелых ядер. Например, элемент № 109 получен взаимодействием разогнанных до высоких энергий ионов железа на мишень из висмута:



Каждое новое открытие, связанное с периодическим законом, не только не уменьшило, а, наоборот, увеличило значение закона и способствовало более глубокому его пониманию. Химическая сторона периодического закона получила объяснение после установления электронной структуры атома. Об этом пойдет речь в следующей главе.



1. Выберите те элементы периодической системы, которые имеют наибольшее значение для жизненных процессов на Земле. Определите число протонов и нейтронов в их ядрах, сделайте выводы об устойчивости ядер и распространенности этих элементов в природе.
2. Предскажите качественно (больше, меньше) распространенность лантаноидов относительно друг друга в зависимости от их порядковых номеров.
3. Медь имеет два изотопа с массовыми числами 63 и 65, содержание которых составляет 73 и 27%. Рассчитайте атомную массу меди.
4. Интересующимся математикой предлагаем найти способ (способы) расчета атомной массы элемента, если в смеси содержится более двух изотопов.
5. Для тех, кто интересуется геологией, предлагаем объяснить, почему инертные элементы (благородные газы) VIIIa группы, хотя и имеют четные атомные номера, распространены на Земле гораздо меньше, чем соседние с ними по периодической системе элементы.
6. Будущим физикам-ядерщикам предлагаем объяснить, почему ядра ${}^4\text{He}$ очень стабильны, а ядра ${}^4\text{H}$ и ${}^4\text{Li}$ не существуют.
7. Ниже приведены примеры полной и сокращенной записи уравнений ядерных реакций:



Сформулируйте правила сокращенной записи уравнений ядерных реакций и напишите этим способом уравнение реакции:

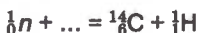


и в полной форме

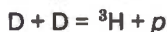


Подобные задания очень важны, так как вам нужно научиться давать формулировки правил или определений корректным научным языком и так, чтобы такая формулировка была универсальной (так называемый алгоритм).

8. Закончите уравнения реакций образования и распада ${}^{14}_6\text{C}$:



9. Термоядерные реакции в дейтериевой плазме идут с одинаковой вероятностью двумя путями:



Дайте возможные объяснения этого явления. Чем больше вами будет сделано предположений, тем выше будет оценка за выполнение этого задания.



10. Читая текст, вы, возможно, обратили внимание на два различных определения массового числа: 1) это сумма чисел протонов и нейтронов в ядре атома элемента; 2) округленная до ближайшего целого числа атомная масса элемента. Докажите равнозначимость или неравнозначимость этих определений. Попробуйте предложить свое более универсальное и научно более глубокое определение.

§ 3. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМА

Итак, вы узнали, что в периодической системе элементы располагаются в порядке роста числа протонов в ядре и соответственно величины положительного заряда ядра. Это отвечает порядковому номеру элемента в системе. Вы убедились, что, изучая соотношение между порядковым номером элемента и его атомной массой, можно прийти к первоначальным представлениям о составе атомного ядра.

В опытах Э. Резерфорда по рассеянию α -частиц было показано, что ядро — малая по размерам центральная часть атома несет в себе основную массу атома. На ядро оказывают воздействие только энергии, во много раз превышающие энергии химических процессов. Это говорит о том, что в химических процессах ядра остаются неизменными, а принимают участие в них другие составные части атома.

Возникают вопросы: почему свойства химических элементов зависят от атомной массы и от числа протонов в ядре? Почему иногда незначительное изменение атомной массы или же увеличение числа протонов в ядре только на один приводит к резкому изменению свойств? Почему фтор так сильно отличается от неона? (Ведь атомная масса изменяется немногим больше чем на единицу, а в ядре прибавляется всего один протон!)

В то же время железо и кобальт очень схожи по свойствам, но их атомные массы отличаются более чем на 3 единицы, или молибден и вольфрам также очень похожи по химическим свойствам, хотя их атомные массы отличаются на 88 единиц массы, а порядковые номера на 32 (т. е. в ядре атома вольфрама на 32 протона больше).

В 30-х годах XIX столетия М. Фарадей открыл и сформулировал законы электролиза, согласно которым на получение массы металла в количестве, равном атомной массе, деленной на его валентность, требуется всегда одно и то же количество электричества (при выходе 100%).

Одна из фундаментальных физических постоянных — постоянная Фарадея, или число Фарадея, равна произведению числа Авогадро на заряд электрона:

$$F = 96484,56 \text{ Кл/моль} = e^- \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$$

Из этого соотношения легко вычисляется заряд электрона. А зная, что такое кулон (Кл), очень просто рассчитать время выделения желаемого количества вещества при известной силе тока или количество вещества, которое выделится на электроде за данное время электролиза при заданной силе тока.

Именем Фарадея названа также единица электрической емкости конденсатора, при которой заряд в 1 Кл создает на обкладках конденсатора разность потенциалов в 1 В.

1 моль выделяющегося на электроде вещества требует всегда кратное некоторому постоянному числу количество электричества. Так, в случае электролиза расплавленного NaCl для получения 1 моль натрия требуется 96500 Кл, в случае CaCl_2 требуется $2 \cdot 96500$ Кл на 1 моль кальция, в случае AlCl_3 требуется $3 \cdot 96500$ Кл на моль алюминия. Таким образом, выделение 1 моль вещества связано с прохождением $n \cdot 96500$ Кл электричества, где n — некоторое целое число, чаще всего имеющее значения от 1 до 4, но никогда не превышающее 8.

Единица количества электричества — кулон, равная заряду, переносимому через проводник за 1 с при силе тока 1 А, т. е. $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot 1 \text{ с}$, названа в честь Шарля Кулона.

Чтобы перенести через проводник 1 моль электронов или, что то же самое, $6,022 \cdot 10^{23}$ электронов током силой, например, 1 А потребуются 96500 с. (Какое количество электронов переносится током в 1 А за 1 с? Какое количество электронов проходит через нить вашей осветительной лампочки за 1 с?)

Валентность связана с количеством образующегося при электролизе вещества. Причем если валентность (заряд иона) одного вещества, предположим, в 2 раза выше, чем другого, то и количество электричества, требующееся на получение того же количества вещества (в моль), будет в 2 раза больше и т. д. Если признать атомистическую природу вещества, то следует признать существование некоторой наименьшей порции электричества, входящей в атом и переносимой при электролизе. При этом атому присуще, по крайней мере, такое число этих порций электричества, которое равно валентности вещества. В 1891 г. эти минимальные порции электричества были названы электронами.

С точки зрения ионной теории каждый ион имеет некоторый заряд E и для выделения 1 моль вещества требуется $N_A E$ электричества (где $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро). Тогда

$$N_A E = n \cdot 96500, \text{ или } E = n \cdot \frac{96500}{N_A}$$

Считая $96500/N_A$ равным некоторому элементарному заряду e^- , получим

$$E = n e^-$$

Следовательно, ион имеет заряд, равный e^- или кратный ему. Возникает новая проблема: что такое e^- ? Элементарный заряд или нет? Какова его природа?

В начале нашего века Д. Д. Томсоном были поставлены опыты по выяснению природы и величины e^- . Суть опытов состояла в следующем. Мельчайшую заряженную металлическую пылинку помещали в электрическое поле между пластинами конденсатора. Чтобы пылинка висела в поле конденсатора, ее массу уравнивали прилагаемым напряжением. Затем, освещая пылинку, снимали с нее заряд — это наблюдали по ее подъему или падению. Чтобы остановить движение пылинки, подбирали новую величину напряжения. При этом оказалось, что изменение напряжения, необходимого для уравнивания пылинки, происходило всегда равными значениями, а иногда, в более редких случаях, было точно в 2, 3, 4 и более раз возросшим. Эти опыты показали, что заряд пылинки изменяется на некоторую строго определенную минимальную порцию электричества. Подобного типа эксперименты позволили вычислить величину этого минимального заряда. Она оказалась равной той, которая была получена по закону Фарадея.

Понятие «заряд электрона» определяется четко и однозначно, но понятие «размер электрона» не удастся сформулировать, так как электрон ведет себя одновременно как частица и как волна. Тем не менее величину $r \approx 10^{-13}$ см принято считать классическим радиусом электрона.

По известному значению заряда была определена масса частицы, несущей этот заряд. Принцип этих экспериментов заключался в следующем. Пучок отрицательно или положительно заряженных частиц, испускаемый различными веществами, например металлами, при высоких температурах или под действием рентгеновских и ультрафиолетовых лучей, а также испускаемый радиоактивными веществами, подвергался действию электрического и магнитного полей.

Это давало возможность определить отношение заряда частицы к ее массе, e/m .

Оказалось, что для пучка отрицательных частиц (β -излучение) e/m всегда одно и то же, независимо от того, какое вещество их испускает, и масса их в 1840 раз меньше массы атома (ядра) водорода. Это показывает, что отрицательно заряженная частица и есть носитель элементарного заряда — электрона.

Положительно заряженный пучок состоит из частиц самой разнообразной массы, но она всегда равна массе атома, молекулы или части молекулы. Заряд этих частиц изменяется кратно заряду электрона от 1 до 8 (а при сильных воздействиях на вещество и больше).

В связи с тем, что при действии на атомы рентгеновских, ультрафиолетовых, видимых или тепловых излучений образуются положительные частицы и свободные электроны, можно предполагать, что электроны составляют область атома, расположенную вне ядра, на сравнительно большом расстоянии от него. Чем выше энергия излучения (она возрастает от теплового к видимому и далее к ультрафиолетовому и рентгеновскому излучениям), тем больше положительный заряд образующейся частицы (иона) и тем больше отрывается электронов от атома. Это говорит о том, что отрыв каждого последующего электрона требует все больших затрат энергии. Действительно, при неизменяющемся положительном заряде ядра притяжение им электронов, остающихся после ионизации, тем сильнее, чем меньше остается в атоме (ионе) электронов.

Для атомов водорода заряд получающихся ионов всегда равен +1 (в единицах заряда электрона), и никакими способами его не удастся повысить, т. е. оторвать большее число электронов. При электролизе водного раствора кислоты для получения 22,4 л H_2 (при н. у.) затраты электричества составляют $2 \cdot 96500$ Кл, что свидетельствует об однозарядности иона водорода.

Облучением атомов гелия получают ион He^+ и He^{2+} (это те самые α -частицы, о которых шла речь выше). Чтобы получить ионы гелия для образования молекул, требуются очень высокие энергии, которые не достигаются в химических процессах.

У лития за счет энергии химических процессов легко получают ионы Li^+ . Существование таких ионов подтверждается электролизом расплавленных солей лития. При высоких энергиях облучения заряд ионов лития может стать равным +2 и +3. Такие ионы могут существовать только в газовом состоянии и при высоком разряжении, препятствующем их соединению с электронами.

Атомы бериллия дают в химических процессах частицы Be^+ (неустойчивые) и Be^{2+} . При действии высоких энергий образуются ионы с зарядами +3 и +4. Аналогичные результаты получают с бором, углеродом и азотом.

Атомы кислорода в химических процессах не образуют положительно заряженных ионов (кроме соединений с фтором). Но под действием излучений высоких энергий получают частицы с зарядами от +1 до +6, а при еще больших энергиях +7 и +8. То же самое имеет место и в случае фтора — образуются ионы с зарядами от +1 до +7 и далее +8 и +9. Атомы неона с очень высокими затратами энергии дают частицы с зарядами от +1 до +10. Причем для отрыва девятого и десятого электронов требуются особенно высокие энергии. Точно так же можно проанализировать и свойства следующих элементов. Опытные данные по образованию ионов элементов приводят к выводам:

1. Заряды частиц всегда кратны некоторому минимальному отрицательному заряду — заряду электрона, который был определен независимыми способами — методом электролиза и непосредственным измерением как заряда иона, так и заряда электрона.

2. Максимальный положительный заряд иона, или максимальное число отрываемых от атома электронов, равен номеру элемента в периодической системе, т. е. числу протонов в ядре атома элемента.

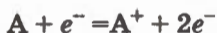
3. Энергии отрыва последующего электрона изменяются не монотонно, а скачками, причем эти скачки наблюдаются при некотором определенном числе отрываемых электронов.

Для качественной характеристики энергии отрыва электрона из электронной оболочки частицы пользуются *энергией ионизации*. Та минимальная энергия, которая требуется для отрыва одного электрона от атома (или другой частицы — иона, молекулы), называется *энергией ионизации*. Часто пользуются менее общей характеристикой — *потенциалом ионизации*. Иногда потенциал ионизации определяют как наименьшее напряжение электрического поля, при котором начинают образовываться положительно заряженные ионы и электроны. Уравнение процесса может быть записано так:



Имеется и другое определение потенциала ионизации частицы (молекулы, атома, иона) — минимальная разность потенциалов, которую должен пройти электрон в электрическом поле, чтобы

приобрести энергию, достаточную для ионизации частицы. Это определение можно выразить уравнением:



Задание. Докажите, что все приведенные определения тождественны, но выделите среди них наиболее точное.

Потенциалы ионизации выражают в эВ/атом, тогда $1 \text{ эВ/атом} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/атом}$. Умножим на число Авогадро и получим значение $96,48 \text{ кДж/моль}$ частиц. Если потенциал ионизации выражен в вольтах (В), то достаточно его значение умножить на это число, чтобы получить выражение в кДж/моль. Например, потенциал ионизации атома водорода равен $13,595 \text{ В}$ или $13,595 \cdot 96,48 = 1312 \text{ кДж/моль}$. Это и есть энергия ионизации водорода.

Энергия ионизации — количественная мера связи электрона с ядром и важнейшая характеристика реакционной способности атома, а в ряде случаев молекул, в состав которых входит данный элемент.

Для многоэлектронных атомов определены последовательные энергии ионизации, отвечающие отрыву первого, второго, третьего и т. д. электронов (I_1, I_2, I_3 и т. д.).

На рисунке 3 показано, как изменяются значения первых энергий ионизации элементов, стоящих в начале периодической таблицы, в

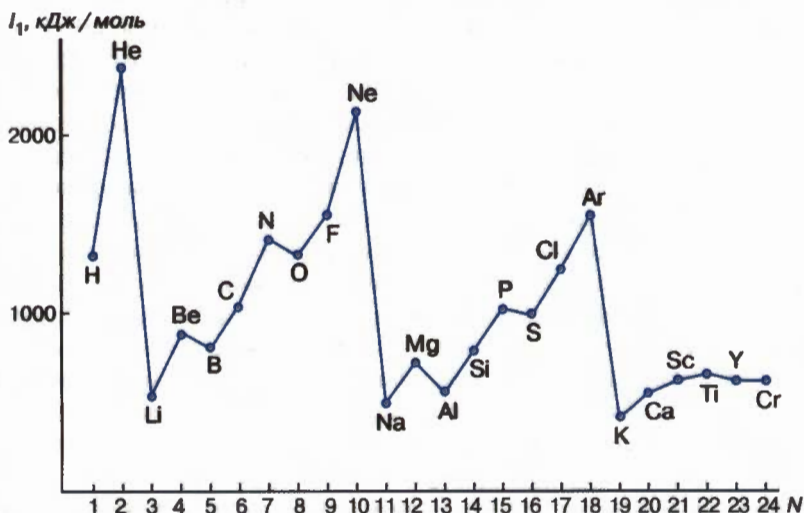


Рис. 3. Первые значения энергии ионизации элементов начала периодической таблицы

зависимости от их номера, т. е. от общего числа электронов. В изображенной зависимости отчетливо проявляется периодичность: к концу периода значения энергии ионизации повышаются, достигая максимальных значений у инертных газов — гелия, неона, аргона и т. д. И затем резко падают. Минимальные значения энергий ионизации имеют элементы I группы — литий, натрий, калий и т. д. В одной и той же подгруппе значения энергий ионизации уменьшаются: от лития к натрию и калию и т. д. или от натрия к аргону и т. д.

В чем же заключается причина этого явления? Почему при переходе по периоду от лития к неону или от натрия к аргону энергии ионизации возрастают (хотя и не монотонно)? Это означает, что в этом направлении связь электрона с ядром становится прочнее. Если бы каждый новый электрон следующего атома располагался на все возрастающем расстоянии от ядра, то вид зависимости был бы совершенно иной. Не было бы максимумов, и кривая, возможно, была бы близка к прямой, проходящей горизонтально. В этом случае значения энергии ионизации не отличались бы сильно друг от друга.

Задание. На рисунке 3 соедините линией значения энергий ионизации Li, Na и K. Какую кривую вы получите?

У лития, натрия и калия имеется по одному электрону, участвующему в химических процессах. Эти элементы одновалентны, что доказывается экспериментально электролизом расплавов солей. В ряду Li—Na—K этот единственный валентный электрон располагается в атоме на все больших расстояниях от ядра. Причем на таких расстояниях, где сила его притяжения к ядру несколько ослабевает.

Что же происходит при добавлении второго электрона к атомам лития, натрия и калия? Почему значения энергии ионизации атомов бериллия, магния и кальция выше?

Это означает, что второй электрон располагается примерно на том же самом расстоянии от ядра, что и первый электрон. В ядре появляется дополнительный протон. Заряд ядра возрос на единицу. Притяжение ядром электрона стало сильнее, и энергия ионизации возросла. Можно предположить, что новые электроны у каждого последующего элемента во 2-м периоде от лития до натрия располагаются на примерно равных расстояниях от ядра. То же самое происходит и в 3-м периоде от натрия к аргону.

О расстояниях электрон — ядро можно говорить только условно. В поле ядра электрон ведет себя не только как частица, а од-

новременно и как частица, и как волна. При этом его положение в атоме строго не определяется, а имеется в виду вероятность нахождения в том или ином месте в поле атомного ядра. Когда говорят об электронных оболочках, то имеют в виду не привычные нам сферические или иные поверхности, а некоторые пространственные фигуры (так называемые *орбитали*), в области которых имеется максимальная вероятность нахождения электрона.

Сейчас нас интересует не форма электронных оболочек, а их энергетическое состояние. В этом случае в понятие «оболочка» вкладывается смысл *электронного энергетического уровня*. Говорят, что от лития к неону электроны заполняют не наружную электронную оболочку, а наружный, внешний энергетический уровень. Эти энергетические уровни, как и электронные оболочки, отсчитываются начиная от ядра.

У атома водорода один электрон, и он находится на первом энергетическом уровне. Второй электрон атома гелия помещается на том же энергетическом уровне. Следующий, третий электрон, очевидно, не помещается на том же, первом уровне, а находится на втором — ведь энергия ионизации лития уменьшается скачком.

От лития до неона происходит заполнение второго электронного уровня. Далее от натрия к аргону электроны заполняют третий энергетический уровень. Вы видите, что номер периода в периодической системе совпадает с номером заполняемого электронного уровня и равен общему числу электронных уровней. Например, кислород находится во 2-м периоде — у него два электронных уровня, а наружные, валентные электроны располагаются на внешнем, втором уровне. Сера — элемент 3-го периода. Следовательно, у серы три электронных уровня и наружные электроны располагаются на третьем уровне.

Представление об энергетических электронных уровнях подтверждается характером изменения последовательных энергий ионизации. На рисунке 4 показаны энергии ионизации при последовательном отрыве электронов от атомов кислорода и серы. При отрыве от атома кислорода первых шести электронов энергия ионизации монотонно возрастает. Но на отрыв седьмого и восьмого электронов требуются значительно большие затраты энергии. Можно заключить, что первые шесть электронов атома кислорода находятся на одном, наружном электронном уровне, а последние два — на первом, самом близком к ядру уровне.

На отрыв седьмого электрона от атома серы требуются значительно большие затраты энергии, чем на отрыв первых шести (на

графике приведены энергии ионизации только десяти электронов, а всего у атома серы 16 электронов).

Отрыв второго электрона у атома лития, третьего у атома бериллия, четвертого у атома бора и т. д. подтверждает на примере элементов 2-го периода сделанный нами вывод: в первую очередь удаляются из атома электроны с наружного уровня (самостоятельно проверьте это утверждение).

Теперь подсчитаем числа электронов на внешнем уровне. В 1-м периоде у водорода — 1, у гелия — 2. Электроны этих атомов элементов располагаются на единственном, ближайшем к ядру энергетическом уровне. Во 2-м периоде на втором, наружном энергетическом уровне находятся: у лития — 1, у бериллия — 2, у бора — 3 электрона и т. д.

Число электронов на наружном уровне совпадает с номером группы, в которой расположен элемент. (Только для элементов главных подгрупп!)

Чрезвычайно важно то, что последовательность элементов в периоде, построенная в порядке увеличения заряда ядра атома, характеризуется увеличением числа электронов на наружном электронном уровне и одновременно изменением валентного состояния элемента. Таким образом, состав соединений обусловлен числом электронов на электронных уровнях атомов вещества.

Теперь нетрудно подсчитать число электронов, которое может быть размещено на первом и втором уровнях. Очевидно, на первом уровне — 2, на втором — 8. Эти числа совпадают с числом элементов в 1-м и 2-м периодах. В 3-м периоде — также 8 элементов. Ниже увидим, что третий уровень вмещает большее число электронов.

Казалось бы, валентность атома должна отвечать числу электронов на внешнем энергетическом уровне. Это действительно так у водорода, лития, бериллия, бора, углерода (рис. 5). При переходе ко

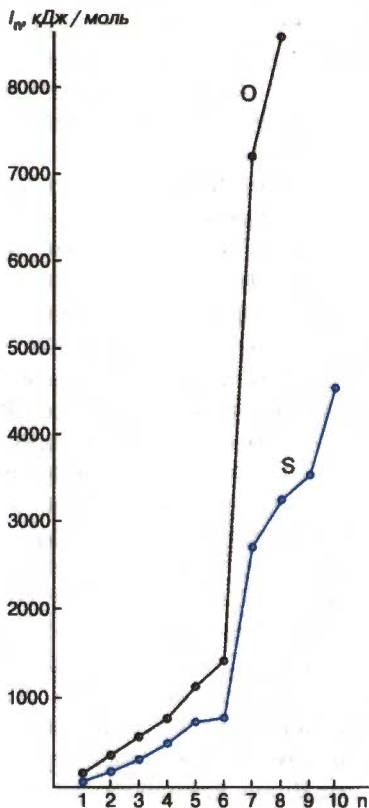


Рис. 4. Энергия ионизации последовательного отрыва электронов от атомов кислорода и серы

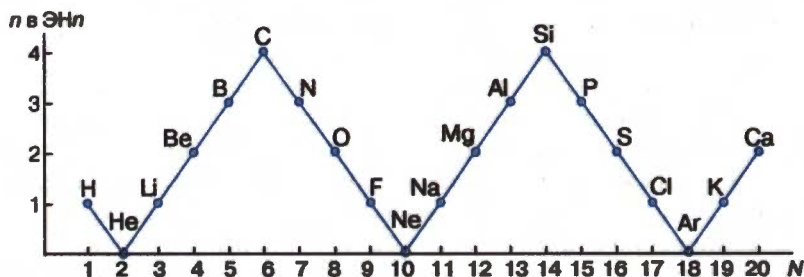


Рис. 5. Состав соединений с водородом элементов начала периодической системы

2-му периоду состав соединений с водородом изменяется так: LiH , BeH_2 , BH_3 , CH_4 . Но далее число атомов водорода в молекулах уменьшается: NH_3 , H_2O , HF . Точно такое же поведение соединений с водородом наблюдается и в 3-м периоде. Почему валентности у элементов второй половины не только не возрастают и не приближаются к восьми, к числу электронов на уровне, но даже понижаются?

Еще более сложные изменения валентностей элементов в соединениях с кислородом (рис. 6). В 1-м и 2-м периодах картина изменений валентного состояния в соединениях с водородом и кислородом одинакова (за исключением того, что с водородом углерод образует только CH_4 , а с кислородом CO и CO_2). В 3-м периоде у фосфора, серы и хлора максимальные валентности повышаются до 5, 6 и 7 и возможны более низкие валентности (на рис. 6 они отмечены точками). Почему фтор образует с кислородом одно устойчивое соединение OF_2 , а хлор четыре: Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 ? Почему оксиды серы имеют состав SO_2 и SO_3 , а кислород, находящийся с серой в одной группе, двухвалентен?

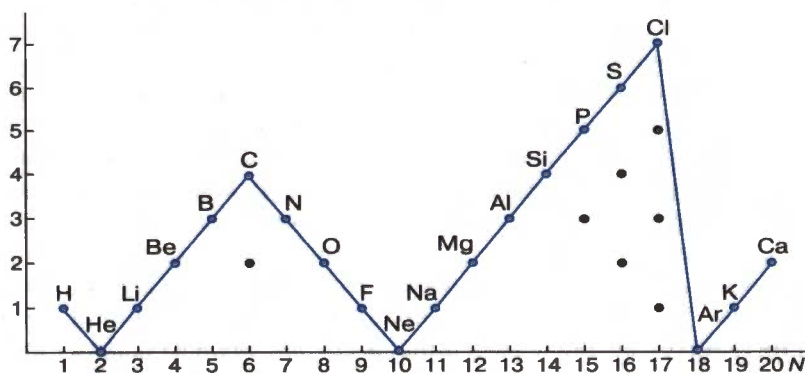


Рис. 6. Валентности элементов 1—3 периодов в соединениях с кислородом

Объяснить эти факты можно таким образом — электроны не просто заполняют энергетические уровни, а взаимодействуют между собой и это взаимодействие изменяет их энергетическое состояние. Попробуем объяснить характер этого взаимодействия, пользуясь периодической системой, магнитными свойствами атомов элементов, их энергией ионизации и, конечно, составом образуемых ими соединений.

Атомы, молекулы и образуемые ими газообразные, жидкие и кристаллические вещества могут быть по своим магнитным свойствам разделены на два класса — *диамагнитные* и *парамагнитные* (ферромагнитные — небольшое число кристаллических металлов типа железа). Диамагнитные вещества выталкиваются из магнитного поля, парамагнитные вещества, наоборот, втягиваются в магнитное поле.

Диамагнитные вещества в обычном состоянии не обладают магнитными свойствами, но внешнее магнитное поле индуцирует в атомах и молекулах электрические токи, и вещества становятся магнитными. Индуцированные токи направлены противоположно направлению тока, создающего магнитное поле. Поэтому диамагнитные вещества из магнитного поля выталкиваются.

Парамагнитные вещества обладают магнитными свойствами, находясь вне магнитного поля, но элементарные магнитики при этом ориентированы беспорядочно. Во внешнем магнитном поле они ориентируются преимущественно по направлению тока, создающего поле, и поэтому втягиваются в поле.

Магнитные свойства атомов и ионов могут быть вызваны движением электронов в электронной оболочке атомов, собственным магнитным моментом электрона и магнитным моментом ядер. Магнитные моменты ядер почти в 1000 раз ниже магнитных моментов электронов. Для объяснения строения атома и его валентностей особое значение имеют собственные магнитные моменты электронов изолированных атомов.

Собственный момент количества движения электрона порождает его *собственный магнитный момент*, называемый *спиновым*. Спиновый магнитный момент, или просто спин, не связан с перемещением электрона (или другой частицы) как целого и относится только к поведению электрона в атоме. Иногда для наглядности прибегают к крайне грубой аналогии — рассматривают электрон в виде шара, вращающегося вокруг своей оси. Спин электрона — некоторая, всегда положительная величина. Сейчас нас интересует не значение спина, а его направление. Для выражения направления спина пользуются так называемым *спиновым*

вым (квантовым) числом, которому приписывают положительный или отрицательный знак и величину $\frac{1}{2}$ (единиц спина). Спиновое число электрона описывает его собственный магнитный момент относительно другого электрона и равно $\pm \frac{1}{2}$.

Направление спина электрона изображают стрелкой, направленной вверх или вниз. В классической физике, физике больших тел, никакие два тела не могут занимать одно и то же пространство. Но в квантовой физике, физике микромира, или элементарных частиц, в одном и том же месте пространства, или, как говорят, *на одной электронной орбитали, могут находиться два электрона, но их спины по направлению должны быть противоположны: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, или $\uparrow$ и $\downarrow$.*

Когда на одной орбитали находятся два электрона со спинами $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, то говорят, что их *спины спарены* или, проще, что *электроны спарены*. При этом магнитное поле каждого электрона в электронной орбитали будет скомпенсировано и суммарный спиновый магнитный момент спаренных электронов равен нулю ($-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$). Спаренные электроны обозначают двумя противоположно направленными стрелками. Эффект спаривания присущ всем частицам с полуцелыми спиновыми числами — электрону, протону и нейтрону (о спаривании частиц ядра говорилось в предыдущей главе).

В атомах диамагнитных веществ собственные магнитные моменты взаимно компенсируются, и атом в целом не обладает магнитными свойствами. В атомах парамагнитных веществ полной компенсации не происходит. Диамагнетизм и парамагнетизм атомов указывают на их электронное строение. Если изолированные атомы не обладают магнитными свойствами, т. е. они диамагнитны, то это означает, что все собственные магнитные моменты электронов взаимно скомпенсированы. Это может быть только в том случае, если у половины электронов их собственные магнитные моменты имеют одно направление, а у другой половины — противоположное направление, что свидетельствует о том, что все электроны спарены.

У парамагнитных атомов имеется некоторое число электронов, собственные магнитные моменты которых не скомпенсированы магнитными моментами других электронов. По величине парамагнетизма атома можно судить о числе таких электронов с нескомпенсированными магнитными моментами. Эти электроны называют неспаренными.

На рисунке 7 показано, как изменяется число неспаренных электронов в изолированных, невозбужденных, т. е. не имеющих

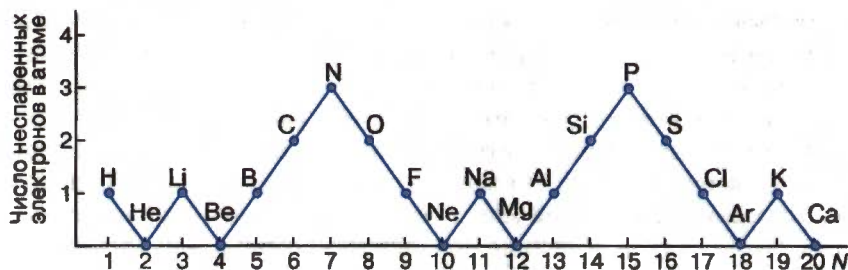


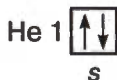
Рис. 7. Число неспаренных электронов в изолированных и невозбужденных атомах элементов начала периодической таблицы

избытка энергии, атомах элементов первых трех периодов периодической таблицы. Ярко выражена периодичность в изменении магнитных свойств атомов. Не имеют неспаренных электронов, т. е. диамагнитны, атомы гелия, неона, аргона. Это все атомы элементов, заканчивающих периоды. Диамагнитны атомы бериллия, магния, кальция, которые расположены во IIa группе. Следовательно, у атомов одной и той же группы число неспаренных электронов одинаково и одинакова величина парамагнетизма.

У атома водорода (изолированного и невозбужденного) имеется один электрон, который находится на первом энергетическом уровне. Электрон не спарен, и атомарный водород парамагнитен. Для наглядности изобразим этот электрон стрелкой, направленной вверх (или вниз, в зависимости от ориентации других электронов) и помещенной в квадрат, перед которым записывается символ элемента:



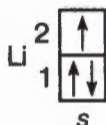
У атома гелия — 2 электрона. Гелий — диамагнитный газ, что говорит о спаривании электронов. Это изображается так:



Направленные в противоположные стороны стрелки означают, что магнитные числа электронов противоположны по знаку и магнитные моменты их взаимно скомпенсированы.

Спаривание двух электронов приводит к их взаимодействию и усилению связи с ядром — энергия ионизации гелия выше водорода и самая высокая среди остальных элементов (рис. 3). Для то-

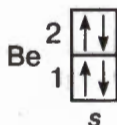
го чтобы система ядро — электроны обладала наименьшей энергией и наибольшей устойчивостью, электроны должны занимать самые низкие энергетические уровни. Это и есть невозбужденный атом, или атом в *основном состоянии*. В этом случае связь электронов с ядром будет наиболее прочной. Следующий электрон лития, как видно из его энергии ионизации (рис. 3), находится на другом, более высоком энергетическом уровне:



Цифры слева указывают на номер энергетического уровня.

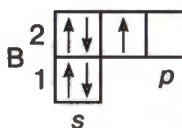
Одна электронная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, при этом обязательно с противоположными ($+1/2$ и $-1/2$) спиновыми числами (Принцип Паули). Он имеет отношение ко всем электронам атома (и молекулы). Согласно этому принципу в атоме не должно быть двух и более электронов, во всех отношениях похожих друг на друга. Если в атоме имеется хотя бы два электрона с совершенно одинаковыми энергетическими и пространственными характеристиками, то они должны отличаться знаком спинового числа.

Атом бериллия диамагнитен. Следовательно, оба электрона второго энергетического уровня спарены:



Сравните энергии ионизации атомов бериллия и бора (рис. 5). Энергия ионизации бора ниже, чем бериллия. На основании этого можно заключить, что электроны бора помещаются на том же, втором энергетическом уровне, но на некотором его подуровне, расположенном несколько выше. Второй энергетический уровень разделяется на два *подуровня*, которые обозначаются схематически символами *s* и *p*. Электроны, находящиеся на них, называют *s*- и *p*-электронами (эс- и пэ-электроны).

У атомов водорода и гелия первый энергетический уровень не расщепляется на подуровни и все электроны — это *s*-электроны. Символ подуровня записывается обычно внизу схемы распределения электронов. Диаграмма распределения электронов по энергетическим уровням атома бора имеет следующий вид:

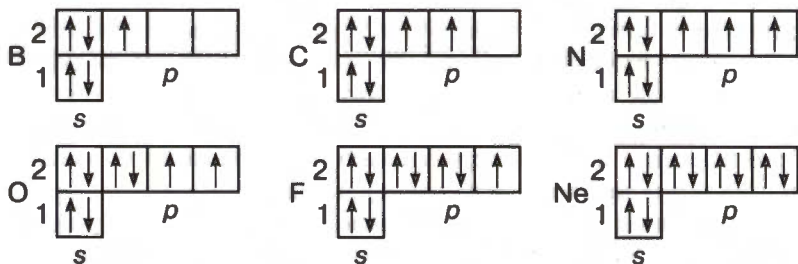


На этой и других диаграммах распределения электронов подуровни $2s$ и $2p$ расположены рядом, однако подуровень $2p$ должен находиться несколько выше подуровня $2s$. Диаграммы распределения электронов по уровням и подуровням в этом учебнике даются упрощенно (тем более что они нам нужны только для определения числа неспаренных электронов в атоме).

Эта схема не закончена — мы еще не знаем, сколько квадратов, ячеек, или, как говорят, электронных орбиталей, должно быть на p -подуровне. От лития до неона во 2-м периоде находится 8 элементов. Следовательно, на втором энергетическом уровне всего будет 8 электронов. Два из них находятся на s -подуровне. Поэтому p -подуровень вмещает 6 электронов. Так как каждая электронная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, p -подуровень состоит из трех орбиталей.

В соответствии с величиной парамагнетизма атомов бора, углерода и азота (рис. 7) делаем вывод, что число неспаренных электронов в ряду этих элементов возрастает. Но у кислорода это число падает на единицу по сравнению с азотом, хотя появляется новый электрон. Следовательно, как только на p -подуровне становится больше трех электронов, они начинают спариваться. Этот процесс заканчивается у неона — диамагнитного вещества, атомы которого не имеют неспаренных электронов.

Следовательно, p -подуровень действительно состоит из трех электронных орбиталей. Электронные структуры атомов от бора до неона изображены ниже:



Каждый энергетический подуровень заполняется сначала электронами с одинаковыми знаками спинового числа, т. е. неспаренными электронами. После заполнения всех орбиталей одного подуров-

ня неспаренными электронами последующие, входящие на подуровень электроны должны иметь противоположное направление спинового числа и спариваться с уже имеющимися, это — *правило Гунда*. И принцип Паули, и правило Гунда доказываются структурой периодической системы и ходом изменения энергий ионизации.

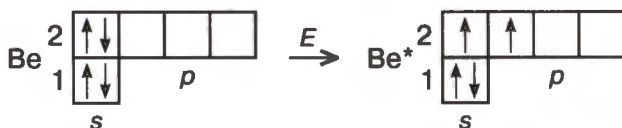
Для запоминания правила Гунда представьте себе картину заполнения автобуса или столовой людьми — сначала парные сиденья автобуса занимают одиночными пассажирами, потом происходит «спаривание». Точно так же в столовой вы всегда ищете свободный столик, а если не находите, подсаживаетесь к кому-либо.

Вы, возможно, обратили внимание, что энергия ионизации кислорода несколько ниже, чем азота (рис. 3). Объясняется это общим правилом, что электронные системы имеют повышенную энергетическую устойчивость, когда электронные подуровни или не заполнены, или заполнены неспаренными электронами наполовину, или заполнены полностью спаренными электронами.

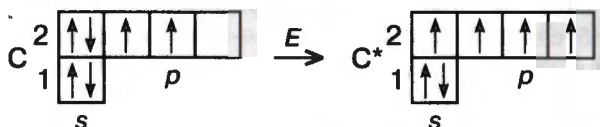
У бора один неспаренный электрон на $2p$ -подуровне. Отрыв этого электрона происходит легче, чем у бериллия, так как после этого $2p$ -подуровень становится пустым. Отрыв одного электрона от атома кислорода совершается легче, чем от атома азота, потому что при этом образуется наполовину заполненный p -подуровень. Точно таков же ход изменения энергий ионизации в 3-м периоде от натрия до аргона (рис. 3).

Изучение электронных структур атомов показывает, что очень часто значения валентного состояния совпадают с числом неспаренных электронов у нейтрального атома. Водород имеет один электрон. Поэтому водород всегда одновалентен. У гелия два спаренных электрона. Гелий не образует химических соединений, он нуль-валентен. Литий, имея один неспаренный электрон, всегда одновалентен. Фтор имеет один неспаренный электрон, и он всегда одновалентен.

Однако у изолированного атома бериллия в невозбужденном состоянии два $2s$ -электрона спарены. Тем не менее бериллий двухвалентный элемент. Это объясняется тем, что при незначительном повышении энергии атома происходит распаривание электронов и один электрон с $2s$ -подуровня переходит на $2p$ -подуровень. При этом образуется возбужденный атом бериллия с двумя неспаренными электронами:



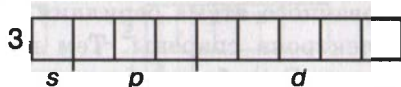
Атом углерода в невозбужденном состоянии имеет два электрона. В ряде соединений углерод действительно двухвалентен. При энергетическом возбуждении атома один $2s$ -электрон переходит на $2p$ -подуровень, и благодаря четырем неспаренным электронам углерод четырехвалентен:



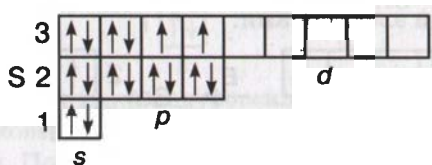
Таким образом, максимальные валентные состояния элементов численно равны числу неспаренных электронов у невозбужденных и возбужденных атомов элементов (рис. 6). Условно принятое пятивалентное состояние азота объясняется другими причинами (возможностью образования связи по донорно-акцепторному механизму с отдачей пары $2s$ -электронов).

Перейдем к изучению элементов 3-го периода. Сопоставьте значения энергий ионизации (рис. 3) и магнитных свойств по числу неспаренных электронов (рис. 7), и вы увидите, что элементы 3-го периода во многих отношениях похожи на элементы 2-го периода. Отличие состоит в том, что у фосфора, серы и хлора обнаруживается по несколько валентностей и максимальные значения равны соответственно 5, 6 и 7 (см. рис. 6). У этих элементов 3-го периода максимальная валентность численно равна номеру группы. Как же это объяснить?

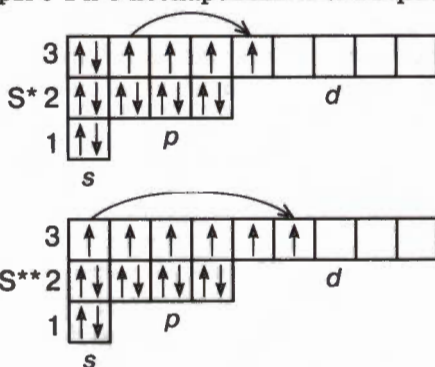
Объяснение состоит в том, что третий энергетический электронный уровень, повторяя строение второго, имеет дополнительно еще один подуровень, вмещающий 10 электронов и состоящий из 5 орбиталей. Этот подуровень обозначается символом d . Таким образом, третий уровень имеет следующую структуру:



Электронная структура невозбужденного атома серы характеризуется двумя неспаренными электронами:



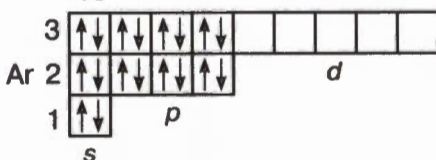
В этом состоянии сера двухвалентна. При возбуждении электроны распариваются и переходят на d -подуровень. При этом возникают структуры с 4 и 6 неспаренными электронами:



Действительно, в своих соединениях сера, в отличие от кислорода, не только двухвалентна, но и четырех- и шестивалентна.

Электронные структуры атомов вместо графического изображения часто записывают в виде формул. Например, электронная структура атома серы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. В этой формуле последовательно перечисляются электронные уровни и подуровни, начиная с низких. Цифра перед символом подуровня означает номер энергетического уровня, индекс справа сверху над символом подуровня означает число электронов. Иногда внутренние полностью заполненные электронные уровни не указывают.

Точно так же объясняется отличие хлора от фтора. Фтор одновалентен, но хлор, кроме того, трех-, пяти- и семивалентен. С точки зрения этой модели строения электронных оболочек атомов неон только нуль-валентен (нет d -подуровня для размещения распариваемых электронов). Но аргон, имея пустой d -подуровень, мог бы проявлять различные четные валентности и максимальную валентность 8, равную номеру группы. Однако этого не происходит. Заполненный полностью спаренными электронами $3p$ -подуровень настолько устойчив, что энергии химического взаимодействия недостаточно для возбуждения электронов и перевода их на пустой d -подуровень:



На рисунке 8 показано изменение числа неспаренных электронов в невозбужденных и возбужденных атомах элементов первых трех периодов. Сравните нарисованную ломаную кривую с кривой на рисунке 6, где даны возможные валентности тех же элементов. Кривые абсолютно точно повторяют друг друга! Взаимосвязь периодической системы со строением атома очевидна!

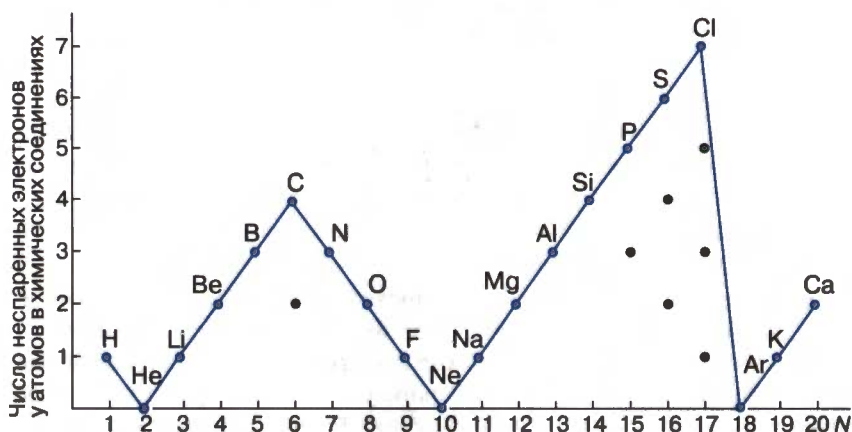


Рис. 8. Число неспаренных электронов в изолированных и невозбужденных атомах элементов начала периодической таблицы

У элементов первых трех периодов химические свойства обусловлены только наружными электронами. Элементы, у которых энергетический уровень начинает заполняться электронами, имеют невысокие энергии ионизации и легко теряют эти электроны. Такие элементы относятся к *восстановителям*. Наоборот, те элементы, у которых уровень близок к завершению, имеют более высокие энергии ионизации и склонны к приему электронов для заполнения уровня. Эти элементы проявляют *окислительные свойства*.

Химические процессы происходят при столкновении атомов. При этом сближаются и взаимодействуют электроны наружных уровней. Поэтому химические свойства веществ, в том числе окислительно-восстановительные, определяются строением наружных электронных оболочек. Любой элемент, за исключением гелия, неона и фтора, может быть восстановителем. Точно так же окислителем может быть любой элемент за исключением гелия и неона, но наиболее ярко выражены окислительные свойства у фтора, хлора и кислорода.

Теперь сделаем следующий расчет. На первом электронном уровне может находиться 2 электрона, на втором — 8 электронов. Отсюда следует, что число электронов N на уровне связано с номе-

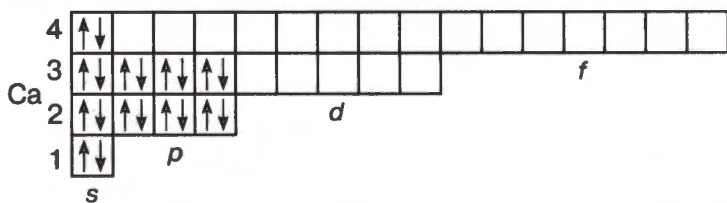
ром уровня n формулой $N = 2n^2$. Эта формула интересна в связи с моделью атома по Н. Бору. Бор предполагал, что электроны в атоме расположены по сферам. Представим, что радиусы этих сфер возрастают кратно целым числам. Тогда площадь поверхности сфер будет возрастать пропорционально квадрату радиуса, т. е. в отношении $1^2:2^2:3^2:4^2 = 1:4:9:16$. Можно предположить, что именно так же будет возрастать число электронов на сферах-оболочках. Однако в соответствии с полученной формулой отношения $2:8:18:32$, т. е. число электронов оказывается в 2 раза большим. Причина удвоения заключается в действии принципа Паули!

Рассчитаем число электронов на третьем энергетическом уровне: $2 \cdot 3^2 = 18$ электронов. Из этих 18 электронов 2 находятся на s -подуровне, 6 на p -подуровне и 10 остается на d -подуровне, который состоит из пяти орбиталей.

Энергия ионизации калия резко понижается после аргона (рис. 3). Следовательно, новый электрон входит на новый, четвертый энергетический уровень. Подсчитаем его емкость: $2 \cdot 4^2 = 32$ электрона. Из них 2 электрона на s -подуровне, 6 на p -подуровне, 10 на d -подуровне. Оставшиеся $32 - (2 + 6 + 10) = 14$ электронов должны быть размещены на новом подуровне, обозначаемом символом f . Этот подуровень состоит из семи орбиталей. Структура четвертого электронного уровня такова:



Новый по сравнению с аргоном электрон калия вступает на $4s$ -подуровень. Следующий электрон кальция входит на тот же подуровень. Электронная структура атома кальция:



Обратимся снова к значениям первых энергий ионизации атомов 4-го периода (рис. 9, являющийся продолжением рис. 3). Вместо ожидаемого значительного повышения энергии ионизации к концу периода наблюдается небольшое повышение энергий ионизации до меди. Затем происходит скачок к цинку и падение у галлия. Далее ход изменения энергий ионизации элементов до криптона повторя-

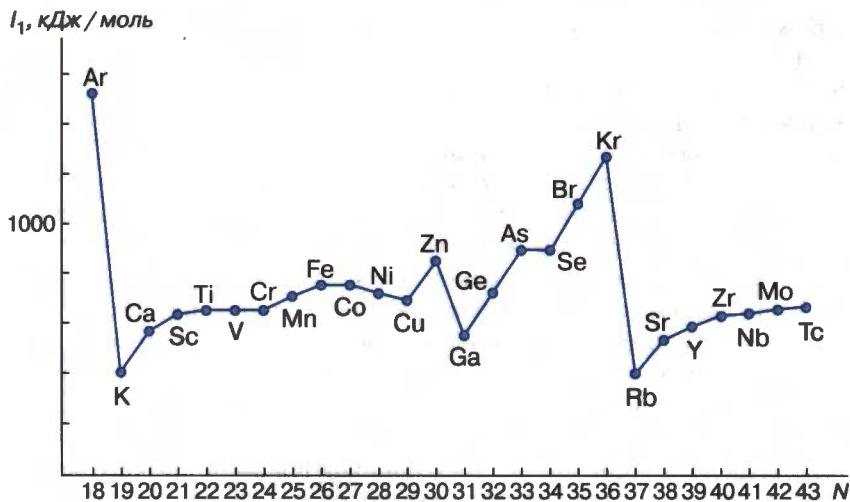
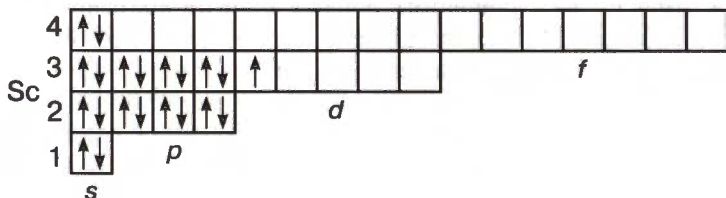


Рис. 9. Первые энергии ионизации атомов элементов 4-го и 5-го периодов (продолжение рис. 3)

ет 2-й и 3-й периоды. Как это объяснить? Почему у скандия энергия ионизации выше, чем у кальция, хотя у бора и алюминия, следующих за бериллием и магнием, значение энергий ионизации ниже?

У бора и алюминия новый электрон вступает на пустой p -подуровень, что ослабляет его связь с ядром и приводит к понижению энергии ионизации. Скандий в этом отношении отличается от бора и алюминия, хотя расположен в одной группе периодической системы (короткий ее вариант). То, что энергия ионизации у элементов от скандия до меди ненамного больше, чем у кальция, говорит за то, что электроны этих элементов вступают не на тот же, четвертый уровень, где находятся два $4s$ -электрона кальция. Можно предположить, что электроны этих элементов вступают на энергетически более низко расположенный d -подуровень третьего энергетического уровня. Это предположение подкрепляется тем, что за кальцием следует 10 элементов металлического характера и их число совпадает с емкостью d -подуровня. В соответствии с этим электронная структура скандия — первого d -элемента — представлена схемой:



Невозбужденный атом скандия парамагнитен, а величина парамагнетизма указывает на наличие одного неспаренного электрона (рис. 10). В соединениях же скандий трехвалентен, что объясняется расщеплением $4s$ -электронов и, таким образом, наличием трех неспаренных электронов: $4s^1 4p^1 3d^1$. У следующих за скандием элементов продолжается заполнение $3d$ -подуровня.

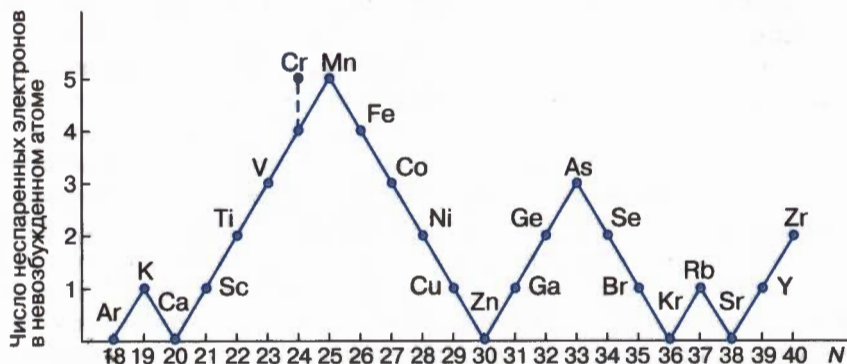
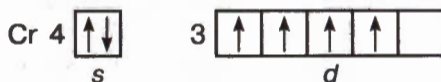


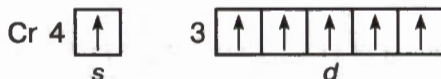
Рис. 10. Число неспаренных электронов в невозбужденных атомах элементов 4-го и 5-го периодов (продолжение рис. 7)

Все атомы этих элементов парамагнитны, и по мере роста атомного номера парамагнетизм усиливается. Это говорит о том, что новые электроны, входящие на $3d$ -подуровень, не спариваются.

Интересно отметить, что электронная структура атома хрома (приводится ее фрагмент) не такая, как можно предположить:



а такая:



Один электрон с $4s$ -подуровня «перескочил» на $3d$ -подуровень, сделав его наполовину заполненным. Об этом явлении уже говорилось: наполовину заполненный подуровень энергетически более выгоден. Следующий электрон у марганца входит на $4s$ -подуровень, а $3d$ -подуровень сохраняет 5 неспаренных электронов, как и у хрома.

За счет неспаренных $4s^1 3d^5$ -электронов хром проявляет максимальную валентность 6. Трехвалентное состояние хрома также характерно для него. Марганец проявляет самые различные валентные состояния. Из них 2 и 7 наиболее характерны. Валентность 2

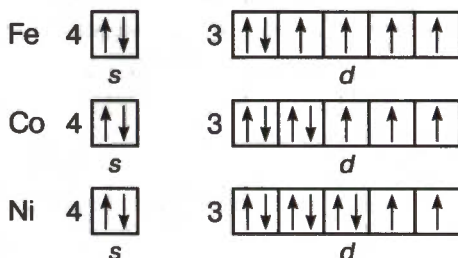
имеет место при расщеплении $4s^2$ -электронов. Соединения с валентностью 7 образуются, когда принимают участие все 7 неспаренных электронов. (Составьте схемы этих электронных переходов.)

Теперь понятно, почему титан попадает в ту же группу, что и кремний, ванадий — в группу, где находится фосфор. Хром в своих валентных состояниях и в форме образуемых им соединений похож на серу. Обычно также марганец в этом отношении похож на галогены.

Именно поэтому d -элементы помещают по значению максимальной валентности в соответствующие группы периодической системы, но, чтобы показать иной механизм образования валентных состояний и другие свойства d -элементов, их размещают в группах 6 короткой формы периодической таблицы. Например, кислород, сера, селен, теллур составляют главную подгруппу VI группы. Эти элементы проявляют более ярко выраженные окислительные свойства. Наоборот, для хрома, молибдена и вольфрама более характерны восстановительные, металлические свойства. Они размещаются в VIIб группе.

После марганца новые электроны, входя на $3d$ -подуровень, спариваются с уже имеющимися. В результате число неспаренных электронов в невозбужденных атомах понижается (см. рис. 10) и соответственно понижаются валентности элементов в их устойчивых соединениях.

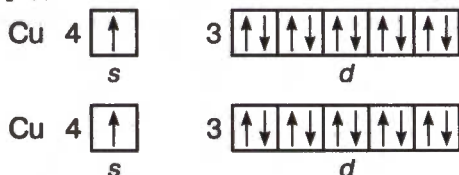
Электронные структуры железа, кобальта и никеля таковы:



Железо в своих соединениях проявляет валентности 2 и 3. Валентность 2, возможно, возникает при расщеплении $4s$ -электронов и переходе одного на $4p$ -подуровень. Валентность 3, возможно, также обусловлена расщеплением пары электронов на $3d$ -подуровне с переходом одного электрона на пустые $4p$ - или $3f$ -подуровни.

Валентные состояния кобальта и никеля 2 и 3. Так как железо, кобальт и никель не похожи на какие-либо элементы a -групп, их выделяют в одну VIIIб группу.

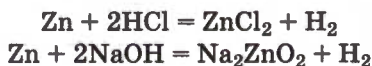
Электронное строение внешних энергетических уровней атомов меди и цинка представлено схемами:



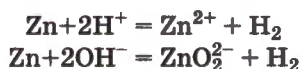
Прибавление одного электрона к $3d$ -подуровню атома никеля приводит к образованию $3d$ -подуровня, в котором имеется один неспаренный электрон. Более энергетически выгодно состояние полностью заполненного d -подуровня. Поэтому один электрон $4s$ -подуровня «перескакивает» на $3d$ -подуровень. Так как энергетические состояния с перескочившим электроном и неперескочившим близки, медь проявляет валентности 1 и 2. Причем соединения с валентностью 2 более устойчивы. Имеются также неустойчивые соединения меди с валентностью 3. Цинк в своих соединениях только двухвалентен. Это его состояние образуется при распаривании $4s$ -электронов. В этом отношении цинк схож с кальцием и образует оксид ZnO и гидроксид Zn(OH)_2 , который в отличие от Ca(OH)_2 амфотерен.

Вспомним реакции, доказывающие амфотерные свойства цинка.

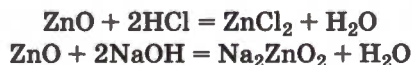
1. Металлический цинк растворяется с выделением водорода в растворах кислот (не окислителей) и щелочей:



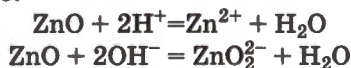
или в ионной форме:



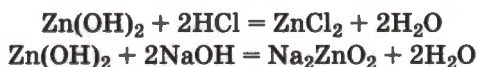
2. Оксид цинка растворяется в растворах кислот и щелочей:



или в ионной форме:



3. Так же ведет себя и гидроксид цинка:



или в ионной форме:



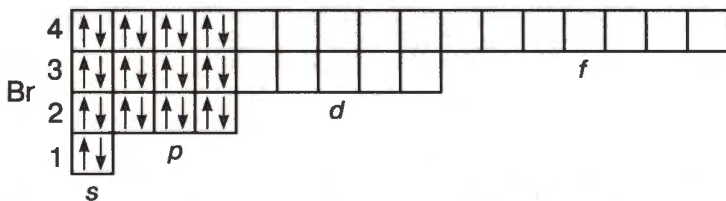
В этих уравнениях мы пользовались простейшей формулой цинкат-иона ZnO_2^{2-} . Такой ион обнаружен в кристаллических цинкатах, например натрия, и в сильно щелочных растворах. В обычных щелочных растворах этот ион гидратирован двумя (и большим числом) молекулами воды:



Здесь и очень часто ниже мы будем для простоты записывать простейшие формулы ионов, помня об их гидратации.

Сильно отличаются *d*-элементы от предшествующих *p*-элементов. Но если сами *p*-элементы, т. е. элементы главных подгрупп, сильно отличаются друг от друга, хотя бы по окислительно-восстановительной способности и смене металлических свойств на неметаллические, то *d*-элементы в основном похожи друг на друга. Это восстановители, металлы, растворимы в сильных кислотах, образуют хорошо кристаллизующиеся соли. Такое их поведение лишний раз подтверждает, что электроны *d*-элементов заполняют предвнешний уровень.

Элементы, следующие за цинком, — галлий, германий, мышьяк, селен, бром, криптон, — это элементы, у которых заполняется *4p*-подуровень, и они сходны по своим свойствам с алюминием, кремнием, фосфором, серой, хлором и аргоном, у которых заполняется *3p*-подуровень. Например, электронная структура атома брома:



Пятый период полностью повторяет четвертый: у рубидия и стронция заполняется *5s*-подуровень. Затем от иттрия до кадмия заполняется *4d*-подуровень и, наконец, от индия до ксенона заполняется *5p*-подуровень. Обратите внимание на то, что криптон и ксенон способны образовывать химические соединения. Ксенон оправдывает свое местоположение в VIIA-группе: при полном распаривании всех *5s*²- и *5p*⁶-электронов образуется 8 неспаренных электронов. Валентность 8, равную номеру группы, ксенон проявляет в оксиде XeO_4 . Известны и другие соединения ксенона с четными валентностями: XeO_3 , XeF_4 , XeF_2 .

Перейдем к изучению (кратко, чтобы понять структуру периодической таблицы) элементов 6-го периода. Цезий и барий по

строению наружных электронных оболочек похожи на вышестоящие элементы а-групп. У них заполняется $6s$ -подуровень. Электронная структура атома бария:

6	↑↓																		
5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓														
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					f
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓														d
1	↑↓																		p
																			s

За барием следует последовательность элементов под № 57—70, чрезвычайно похожих друг на друга. Исследование их электронной структуры показывает, что у этих элементов происходит заполнение $4f$ -подуровня. Эти элементы образуют *семейство лантаноидов*, и обычно их выносят за пределы таблицы, вниз.

Несмотря на то что у всех лантаноидов на наружном $6s$ -подуровне имеется два электрона, их наиболее типичная валентность 3. Это объясняется тем, что достаточно небольшого возбуждения для перехода одного $4f$ -электрона на $5d$ -подуровень, тогда вместе с распаренными $6s$ -электронами общее число неспаренных электронов становится равным трем. Именно поэтому формально лантаноиды помещают в III группу периодической таблицы, в подгруппу скандия. Кроме валентности 3 лантаноиды проявляют валентности 2 и 4.

Электронная структура атома церия:

6	↑↓																		
5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓														
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					f
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓														d
1	↑↓																		p
																			s

При распаривании $6s^2$ -электронов и возбуждении $4f^2$ -электронов на более высокие подуровни в атоме церия образуется 4 неспаренных электрона, ответственных за его четырехвалентное состояние. Дополнительные валентности 2 и 4 у других элементов семейства лантаноидов образуются при переходе электрона или

на 4-подуровень, или с него в тех случаях, когда возможно образование энергетически более устойчивых состояний f -подуровня незаполненного, наполовину заполненного или полностью заполненного электронами. После заполнения электронами 4 f -подуровня начинается заполнение 5 d -подуровня. И лютеций — первый d -элемент в этом периоде — сходен по своим свойствам со скандием и иттрием. Эти элементы входят в IIIб группу. Заполнение 5 d -подуровня заканчивается у ртути. Далее электроны, начиная с таллия, вступают в 6 p -подуровень, и 6-й период заканчивается элементом радоном.

Седьмой период незакончен. Он начинается s -элементами — францием и радием. После заполнения 7 s -подуровня начинается заполнение третьего снаружи 5 f -подуровня. Образующееся семейство называют *актиноидами* и выносят обычно вниз периодической таблицы. При заполнении 5 f -подуровня, начиная с элемента № 103, продолжается заполнение 6 d -подуровня. Можно предположить, что 7-й период будет подобен 6-му.

Смысл периодического закона и системы был разгадан, когда была создана теория электронного строения атома. Периодическое изменение свойств элементов зависит от периодического повторения подобных электронных структур атомов. Это особенно хорошо видно из приводимого на рисунке 11 варианта периодической таблицы, построенной по принципу заполнения электронных уровней и подуровней атомов. Элементы расположены в том порядке, в котором электроны входят на энергетические уровни и подуровни атома элемента.

Во всех наших рассуждениях мы следовали логике исторического подхода — на основании свойств элементов расположили элементы в систему и на ее основе вывели модель электронного строения атома, которая обнаруживает более или менее полное согласие со свойствами элементов. Периодическая система стимулировала изучение строения атома.

Периодический закон — это пример влияния химического открытия на развитие атомной физики. Ученые, занимающиеся строением вещества, всегда руководствовались периодической системой как путеводителем в неизвестном мире атомов, электронов и атомных ядер.

Теперь вы можете идти в противоположном направлении — описывать электронное строение атома элемента по его месту в периодической системе. Ведь периодическая система — это графическое отражение электронного строения атомов.

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																																
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	III	IV	V	VI	VII	VIII				I	II	III													
	ПОДГРУППЫ																																
	ГЛАВНЫЕ								ПОБОЧНЫЕ																								
	s^1	s^2	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	ПОДПОДГРУППЫ														
																			f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}	
7								103 Fr	104 Ra	105 Ac	106 Th	107 Pa	108 U	109 Np					89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	
6			81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	
5			49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd															
4			31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn															
3			13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																									
2			5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																									
1	1 H	2 He																															

Рис. 11. Периодическая таблица элементов, построенная в соответствии с заполнением электронами энергетических уровней и подуровней атомов

При использовании периодической системы и таблицы элементов следует иметь в виду, что они, как и периодический закон, основаны на свойствах отдельных (изолированных) атомов. К таким свойствам относится, в частности, энергия ионизации атома. Свойства элементов, когда их атомы входят в состав молекул (даже двухатомных) или кристаллических тел, могут находиться в периодической зависимости от атомного номера элемента. Но, и довольно часто, по многим свойствам периодическая зависимость может и не наблюдаться. Объясняется это тем, что численные характеристики свойств молекул складываются из характеристик более простых свойств этого элемента и других составляющих их молекулу элементов. Они же могут изменяться в противоположных направлениях. При суммировании их численных значений могут получаться не обладающие периодической зависимостью сложные свойства.

Например, взаимодействие щелочного металла с водой протекает тем энергичнее, чем ниже в периодической таблице расположен металл.

Столь различный характер прохождения реакций вызван не понижающимися значениями первой энергии ионизации свободных атомов, хотя их ход соответствует характеру взаимодействия с водой, а другими причинами. Рассмотрим тепловой эффект взаимодействия щелочного металла с водой. Он является суммой нескольких теплот, включающих кроме энергии ионизации другие энергии. Например, энергию гидратации иона, энергию кристаллической решетки металла и др. Они изменяются периодически, но в различных направлениях (с различными знаками), поэтому тепловой эффект реакции свойством периодичности уже не обладает: у лития он максимален, хотя литий реагирует с водой наиболее спокойно, а у натрия, рубидия и цезия тепловые эффекты очень близки, хотя цезий реагирует с водой со взрывом.

Металл	Характер взаимодействия с водой	Энергия ионизации, кДж/моль	Тепловой эффект реакции с водой, кДж/моль	Температура плавления, °С	Удельная плотность, г/см ³
Li	Довольно спокойно	520,0	226,6	181	0,53
Na	Энергично	495,7	184,5	98	0,97
K	Металл воспламеняется	418,6	197,1	63	0,86
Rb	Взрывоподобно	402,9	187,9	39	1,53
Cs	Сильнейший взрыв	375,6	189,5	28	1,87

Таким образом, различный характер прохождения реакций вызван, по-видимому, совсем другими причинами.

Литий, натрий и калий в воде не тонут, и взаимодействие с водой происходит на поверхности воды. Натрий, калий, рубидий и цезий плавятся при температуре ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, их можно расплавить в воде. Натрий плавится, при этом резко возрастает поверхность соприкосновения металла с водой. В результате реакция натрия с водой проходит намного энергичнее, чем с литием, хотя теплоты выделяется меньше. Калий в воде не тонет и плавится при температуре более низкой, чем натрий. Реакция проходит с воспламенением калия и выделяющегося водорода. Рубидий и цезий тонут в воде. Расплавляясь, они дробятся на мелкие капли, которые пузырьками водорода поднимаются на поверхность воды. Реакция принимает взрывоподобный характер. Следовательно, объяснение различного поведения щелочных металлов в реакции с водой кроется в физических свойствах простых веществ.

Обобщим весь рассмотренный материал в виде нескольких правил:

1. Порядковый номер элемента указывает на: а) заряд ядра, б) число протонов в ядре и в) число электронов в атоме.
2. Номер периода, в котором расположен элемент, указывает на число энергетических электронных уровней.
3. Номер группы для элементов главных подгрупп указывает на число электронов на внешнем уровне. Это число отвечает максимальному значению валентности элемента (кроме некоторых элементов 1-го и 2-го периодов).
4. У элементов б-групп происходит заполнение электронами *d*-подуровня предвнешнего уровня.
5. У лантаноидов и актиноидов электронами заполняется *f*-подуровень третьего снаружи уровня.

Химия изучает многообразие процессов между веществами, поэтому так необходима классификация и процессов, и различных веществ. Наиболее важна классификация атомов, и периодический закон строго выполняется именно для изолированных атомов. Но так как свойства веществ, состоящих из многих атомов, сохраняют ряд свойств атомов, то наблюдаются периодические зависимости в свойствах веществ и даже химических реакций. Знание строения электронных оболочек атомов позволяет сознательно подойти к объяснению направления и скорости химических процессов. И следовательно, целенаправленно получать вещества

с заданными свойствами и получать энергию (в химических и ядерных реакциях).

Не следует думать, что периодическая система полностью изучена. Есть еще много возможностей для исследования вопросов, возникающих при ее рассмотрении. Например, каковы ее границы? Почему заполнение каждого нового электронного подуровня дважды повторяется в структуре атома и системы (p -подуровень заполняется во 2-м и 3-м периодах, d -подуровень в 4-м и 5-м, f -подуровень в 6-м и 7-м периодах)? Почему происходят «перескоки» электронов?

В периодической системе отражаются те же черты, которые присущи природе, — взаимосвязь и взаимозависимость объектов и явлений. Открытие Д. И. Менделеева можно сравнить с открытием Ч. Дарвина, который объяснил эволюцию животного мира, Д. И. Менделеев показал эволюцию атомов неживой природы.

?

1. Было предложено несколько моделей атомного ядра. Например: 1) ядро состоит из протонов и электронов; 2) ядро состоит из протонов и нейтронов; 3) ядро состоит из нейтронов и позитронов (частица точно такая же, как и электрон, но с противоположным зарядом). Укажите преимущества и недостатки этих моделей. Почему только одна из них соответствует той, которая существует в нашем мироздании? Каково должно быть соотношение чисел частиц в ядрах атомов каждой модели? Каково должно быть строение атома для каждой из моделей ядер?
2. Когда только еще разрабатывалась теория строения атома, была предложена модель атома (Дж. Дж. Томсон), в которой ядро состояло из протонов и электронов, а само ядро окружено электронами. Как определить атомный номер элемента в этой модели атома? Как объяснить явление изотопии в этой модели? Какие эксперименты могут подтвердить и опровергнуть эту модель?
3. Ниже даны символы двух элементов 2-го и 3-го периодов периодической системы. Вам следует осуществить, насколько вы сможете, полное сравнение строения атомов этих элементов и их свойств. Для этого определите числа протонов и нейтронов в ядрах их атомов. Предскажите качественно распространенность этих элементов в природе. Нарисуйте диаграммы распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням. Предскажите возможные валентные состояния элементов и приведите как можно больше формул соединений, в которых данный элемент проявляет предсказанную валентность. Знаете ли вы соединения, в которых эти элементы проявляют другие валентные состояния?

Постарайтесь также ответить — к каким другим последствиям в свойствах сравниваемых элементов приводит переход из 2-го пе-



риода в 3-й, например, как изменяются энергия ионизации, размер атома или иона, прочность химической связи в однотипных соединениях (гидридах, оксидах, гидроксидах, кислотах и т. п.).

Обсудите роль сравниваемых элементов в природе, в процессах жизнедеятельности, в промышленности и быту (напишите формулы соединений и расскажите о значении этих соединений):

- | | | |
|-----------|-----------|------------|
| 1) C и Si | 3) O и S | 5) Na и K |
| 2) N и P | 4) F и Cl | 6) Mg и Ca |

4. Сравните свойства следующих пар элементов, расположенных в соседних группах периодической системы. Сколько протонов и нейтронов находится в ядрах атомов этих элементов? Предскажите, какой из них должен быть более распространен в природе. Нарисуйте диаграммы распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням. Предскажите валентности этих элементов и напишите как можно больше формул соединений, отвечающих этим валентностям. Известны ли вам соединения, в которых элементы проявляют другие (не предсказываемые этой теорией) валентности?

Постарайтесь ответить, к каким другим последствиям в свойствах сравниваемых элементов приводит переход из одной группы в соседнюю. Например, энергия ионизации, размер атома или иона, прочность химической связи и т. д.

Обсудите роль сравниваемых элементов в природе, в процессах жизнедеятельности, в промышленности и быту (напишите формулы соединений и расскажите об их значении):

- | | | | |
|-----------|------------|-------------|------------|
| 1) C и N | 5) Ne и Na | 9) Si и P | 13) Ar и K |
| 2) N и O | 6) Na и Mg | 10) P и S | 14) K и Ca |
| 3) O и F | 7) Mg и Al | 11) S и Cl | |
| 4) F и Ne | 8) Al и Si | 12) Cl и Ar | |

5. По приведенным в предыдущих заданиях планам описания свойств элементов сравните пары элементов из главных и побочных подгрупп периодической системы:

- | | | |
|------------|------------|------------|
| 1) Si и Ti | 3) Cl и Mn | 5) Ca и Zn |
| 2) S и Cr | 4) K и Cu | |

6. Определите валентность фосфора в фосфористой кислоте H_3PO_3 , если известно, что при реакции ее с цинком получается фосфит цинка только состава $ZnHPO_3$. Какова будет формула кислоты, если из приведенной формулы «вычесть» одну молекулу воды? Представьте строение кислот структурными формулами. Сформулируйте выводы по этой довольно непростой задаче.

§ 4. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОНЕ И АТОМЕ

Современная теория строения атома и молекулы основана на законах, описывающих поведение микрообъектов — микрочастиц. Поскольку их массы и размеры чрезвычайно малы, поведение микрообъектов принципиально и качественно, и количественно отличается от поведения макрообъектов — тел, которые нас окружают и которые изучаются классической физикой. *Квантовая, или волновая, механика* — это теория способа описания микрочастиц и законов их движения.

Представление о поведении электронов в поле атомного ядра основано на следующих трех главнейших положениях: 1) квантовый характер энергетических изменений; 2) двойственное корпускулярно-волновое поведение; 3) неопределенность положения и скорости.

Квантовый характер энергетических изменений микрочастицы. Вы уже знаете, что в системе микрообъектов (например, электрон — ядро) энергия поглощается и испускается не непрерывно, а дискретно, отдельными порциями — *квантами*. Энергия микрообъекта может принимать только определенные значения, кратные величине кванта, и может изменяться скачкообразно на величину одного или нескольких квантов.

Поглощение и испускание энергии обнаруживается по частотам спектральных линий. Энергия E кванта связана с частотой излучения ν простым соотношением

$$E = h\nu,$$

в котором $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка — играет роль коэффициента.

Длина волны λ и частота излучения микрообъекта связаны так, что их произведение равно скорости света c :

$$\lambda\nu = c$$

Из этих двух соотношений, в частности, следует, что чем меньше длина волны или чем больше частота колебаний, тем больше энергия кванта, и наоборот. Поэтому ультрафиолетовые лучи обладают большей энергией, чем лучи видимого света (так, в стратосфере ультрафиолетовые лучи разрушают молекулы озона, превращая его в молекулярный и атомарный кислород. Этот процесс мы называем поглощением ультрафиолетового излучения Солнца озоном).

На рисунке 12 показан спектр излучений, изученных и используемых человеком. В этом спектре участок видимого света зани-

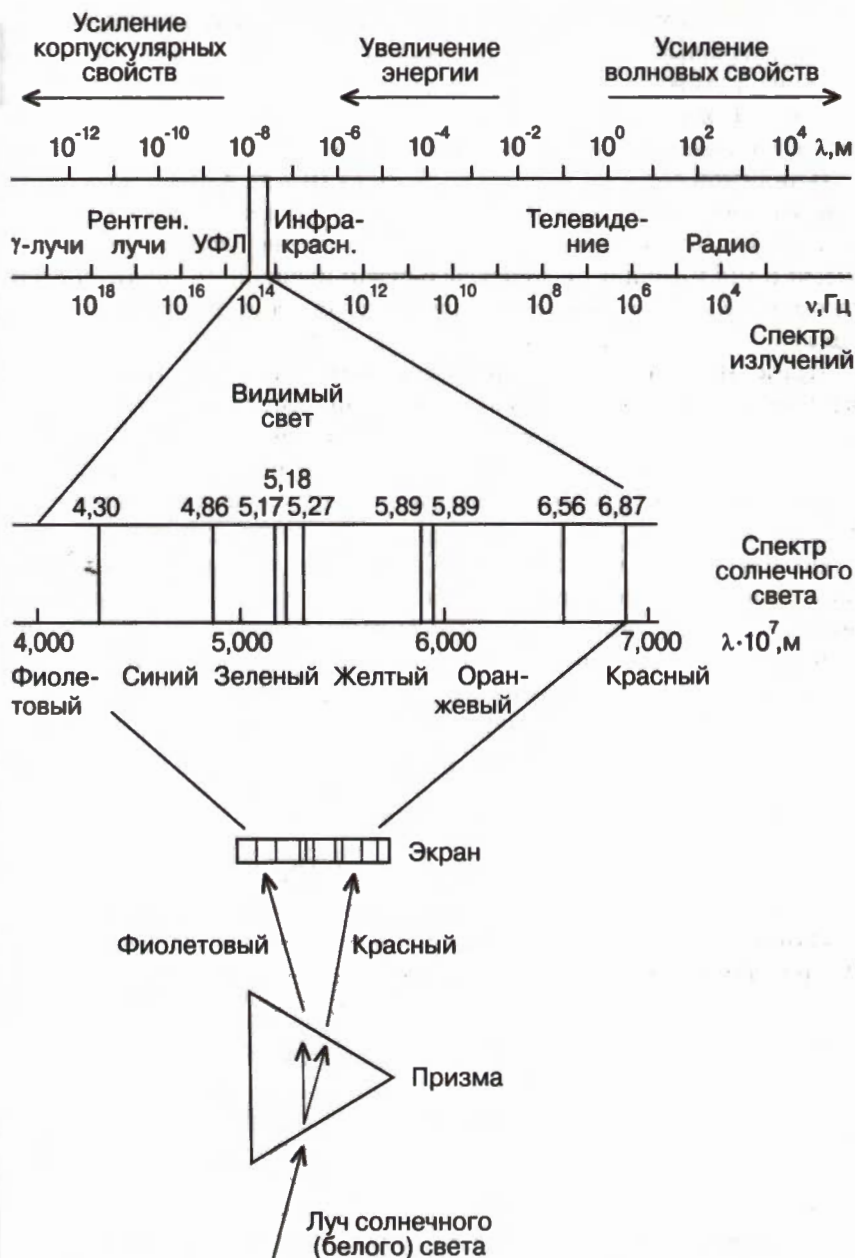


Рис. 12. Спектр излучений и положение в нем видимой части спектра солнечного света

мает очень узкую область. Внизу приведен спектр солнечного света. Фиолетовые лучи, обладая большей энергией, чем красные, сильнее взаимодействуют с веществом призмы и отклоняются сильнее. Подумайте, соответствует ли расположение цветов радуги расположению цветов света, разложенного призмой.

В видимой области длинам волн от $7 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-7}$ м соответствуют частоты от $4,3 \cdot 10^{14}$ до $7,5 \cdot 10^{14}$ Гц и энергии от 172 до 301 кДж/моль. Обратите внимание на четкие линии спектра — именно они и являются доказательством квантового характера излучения! Каждому элементу присущ свой характеризующий его спектр, т. е. ряд дискретных, прерывистых значений внутренней энергии. Из этого следует невозможность для атома непрерывно изменять свое энергетическое состояние и невозможность как поглощать, так и испускать энергию любыми порциями.

Атом элемента, поглотив энергию, через некоторый промежуток времени для понижения своей энергии снова возвращается в свое начальное состояние, излучая поглощенную ранее энергию.

Поэтому у атома должно быть некоторое состояние с наименьшей энергией. Это состояние называется *основным* (или *нормальным*), $E_{\text{осн}}$. При поглощении энергии в количестве $h\nu$ атом из основного состояния переходит в состояние с большей энергией — в так называемое *возбужденное состояние*, $E_{\text{возб}}$.

Этот процесс можно представить уравнением:

$$E_{\text{осн}} + h\nu = E_{\text{возб}}$$

Возвращение в исходное состояние описывается уравнением:

$$E_{\text{возб}} - h\nu = E_{\text{осн}} \text{ или } E_{\text{возб}} - E_{\text{осн}} = h\nu = \Delta E$$

В этом и состоит суть *двух постулатов Бора*.

Первый постулат. Атомы существуют, не изменяя своей энергии, только в определенных состояниях, которые образуют дискретный ряд энергий $E_{\text{осн}}$, $E_{\text{возб.1}}$, $E_{\text{возб.2}}$ и т. д., причем, поглощая или испуская энергию, атом скачкообразно переходит из одного состояния в другое.

Состояние системы, при котором не происходит излучения, даже если частицы движутся относительно друг друга, Бор назвал *стационарным*. Стационарное состояние несовместимо с представлениями обычной классической электродинамики, согласно которой вращающийся электрон должен испускать энергию и упасть на ядро. Это понимал Резерфорд, создатель планетарной модели атома, но не смог найти решения проблемы.

Второй постулат. При переходе из одного состояния в другое атом поглощает или испускает один квант энергии, частота которого определяется соотношением:

$$\Delta E = h \nu$$

Наиболее прочно электрон связан с ядром (энергия системы «электрон + ядро» минимальна), когда атом находится в самом низком энергетическом состоянии, т. е. в невозбужденном. Для атома водорода это отвечает нахождению электрона на самом низком энергетическом уровне $n = 1$.

Двойственное корпускулярно-волновое поведение микро-частицы. Свет обладает рядом свойств, которые присущи и волнам, и частицам. Дифракция и интерференция света свидетельствуют о его волновом характере, явление фотоэффекта — о его поведении как потока частиц.

Подобная *двойственная корпускулярно-волновая природа* свойственна не только свету, но и другим микрочастицам и вообще всем движущимся предметам.

Объедините формулу

$$E = h \nu$$

с формулой Эйнштейна

$$E = m c^2$$

и подставьте в полученное выражение

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

и вы получите уравнение де Бройля, связывающее массу частицы, ее скорость и длину волны, которой она обладает

$$\lambda = \frac{h}{m c}$$

Это уравнение выражает одно из фундаментальных свойств материи — ее двойственность, *дуализм*: материя (вещество и поле) обладает одновременно и корпускулярными, и волновыми свойствами. Соотношение «волна — частица» таково, что с уменьшением массы тела его волновые свойства усиливаются. У излучений с ростом энергии или, что то же, с увеличением частоты и уменьшением длины волны происходит усиление его корпускулярных свойств.

Неопределенность положения и скорости микрочастицы. Согласно принципу Гейзенберга, точное определение одновременно скорости и положения частицы невозможно. Принцип неопре-

деленности формулируется так: произведение неопределенности скорости ΔU на неопределенность положения Δx не может быть меньше, чем $h/(2\pi m)$:

$$\Delta U \cdot \Delta x > \frac{h}{2\pi m}$$

Для электрона атома водорода неопределенность скорости электрона в предположении, что электрон вращается по орбите вокруг ядра, численно равна самой скорости электрона! Именно поэтому и произошел переход от планетарной модели атома Резерфорда — Бора к квантово-волновой (де Бройль, Гейзенберг, Шредингер).

Можно утверждать, что в микромире вообще принципиально невозможно точно определить положение и скорость (и энергию) частицы. Из этого следует исключительно важный вывод: нельзя точно определить размер электрона, найти его скорость и точное положение в атоме, нельзя точно описать размеры и формы орбит движения электронов, невозможно говорить о размере и форме атома и даже молекулы.

Все, что можно сказать о положении электрона в атоме, — это только вероятность его нахождения в какой-либо области пространства вблизи ядра. Поэтому представление об электроне, вращающемся вокруг ядра, не соответствует свойствам микромира и потому неверно.

В квантовой механике вероятность положения электрона в той или иной точке околоядерного пространства выражают квадратом так называемой *волновой функции* ψ («пси»). Эта вероятность определяет некоторую среднюю *плотность (частоту) положений* электрона в некоторой области пространства вблизи ядра и обрисовывает положение электрона в виде размытого, размazanного, нечеткого облака, которое называют *орбиталью*.

На основе квантового характера энергетических изменений, корпускулярно-волнового дуализма и принципа неопределенности квантовая механика описывает движение электрона в атоме при помощи волновой функции ψ . Эта функция входит в *уравнение Шредингера*, связывающее ее с полной энергией электрона E и его потенциальной энергией $E_{\text{пот}}$:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_{\text{пот}}) \psi = 0,$$

где первые три члена уравнения — это сумма вторых производных волновой функции по координатам x , y , z ; m — масса электрона; h — постоянная Планка.

Потенциальная энергия

$$E_{\text{пот}} = - \frac{e^2}{r},$$

где e — заряд электрона; r — расстояние до ядра; знак минус указывает, что между ядром и электроном существует притяжение.

Уравнение Шредингера приведено не для запоминания, а просто чтобы показать, каким сложным математическим аппаратом пользуются химики-теоретики. Говорят, что за рубежом самые способные школьники уравнение Шредингера при помощи калькулятора решают довольно быстро и успешно.

Если у вас достаточно математических познаний и вы решите это уравнение, то тогда вы получите *три серии решений*, представляющих три серии значений связанных между собой *квантовых чисел*.

Первая серия решений дает значения *главного квантового числа* n , изменяющегося от 1 до бесконечности:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$$

Главное квантовое число n определяет энергетическое состояние электрона. Чем меньше n , тем прочнее связан электрон с ядром и тем ниже его энергия. Для известных атомов квантовое число n не превышает 7. Главное квантовое число указывает на число энергетических уровней атома или на номер рассматриваемого уровня. Например, $n = 3$. Мы говорим, что в данном атоме имеется три энергетических уровня: $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$. Мы также можем сказать, что на уровне $n = 3$ находится столько-то электронов. При этом предполагается, что существуют не интересующие нас сейчас два других уровня $n = 1$ и $n = 2$.

Численно максимальное значение n для данного атома в его основном состоянии совпадает с номером периода периодической системы. Если у атома электроны находятся на уровне $n = 5$, т. е. имеется пять энергетических уровней (атом не возбужден!), то этот атом (элемент) принадлежит 5-му периоду.

Вторая серия решений дает значения (*орбитального*) *побочного квантового числа* l , которое может принимать значения от нуля до $(n - 1)$:

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

Электроны, находящиеся в состояниях с различными орбитальными квантовыми числами l , обозначают буквами:

$$\begin{array}{ll} l = 0 & s \\ l = 1 & p \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} l = 2 & d \\ l = 3 & f \end{array}$$

Квантовое число l определяет величину орбитального момента количества движения электрона и описывает форму пространства наибольшей вероятности нахождения электрона, которая, как мы уже знаем, называется облаком или орбиталью. s -Электроны ($l = 0$) имеют шарообразные, сферические облака, p -электроны ($l = 1$) принято представлять в виде гантелеобразных облаков или двух соприкасающихся в месте нахождения ядра сфер. Форма d -электронных облаков ($l = 2$) и f -электронных ($l = 3$) еще более сложна.

Так как побочное квантовое число отражает также некоторый вклад в энергетическое состояние электрона, говорят об энергетических s -, p -, d - и f -подуровнях.

Если $n = 1$, орбитальное квантовое число l может иметь только одно значение: $l = 0$. Это означает, что на первом энергетическом уровне находятся только s -электроны, т. е. первый энергетический уровень не разделяется на подуровни.

При $n = 2$ в атоме имеется два электронных энергетических уровня: $n = 1$, содержащий только s -электроны, и $n = 2$. Этот второй энергетический уровень подразделяется на два подуровня, так как при $n = 2$ орбитальное квантовое число может принимать два значения: $l = 0$ и $l = 1$. Следовательно, второй энергетический уровень состоит из s - и p -подуровней.

При $n = 3$ в атоме имеется три электронных уровня: уровень $n = 1$ с s -электронами, уровень $n = 2$ с s - и p -электронами, уровень $n = 3$, для которого орбитальное квантовое число принимает значения $l = 0, 1, 2$, что означает разделение этого уровня на три подуровня — s , p и d .

Задание. Самостоятельно опишите энергетические состояния атома с $n = 4$. Какой новый подуровень появился на четвертом энергетическом уровне?

Подобную процедуру можно продолжать и дальше, теоретически до бесконечности. Однако в настоящее время известны только атомы с максимальным значением $n = 7$ и $l = 3$ и пока неизвестны атомы с электронным подуровнем более высоким, чем f -подуровень.

В соответствии с тем, какой подуровень атома заполняется электронами, элементы называют s -, p -, d - и f -элементами.

Третья серия решений уравнения Шредингера дает значения *магнитного квантового числа* m , которое показывает направление орбитального момента электрона или же число способов взаимной ориентации электронных облаков (орбиталей) в пространстве.

Магнитное квантовое число m зависит от орбитального числа l и может принимать значения от $-l$, проходя через нуль, до $+l$:

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

Таким образом, для каждого заданного значения l магнитное квантовое число m принимает $2l + 1$ значений.

Для s -электронного подуровня $l = 0$ и m также равно 0. Это говорит о том, что возможна одна-единственная ориентация s -электронов в пространстве и s -подуровень состоит из одной-единственной орбитали.

Для p -электронного подуровня $l = 1$ и m может принимать значения -1 , 0 и $+1$. Следовательно, существуют три способа ориентации p -электронов и на p -подуровне находится три орбитали.

Новое определение орбитали: волновая функция электрона, зависящая от его трех пространственных координат, или способ вероятностного описания положения электрона.

Задание. Подсчитайте число орбиталей на d - и f -подуровнях.

В изолированном атоме электроны одного подуровня, но с различными магнитными квантовыми числами энергетически равноценны. Их энергия не зависит от ориентации. Однако в составе молекулы или в кристалле энергетическая равноценность орбиталей одного подуровня пропадает под действием окружающих данный атом других атомов.

Вопрос: сколько электронов может находиться на одной орбитали и сколько электронов может заполнить данный подуровень и уровень?

Для ответа на этот вопрос следует воспользоваться *четвертым квантовым числом* и принципом Паули.

Все представления об энергетических электронных уровнях и подуровнях подтверждаются изучением структуры спектров. Однако два электрона атома, имеющие одни и те же значения главного, орбитального и магнитного квантовых чисел (т. е. одни и те

же энергетические состояния, ту же форму орбитали и их одинаковую ориентацию в пространстве), тем не менее могут различаться особым, присущим только микрочастицам магнитным свойством, которое не поддается объяснению классической физикой. В таком случае говорят, что эти два электрона различаются направлением квантового магнитного момента или просто направлением *спина*. Спин электрона отождествляется с четвертым квантовым числом, называемым *спиновым* и обозначаемым (в этой книге) символом s . Спиновое квантовое число электрона может принимать только два значения

$$s = +\frac{1}{2} \text{ и } s = -\frac{1}{2}$$

У атома не может быть двух или больше электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Это — *принцип (или запрет) Паули*. Любые два электрона в атоме должны отличаться, по крайней мере, значением хотя бы одного квантового числа. Двум электронам атома запрещено быть во всем похожими друг на друга.

У атома водорода один-единственный электрон характеризуется следующим набором квантовых чисел: $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $s = +\frac{1}{2}$. На той же орбитали можно разместить еще один электрон, но с набором квантовых чисел: $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $s = -\frac{1}{2}$. Это будут два электрона атома гелия (или молекулы водорода). Третий электрон в ту же орбиталь поместить нельзя.

Теперь самостоятельно подсчитайте число электронов, которое может быть размещено на p -, d - и f -подуровнях, и число электронов на уровнях с $n = 1, 2, 3, 4$ и т. д.

Для определения электронного строения следующих за водородом атомов вводятся некоторые дополнительные условия и ограничения:

1. *Принцип подобия*: предположение, что энергетические уровни и подуровни атомов подобны по своей структуре уровням и подуровням атома водорода.

2. *Принцип наименьшей энергии*: при заполнении электронами уровней и подуровней последовательность размещения на них электронов должна отвечать как наименьшей энергии электрона, так и наименьшей энергии атома в целом. Электрон не занимает вышележащий уровень, если в нижележащем уровне есть свободные орбитали, в которых электрон будет обладать меньшей энергией.

Помните: максимуму устойчивости электронной системы атома соответствует минимум энергии. При этом связь электронов с ядром наиболее прочна. А чем прочнее связь электрона

с ядром, тем больше энергии нужно затратить на его перевод на другие, вышестоящие уровни или подуровни (энергия возбуждения) и на отрыв электрона от атома (энергия ионизации, потенциал ионизации).

3. Правило суммы $n + l$, или правило Клечковского. Вследствие взаимодействия электронов в многоэлектронных атомах порядок заполнения уровней и подуровней может заметно отличаться от ожидаемого (водородоподобный атом).

Энергия электрона определяется значениями главного n и побочного l квантовых чисел, поэтому сначала заполняются те уровни и подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел $n + l$ является наименьшей. Если для двух подуровней одного или разных уровней суммы $n + l$ равны, то сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением n .

Изучите рисунок 13, на котором приведена диаграмма распределения электронов с учетом правила Клечковского.

4. Правило Гунда вы уже знаете: орбитали одного подуровня сначала заполняются одиночными электронами (стрелки направлены вверх). После заполнения подуровня одиночными электронами (неспаренными) начинается заполнение орбиталей вторыми электронами (стрелки направлены вниз). Происходит, как принято говорить, спаривание электронов. Иными словами, при заполнении электронами подуровня *суммарное спиновое число подуровня должно быть максимальным*.

5. Подуровни p , d и f обладают повышенной устойчивостью, когда они *не заполнены*, заполнены *наполовину* (неспаренными электронами) и заполнены *полностью* (спаренными электронами).

Это правило проявляется в случае p -подуровня в некотором неравномерном изменении энергии ионизации по мере заполнения подуровня электронами. Для d - и f -подуровня иногда обнаруживается вытеснение одного-единственного электрона с подуровня на другой подуровень или же переход электрона с другого подуровня на d - и f -подуровень, когда они не полностью заполнены одиночными или спаренными электронами. (Найдите в периодической таблице элементы, у которых обнаруживается это явление.)

В предыдущих разделах вы получили представление об электронном строении атомов и построили периодическую систему элементов, основываясь на свойствах атомов, т. е. в какой-то мере повторили научное открытие Д. И. Менделеева. Дальнейшее изучение материала вы проведете самостоятельно.

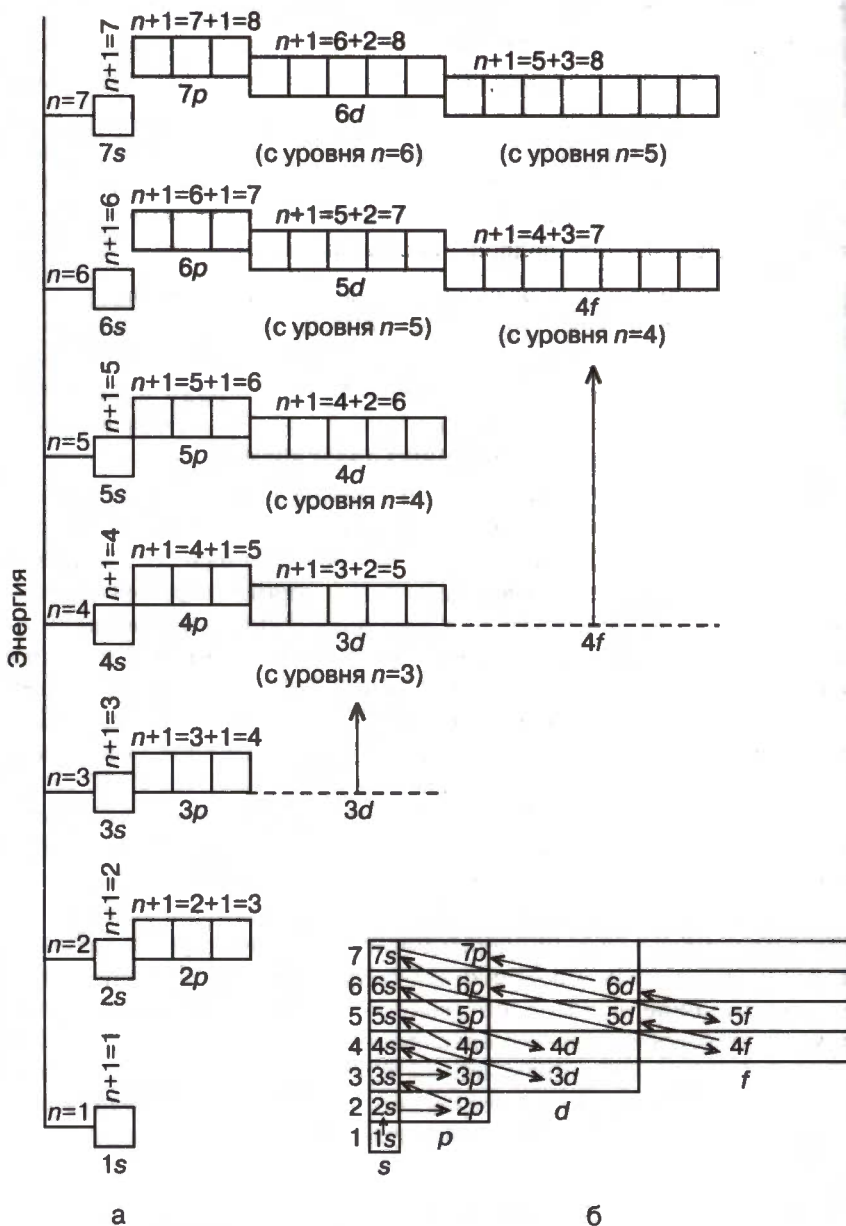


Рис. 13. Диаграмма распределения электронов, составленная с учетом правила Клечковского

Задание. На основании выводимого вами электронного строения атома постройте периодическую систему и предскажите характер изменения свойств элементов (энергии ионизации, магнитных свойств атомов, валентности, формул простейших соединений, характера изменения типа связи между атомами, энергии связи, кислотных и основных свойств соединений и т. п.) по периодам и группам.

Для выполнения задания возьмите лист бумаги в клеточку, карандаш и постройте энергетическую диаграмму распределения электронов по уровням и подуровням.

Помните значения:

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

$$l = 0, 1, 2 \dots n - 1$$

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

$$s = \pm 1/2$$

а также учитывайте все рассмотренные выше правила (в первую очередь правило $n + 1$).

Не забудьте, что уровень с $n = 1$ будет первым снизу, а уровень с $n = 7$ будет самым верхним. Обозначив каждую орбиталь клеточкой, вы получите структуру в виде перевернутой лестницы. Нанесите номера уровней и символы подуровней.

Теперь начинайте вписывать в диаграмму стрелки, означающие электроны. Каждая новая стрелка на диаграмме — это один новый протон в ядре атома и один электрон в электронной оболочке!

Эта самостоятельная работа не окажется слишком трудной, если вы обратитесь за помощью к готовой таблице элементов.

Построив таблицу, предложите определение периода, группы и подгруппы элементов.



1. Составьте диаграммы распределения электронов по уровням и подуровням в атомах следующих химических элементов:

- 1) никель, медь, цинк, галлий;
- 2) ванадий, хром, марганец, молибден, вольфрам;
- 3) рутений, палладий, серебро, кадмий;
- 4) барий, лантан, церий, лютеций, иттербий, гафний;
- 5) радий, актиний, nobelium, лоуренсий.

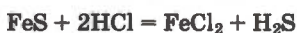
2. Проверьте себя — можете ли вы, задавая атомный номер элемента, предсказать его свойства.

Лабораторная работа № 1



Опыт 1. Сравните свойства сероводорода и хлороводорода. Предварительно опишите строение атомов серы и хлора. Попробуйте предсказать, как скажется введение одного электрона в электронную оболочку атома серы на свойства образовавшегося атома хлора.

Налейте в две пробирки по 1—2 мл растворов H_2S и HCl . Каков запах этих растворов? Если раствора сероводорода у вас нет, возьмите несколько кусочков сульфида железа, положите их в пробирку, снабженную пробкой и отводной трубкой, которая опускается в другую пробирку с водой. На кусочки сульфида железа налейте несколько миллилитров соляной кислоты. Закройте пробирку пробкой и пропускайте ток сероводорода через воду. Напомним уравнение реакции:



В 1 объеме воды при обычных условиях растворяется около 3 объемов сероводорода, что соответствует образованию примерно 0,1M раствора H_2S . Проверьте правильность этих чисел расчетом. Поэтому для сравнения свойств сероводорода и хлороводорода желательно иметь также 0,1M раствора соляной кислоты. В несколько маленьких пробирок налейте по 0,5—1 мл раствора сероводорода. В другие такие же пробирки налейте раствор соляной кислоты. В каждую пробирку положите по маленькому кусочку цинка. Опишите наблюдения. Если протекают реакции, напишите их уравнения. Точно так же подействуйте на раствор сероводорода и хлороводорода крупинками соды Na_2CO_3 или несколькими каплями ее раствора. Испытайте оба раствора также индикаторами (раствор лакмуса, лакмусовая бумажка, растворы фенолфталеина, метилоранжа).

Сформулируйте выводы о кислотных свойствах сероводорода и хлороводорода.

Предложите другие опыты, которые подтвердят ваши выводы.

Опыт 2. В одну пробирку положите несколько кристалликов хлорида натрия NaCl , в другую столько же сульфида натрия Na_2S . Подействуйте несколькими каплями раствора серной кислоты. Опишите наблюдения, сформулируйте выводы.

Опыт 3. Положите крупинку сульфида железа FeS в пробирку и подействуйте каплей соляной кислоты. Убедитесь, что выделяется сероводород. Напишите уравнение реакции. К какому типу реакций она относится? Сделайте вывод об относительной силе как кислот растворов хлороводорода и сероводорода.

На основании вышепроведенных экспериментов сформулируйте вывод о том, к каким последствиям в химических свойствах элемен-



тов (сера, хлор) приводит увеличение в ядре атома числа протонов и в электронной оболочке числа электронов на единицу.

Опыт 4. Сравните свойства магния и алюминия. Нарисуйте диаграммы распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням атомов магния и алюминия. Предскажите, какой из элементов обладает более выраженными свойствами элемента, относящегося в свободном состоянии к классу металлов.

Налейте в две пробирки по 1—2 мл растворов $MgCl_2$ и $AlCl_3$ (или их сульфатов). Прилейте к растворам немного раствора щелочи до образования осадков гидроксидов. Напишите уравнения реакций.

Каждый из осадков разделите на две части. На них подействуйте растворами кислот (соляной, серной) и щелочи (KOH или NaOH). Опишите результаты. Предложите уравнения реакций. Четко сформулируйте выводы о свойствах изученных элементов.

Опыт 5. Маленькие кусочки магния и алюминия поместите в растворы соляной (хлороводородной) кислоты и щелочи (1—2 мл и 1М или 0,1М растворов). Если реакция не начинается, осторожно нагрейте пробирку. Будет ли продолжаться реакция, если затем пробирку охладить? Образуются ли при этих условиях гидроксиды? Как их получить? Напишите уравнения реакций. Сделайте выводы о сходстве и различии этих элементов.

Опыты 6 и 7. Сравните свойства магния и цинка. Проведите точно так же, как это описано в опытах 4 и 5. Сделайте выводы об изменении свойств элементов при увеличении номера периода на единицу.

Опыт 8. Подействуйте на 1—2 мл раствора медного купороса ($CuSO_4$) несколькими каплями раствора KOH (или NaOH).

Если наблюдается реакция, напишите ее уравнение и сделайте выводы о свойствах изученных элементов. Если осадок $Cu(OH)_2$ образовался, подействуйте на него избытком щелочи.

Опыт 9. Так же, как это описано в опытах 4 и 5, сравните свойства железа и меди в их двухвалентном состоянии. На растворы $FeSO_4$ и $CuSO_4$ подействуйте раствором щелочи и его избытком. Напишите уравнения тех реакций, которые вы наблюдали.

Сформулируйте выводы о влиянии введения 1 или 3 электронов в p - или d -подуровень на свойства элементов (вспомните изменение свойств элементов при переходе $S-Cl$ и сравните с изменением при переходе $Fe-Cu$).

Опыт 10. Самостоятельно изучите свойства элементов в ряду $Ca-Fe-Cu-Zn$. Какова цель предлагаемого исследования? Предскажите, используя электронное строение атомов изучаемых элемен-



тов, их свойства. Каковы их возможные валентные состояния? На растворы CaCl_2 , FeCl_2 (или FeSO_4), CuCl_2 (или CuSO_4) и ZnCl_2 (или ZnSO_4) подействуйте раствором щелочи. Если образовался осадок гидроксида, разделите его на две части, каждую из которых испытайте действием кислоты (соляной) или избытка щелочи. Сформулируйте выводы.

Опыт 11. Изучите окраску пламени. Внесите в пламя газовой или спиртовой горелки соли натрия, калия, кальция, меди, а также буру и борную кислоту. Для этого предварительно прокалите проволочку (нихромовую или от спирали электроплитки), впаянную в стеклянную палочку или трубочку. Обмакните ее в раствор изучаемого вещества. Внесите проволочку с капелькой раствора в пламя горелки так, чтобы проволочка раскалилась. Отметьте цвет пламени. Проволочку прокаливайте до тех пор, пока окраска пламени не станет первоначальной. Только после этого можно вносить в пламя следующее вещество. Экспериментально докажите, что наблюдаемая окраска пламени обусловлена атомами металлического элемента (катиона соли), а не другими атомами, входящими в состав соли. Как вы поступите в случае буры и борной кислоты?

Оцените длину волны, частоту и энергию кванта света, обуславливающего данную окраску пламени.

Опыт 12. Внимательно рассмотрите варианты периодической таблицы Д. И. Менделеева, помещенные на форзацах учебника. Перечислите как можно больше различий между ними и вариантами, предлагаемыми в других изданиях. Объясните причины различий. Укажите преимущества и недостатки каждого варианта.

Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

§ 5. МАТЕРИЯ И ВЕЩЕСТВО

Учения о направлении химической реакции и о ее скорости непосредственно связаны с практикой (выход продукта реакции, время его образования или превращения). Теория строения вещества не обладает этой особенностью, но ее значение огромно: она позволяет предсказывать пути и условия получения тех или иных веществ, получать вещества с заданными свойствами, проводить анализ вещества и т. п.

Весь окружающий нас мир, все бесконечное множество вещей, предметов, веществ, частиц, их отношений и взаимодействий, самых различных форм движения — все это есть *материя*. Материя без движения немыслима. Движение — это не только понятное нам перемещение тела, это любое изменение вообще, всякое взаимодействие объектов, это свойство и способ существования материи.

Движение и любое изменение материи совершаются в *пространстве и времени*. Человек может изучать только движущуюся материю, так как только изменяющиеся объекты дают сигналы и информацию о себе и своих свойствах.

Согласно общей теории относительности А. Эйнштейна, наша Вселенная, все мироздание — это единая, неразделимая структура находящихся во взаимосвязи пространства и времени. Материя, согласно этой теории, математически представляется как искривленные части пространства-времени. Именно наличие времени в этой единой структуре приводит к представлению о необходимости движения материи. В мире, где мы живем, движущаяся материя отображается нашими ощущениями, при помощи которых мы узнаем о массе тела, его состоянии (газ, жидкость, кристалл), цвете, температуре и о других его свойствах.

Количественные определения изменения свойств в зависимости от различных факторов дают возможность обобщения накопленных фактов и создания различных теорий, более или менее правильно объясняющих по возможности большее число явлений и позволяющих предсказывать наступление явления в зависимости от целенаправленного изменения условий.

Бесконечное многообразие проявлений материи объясняется тем, что она состоит из различного типа дискретных частиц, находящихся во взаимодействии. Последовательность структурных составляющих материи бесконечна — частицы, еще недавно считавшиеся простыми, оказывается, имеют сложное строение (например, протоны, нейтроны). Многочисленность типов частиц и огромное разнообразие способов их сочетания обуславливают существование бесконечно большого числа объектов.

Для выявления сущности химических объектов и явлений рассматриваются только некоторые частицы материи — протон, нейтрон, электрон и квант энергии — фотон (минимальная порция энергии) и их характеристики — масса, заряд, спин, время жизни.

Природа массы частицы и тела — одна из сложнейших и нерешенных проблем современной науки. Масса — основная характеристика материи, определяющая ее инерционные и гравитационные свойства. *Те виды материи, частицы которых имеют массу покоя, называются веществом.*

К веществу относят такие элементарные (фундаментальные) частицы, как протон, нейтрон и электрон. Все, что образовано из этих частиц, — атом, ион, молекула, кристалл и т. п., — это вещества. Среди перечисленных частиц у электрона самая низкая масса: $m_e = 0,91095 \cdot 10^{-27}$ г. Массы протона и нейтрона примерно одинаковы и почти в 2000 раз выше массы электрона: $m_p = 1836 \cdot m_e$, $m_n = 1840 \cdot m_e$.

Те виды материи, частицы которых не имеют массы покоя, называются полями. Таковы электромагнитные и гравитационные поля. Квант электромагнитного поля называется фотоном. Масса фотона равна нулю (или же не больше $4 \cdot 10^{-21}$ массы электрона). Скорость фотона равна скорости света. Состояние покоя для фотона неизвестно. Влияние фотонов, несущих тепловую и световую энергию, на химический процесс огромно (изменением температуры смещают равновесие в желаемую сторону и регулируют скорость процесса). Известны реакции, на которые влияет магнитное поле. Квант гравитационного поля — гравитион — не открыт. В последнее время обнаружены реакции, на прохождение которых влияет гравитация.

Поле и вещество находятся в неразрывной связи друг с другом. Так, частицы, имеющие массу, связываются между собой полями.

Заряд элементарных частиц определяет их электромагнитное взаимодействие. Имеется два вида электрических зарядов, которые по их взаимному притяжению или отталкиванию условно считают положительными или отрицательными. Частицы одинаковых зарядов отталкиваются, а противоположных зарядов — притягиваются.

Электрону приписан отрицательный заряд, заряды иных частиц определяются по отношению к заряду электрона. Электроны имеют наименьший электрический заряд $e^- = -1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Заряд протона положителен и численно равен заряду электрона.

Спин — одна из характеристик (самая труднообъяснимая) элементарной частицы. Спин электрона определяет возможность образования химической связи между атомами.

Время жизни частицы определяет ее стабильность, что сказывается на устойчивости атомных ядер, распространенности элементов, прохождении ядерных реакций, на свойствах изотопов и т. п. Электрон и протон относятся к устойчивым частицам, их среднее время жизни в свободном состоянии $> 5 \cdot 10^{21}$ и $> 2 \cdot 10^{30}$ лет соответственно. Нейтрон в свободном состоянии нестабилен. Он устойчив только в составе атомных ядер. Среднее время жизни нейтрона в вакууме ≈ 16 мин. Фотон — устойчивая элементарная частица.

Превращения частиц, их объединение в ядра и атомы, их распад — все это проявление различных форм движения материи на элементарном уровне. Качественно отличные друг от друга формы движения материи взаимосвязаны и могут превращаться одна в другую. Количественно движение измеряется энергией.

Энергия — мера движения и взаимодействия всех видов материи. Невозможно исчезновение каких-либо форм материи без возникновения других ее форм, так же как исчезновение одних форм движения без возникновения других. Как материя не создается и не исчезает, так не творится и не исчезает движение.

Закон неумираемости материи и движения — фундаментальный закон естествознания. Следствием этого закона является закон сохранения массы и энергии, первый закон термодинамики (с ним вы знакомы из курса физики), закон Гесса, с которым вы познакомитесь при изучении раздела о направлении химических процессов.

Экспериментально доказана эквивалентность (равенство) возникающих и исчезающих форм материи и форм ее движения.

Закон сохранения и превращения энергии формулируется так: *энергия не творится и не исчезает, и любая форма энергии способна превращаться в эквивалентное количество энергии любой другой формы.*

Закон сохранения материи в применении к химическим процессам формулируется так: *масса веществ, вступающих в химическую реакцию, всегда равна массе веществ, образующихся в результате реакции.* Закон сохранения массы при его экспериментальной проверке оказался точным для химических процессов. Однако в ядерных реакциях он имеет приближенный характер. Это вызвано тем, что масса и энергия взаимосвязаны, причем так, что, когда энергия вещества увеличивается, его масса возрастает, и наоборот.

Если в химической реакции выделяется теплота, то масса продуктов реакции должна быть меньше массы исходных веществ. У реакций, идущих с поглощением теплоты, наоборот, масса продуктов больше массы исходных веществ. Однако при химических реакциях изменения масс столь малы, что не определяются экспериментально, но они становятся определяемыми при ядерных реакциях, сопровождающихся выделением огромных количеств энергии.

А. Эйнштейн показал, что между массой тела и его энергией существует взаимосвязь, выражаемая формулой:

$$E = mc^2,$$

где E — энергия; m — масса; c — коэффициент пропорциональности, равный скорости света.

Это уравнение может быть представлено в виде:

$$\Delta E = \Delta mc^2,$$

что можно сформулировать так: каждое тело, изменяющее энергию на ΔE , одновременно изменяет в эквивалентном количестве свою массу на Δm .

Ввиду чрезвычайно большого численного значения квадрата скорости c^2 даже крайне малые изменения массы приводят к огромным количествам выделившейся или поглощенной энергии (при сообщении телу энергии в 1 Дж его масса увеличивается всего на $1,11 \cdot 10^{-14}$ г, но если произошло уменьшение массы продуктов реакции на 1 г по сравнению с массой исходных веществ, то выделяется эквивалентное количество энергии, равное $9 \cdot 10^{13}$ Дж).

Масса всегда связана с энергией — и наоборот. Поэтому закон сохранения массы и закон сохранения энергии являются единым законом неумножаемости материи и движения.



1. Вычислите, какому количеству энергии эквивалентно уменьшение массы на 1 г. Сколько выделилось энергии и какое количество воды можно нагреть этим количеством энергии от 0 до 100 °С? (Теплоемкость жидкой воды равна 1 кал/г, т. е. на нагревание 1 г воды на 1 °С требуется 1 кал теплоты. Калория — устаревшая единица измерения количества теплоты: 1 кал = 4,184 Дж).
2. При сгорании 1 моль углерода (с образованием CO_2) выделяется 393,3 кДж/моль теплоты. Вычислите, какому уменьшению массы вещества эквивалентно это изменение энергии. Если вы интересуетесь физикой или механикой, ответьте на вопрос: можно ли экспериментально определить это изменение массы и как построить такие весы?
3. Знаете ли вы формы материи, которые не могут быть отнесены к классу поля или к классу вещества? Или же они могут быть отнесены сразу к обоим классам?
4. Может ли свободный электрон излучать энергию или поглощать ее (в виде квантов света)? Как происходит излучение или поглощение энергии атомом? Изменяется ли при этом масса электрона и атома, и если изменяется, то на сколько?
5. Почему контур тени какого-либо предмета от даже точечного источника света или очень удаленного (Солнце) не имеет резких очертаний?
6. Стекло состоит из атомов кремния, кислорода и др. Плотность стекла довольно высока, особенно такого стекла, как свинцовое. Стекло прозрачно для солнечного света. Это означает, что фотоны проходят через него свободно и не поглощаются веществом стекла. Но как фотон проходит через огромное скопление атомов, как ему удастся не сталкиваться с атомами, а обигать их? Как фотон находит путь через вещество стекла без взаимодействия с ним? Свинцовое стекло пропускает лучи видимого света, но сильно поглощает рентгеновское излучение. Почему? Что происходит со стеклом, когда оно поглощает излучение?
7. Попробуйте теннисный или пинг-понговый мячик несколько раз бросить на дорогу, покрытую мелкими камешками. Ваш мяч будет каждый раз отлетать в разные стороны и под разными углами. Теперь представьте себе вместо мяча фотон, летящий к зеркальной поверхности. Фотон меньше атомов вещества поверхности зеркала. Эта поверхность не идеально ровная, атомы образуют на поверхности структуру с выступами и впадинами, как картонные формы для перевозки яиц. Если фотоны будут падать на разные участки такой поверхности, то они будут от нее отражаться под разными углами и тогда отраженное изображение будет размазанным, нечетким. Как же отдельные фотоны в потоке фотонов выбирают все вместе одинаковые участки поверхности, чтобы опять же всем вместе отразиться от зеркала под одним углом?
Какими свойствами должно обладать вещество поверхности, чтобы зеркально отражать падающие на него лучи, отражать в виде рассеянного света (быть белым) или полностью поглощать лучи (быть черным)?

§ 6. КОВАЛЕНТНЫЙ СПОСОБ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ. НЕПОЛЯРНАЯ И ПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

Химическая реакция — это проявление сложной формы движения материи. В химической реакции между атомами образуется химическая связь, разрываются связи между атомами в молекуле или кристалле, образуются новые химические связи и новые вещества, выделяется или поглощается энергия.

Химическая связь — это результат взаимного притяжения двух атомов и перекрывания их электронных оболочек с противоположно направленными спинами электронов, приводящего к образованию молекул, их ассоциатов и кристаллов.

Валентность показывает число связей, образуемых данным атомом посредством пар электронов, становящихся общими для двух атомов. (Чаще всего мы будем иметь дело с так называемой *спиновой валентностью*, численно совпадающей с числом неспаренных электронов у атома в основном и возбужденном состояниях.)

Образование химических связей при обычных условиях сопровождается выделением энергии, а разрыв связей проходит при поглощении молекулой того же количества энергии. Химические процессы сопровождаются различными видами энергии — тепловой, световой, электрической, механической и др. (Для простоты тепловую энергию будем называть теплотой или тепловым эффектом (а затем изменением энтальпии) и обозначать символом Q . Знак «+» при Q означает выделение теплоты, или, что то же, положительный тепловой эффект. Знак «-» означает поглощение теплоты, или отрицательный тепловой эффект. Иногда используют и такие термины «экзотермическая» или «эндотермическая» реакция соответственно.)

Условием химического взаимодействия атомов, ионов или молекул с образованием одних и разрушением других химических связей считается изменение электронной плотности атомов реагирующих частиц. Образовавшиеся новые молекулы устойчивы, если энергия возникших частиц ниже энергии исходных, т. е. если имеет место выделение энергии.

Так как ядра атомов исключительно малы по сравнению с размерами электронных оболочек атомов, то химическое взаимодействие объясняется взаимодействием электронов реагирующих веществ.

Обсудим, как протекает самая простая химическая реакция — взаимодействие двух атомов водорода с образованием молекул водорода:



Экспериментально определено, что в этой реакции выделяется 432,1 кДж теплоты:



Это же значение теплового эффекта реакции соответствует энергии химической связи $\text{H}-\text{H}$. *Энергия химической связи* — это количество энергии, которое следует затратить на разрыв числа Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ данных связей, т. е. на превращение 1 моль молекул водорода в атомы водорода:



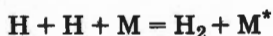
Очевидно, что энергия связи численно равна энергии, выделяющейся при образовании той же связи.

Представим себе нереальный для наших условий (но реальный для космических условий) случай, когда большое число атомов водорода не соприкасается с другими телами и со стенками сосуда. В этих условиях атомы водорода могут сохраняться бесконечно долго, не объединяясь в молекулы.

Почему скорость реакции в этих условиях равна нулю? Объясняется это тем, что при соединении двух атомов выделяющаяся энергия (равная энергии связи) остается на образовавшейся молекуле. Такая возбужденная, имеющая избыток энергии молекула H_2^* неустойчива и снова распадается на атомы:



Поэтому взаимодействие атомов водорода (и других атомов) происходит или на стенках сосуда, которые воспринимают выделяющуюся энергию, или в присутствии других молекул M , которые воспринимают энергию реакции M . Вот почему добавление другого газа ускоряет реакцию:



Однако и в этом случае реакция протекает довольно медленно — ведь вероятность одновременного столкновения трех частиц (H , H , M) очень мала.

Тем не менее скорость реакции атомов водорода оказывается еще более низкой, чем ожидалось бы в соответствии с расчетом по теории вероятностей. Попытаемся найти причины и возможные объяснения этого удивительного явления.

Несмотря на то что атомы водорода электрически нейтральны, при их сближении действуют силы отталкивания одновременно (отрицательно) заряженных электронных оболочек. Чтобы про-

изошло столкновение атомов, перекрывание их электронных оболочек и увеличение электронной плотности в пространстве между двумя ядрами в молекуле, необходимо, чтобы атомы (или одни из атомов) обладали энергией, достаточной для преодоления сил отталкивания электронных оболочек.

То минимальное количество энергии, которым должны обладать частицы, чтобы произошло образование новой молекулы, называется энергией активации. Энергия активации — это тот энергетический барьер, который должны преодолеть сталкивающиеся частицы, чтобы преодолеть силы взаимного отталкивания. Чем выше энергия активации, т. е. чем выше силы отталкивания, тем медленнее проходит процесс. Таким образом, для протекания простейшей реакции взаимодействия двух атомов водорода они должны обладать определенной энергией активации. (Подробнее об энергии активации см. ниже.)

Заметим, что из общего числа атомов лишь очень немногие обладают энергией активации. Но даже те сталкивающиеся атомы, которые несут энергию активации, не реагируют между собой, причем таких оказывается половина. Объяснение этого факта заключается в том, что в молекулу способны объединяться только атомы с противоположно направленными (антипараллельными) спинами:



Электронные облака с одинаково направленными (параллельными) спинами не способны к перекрыванию: при сближении атомов они отталкиваются и связь не возникает.

Много других факторов влияет на протекание реакции. Важнейшие из них: концентрация реагирующих веществ (разумеется, чем она выше, тем больше и за более короткий промежуток времени образуется продукт), температура (чаще всего при обычных условиях повышение температуры повышает скорость реакции, но может сместить равновесие в сторону исходных веществ, т. е. понизить выход продукта реакции), присутствие катализатора, вещества, ускоряющего реакцию (молекула М в реакции атомов водорода может считаться катализатором).

Предположим, что атомы преодолели все вышерассмотренные ограничения и прореагировали, т. е. между атомами образовалась химическая связь. Как уже говорилось, *критерием образования химической связи является увеличение электронной плотности между ядрами реагирующих атомов* или, как

говорят, произошло перекрытие электронных оболочек, что условно показано на рисунке 14 синим цветом. Это перекрытие электронных оболочек приводит к понижению энергии реагирующих атомов и ее выделению в виде теплоты (излучение). Расстояние между ядрами атомов становится меньше, чем сумма радиусов зон наиболее высокой электронной плотности. Образовалась молекула, характеризующаяся *энергией связи* и *длиной связи*, т. е. *межъядерным расстоянием*.

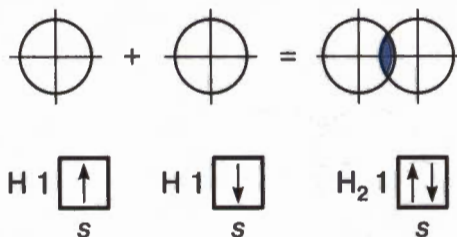


Рис. 14. Схема образования химической связи между атомами водорода

Чем выше энергия связи и чем короче межъядерное расстояние, тем прочнее химическая связь и тем устойчивее вещество к распаду или к воздействию других веществ.

Существует и другой теоретический подход к образованию химической связи. Так как в области перекрытия электронных оболочек вероятность нахождения электронов двух ядер одинакова, то через область перекрытия возможен обмен электронами и после образования связи между атомами водорода имеется некоторая одинаковая вероятность встретить электрон одного атома у ядра как этого же атома, так и у ядра другого атома. Следовательно, два электрона двух атомов становятся принадлежащими сразу обоим атомам, т. е. образуется одна общая электронная оболочка, или, как говорят, молекулярная орбиталь.

Перекрытие электронных оболочек атомов со сближением ядер атомов соответствует математической операции *сложения электронных плотностей* с образованием *связывающей молекулярной орбитали* (рис. 15, б). Операция сложения осуществляется только с атомными орбиталями, имеющими антипараллельные спины.

Если спины электронов параллельны, то эти электроны отталкивают атомы, что соответствует математической операции *вычитания электронных плотностей*. При этом образуется так называемая *разрыхляющая* (не связывающая) молекулярная орбиталь, препятствующая сближению атомов (рис. 15, а).

Энергия связывающей молекулярной орбитали ниже, чем разрыхляющей, поэтому связывающая орбиталь (рис. 15, б) расположена под разрыхляющей (рис. 15, а).

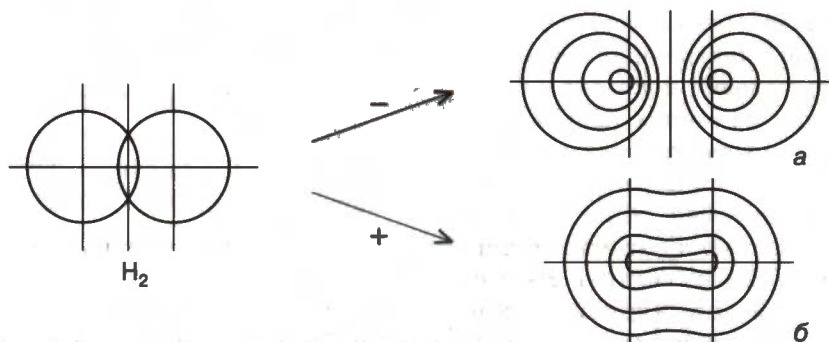


Рис. 15. Схема образования химической связи между атомами водорода

Способ образования химической связи объединением двух электронов двух атомов в одну пару, занимающую электронную орбиталь, называется ковалентным. (Ниже мы ознакомимся с другим способом образования связи — донорно-акцепторным, при котором один атом предоставляет сразу пару электронов, а второй атом — пустую, свободную орбиталь. Результат будет тот же самый — связь осуществляется парой электронов.)

Ковалентная химическая связь наиболее типична для молекул в газовом состоянии веществ. В жидком и кристаллическом состоянии возникают некоторые другие типы связи — водородная, металлическая, с которыми мы также ознакомимся ниже.

Образование связи между атомами водорода осуществляется двумя одинаковыми атомами, и образующаяся пара электронов в равной мере принадлежит обоим атомам. Это означает, что зона перекрывания электронных орбиталей, или область повышенной электронной плотности, располагается точно посередине между ядрами атомов. Такую связь принято называть неполярной.

Если связь осуществляется разными атомами, то зона перекрывания электронных оболочек смещается в сторону одного из атомов, и такая связь называется полярной. При полярной связи вероятность нахождения электрона у ядра одного из атомов выше, чем у другого.

Теоретически можно подойти к случаю, когда область перекрывания полностью смещена к одному из ядер. Это означает, что электрон одного из атомов перешел в сферу притяжения другого атома и вероятность нахождения сразу двух электронов у одного из ядер равна 100%. Такая связь называется ионной. Однако неизвестно ни одной молекулы с полным перемещением пары электронов к одному из ядер.

В научной и учебной литературе часто используется понятие «ионная связь», когда говорят об очень сильно полярной связи. Но чаще всего под ионной связью понимают связь между частицами в молекуле или в кристалле, когда они, находясь в воде (или другом полярном растворителе), переходят в состояние противоположно заряженных ионов. Такой раствор проводит электрический ток.

Способность атома перетягивать на себя область перекрывания электронных облаков зависит от соотношения способностей атома принимать или отдавать электрон. Обычно способность принимать электрон в несколько раз ниже способности отдавать электрон (если их численно выражать в кДж/моль). Поэтому, пользуясь значениями энергии ионизации двух реагирующих атомов, можно предсказать направление смещения зоны перекрывания и образование положительного и отрицательного зарядов на атомах.

Чем выше энергия ионизации, т. е. чем труднее от атома оторвать электрон, тем сильнее будет атом притягивать к себе электрон другого атома, и при этом он будет нести на себе более высокий отрицательный заряд. Про такой атом говорят, что он обладает более высокой *электроотрицательностью*.

В научной литературе электроотрицательность атома выражают полусуммой энергий ионизации и сродства к электрону. Но так как энергия ионизации обычно бывает намного больше энергии сродства к электрону, мы будем пользоваться для характеристики химических связей энергиями ионизации атомов.

Энергия ионизации лития равна 520,1 кДж/моль, энергия ионизации фтора равна 1680,6 кДж/моль. Таким образом, можно ожидать, что в молекуле LiF область перекрывания будет смещена в сторону ядра атома фтора, как более электроотрицательного элемента. Таким образом, из-за того, что способность оттягивать на себя электронную плотность у фтора больше, чем у лития, молекула LiF сильно полярна (связь ионная).

При переходе вдоль по периоду от атомов щелочных металлов к атомам галогенов электроотрицательность возрастает. Элемент, расположенный правее в периодической системе, будет нести некоторый избыточный отрицательный заряд в образовавшейся молекуле. При переходе вниз по группе энергии ионизация атома элемента понижается и способность оттягивать электронную плотность также понижается.

Сравним молекулы F_2 , HF, LiF, CsF. На рисунке 16 область перекрывания электронных орбиталей изображена двумя точками и

показано относительное смещение ее к одному из атомов. Молекула F_2 , как состоящая из двух одинаковых атомов, образована неполярной связью — зона перекрывания расположена точно посередине между ядрами атомов. В молекуле HF зона перекрывания смещена в сторону ядра атома фтора. В молекуле LiF связь еще более полярна — зона перекрывания находится еще ближе к ядру атома фтора, так как литий слабее удерживает электрон по сравнению с водородом. В молекуле CsF смещение еще более значительно — атом цезия больше и слабее удерживает электрон. Связь в молекуле наиболее близка к ионной.

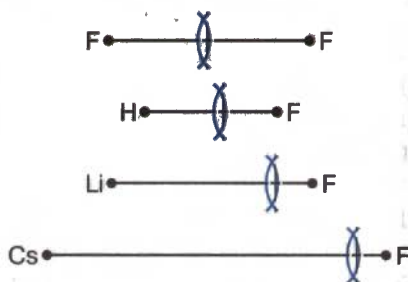


Рис. 16. Сравнение молекул F_2 , HF , LiF и CsF по расположению областей перекрывания электронных орбиталей

Таким образом, чем сильнее различие в энергиях ионизации образующих молекулу атомов, тем полярнее связь. Смещение зоны перекрывания происходит в сторону ядра того из атомов, который расположен выше и правее в периодической системе (т. е. обладает более сильными окислительными свойствами).

Вид химической связи зависит от условий существования молекулы. Слабо полярная связь в зависимости от вида окружающих молекул (например, в различных растворителях или в кристаллическом состоянии вещества) может превращаться в сильно полярную, близкую к ионной связи.



1. Какова форма электрона, находящегося в пространстве, лишенном каких-либо полей, в том числе и ядерного?
2. Приведите как можно больше доказательств существования молекул.
3. Изучая типы соединений элементов с кислородом и водородом, Д. И. Менделеев пришел к выводу, что сумма максимальных значений валентностей элемента по водороду и по кислороду для многих элементов равняется восьми. Объясните причину этого явления.
4. Что описывают приведенные модели ряда молекул водорода? Каковы их преимущества и недостатки?
 $H - H$
 $H \times H$
5. Обсудите, как изменяется полярность связей в ряду молекул соединений с водородом элементов 2-го периода. То же самое — для молекул соединений с хлором.
 $H \uparrow \downarrow H$
 H_2 1

§ 7. ОДИНАРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Форма электронных орбиталей атома лития похожа на форму орбиталей водорода, но у атома лития имеется два электронных уровня и два s -подуровня (рис. 17). В молекуле LiH перекрываются $2s$ -орбиталь атома лития и $1s$ -орбиталь водорода. Внутренние орбитали атома лития, в данном случае $1s$, не оказывают значительного влияния на химическую связь, и в дальнейшем для других элементов мы их изображать не будем.

Взаимодействие атомов водорода и бериллия для нас представляет также только теоретический интерес и отличается несколькими трудностями. Попробуем их преодолеть. Атом бериллия имеет два спаренных электрона в $2s$ -орбитали (рис. 18). И в отличие от атома лития в невозбужденном состоянии реагировать с другими атомами не может. Однако энергия расщепления электронов невелика, и энергии химического процесса достаточно для образования двух неспаренных электронов — одного на $2s$ -орбитали и другого на $2p$ -орбитали.

Неустойчивая молекула BeH известна. Можно предположить, что она образовалась перекрыванием $2s$ -орбитали атома бериллия с $1s$ -оболочкой атома водорода, как это изображено на рисунке 18. Однако энергетически более выгодно образование молекулы BeH_2 .

Строение молекулы BeH_2 не объясняется рассмотренными ранее представлениями о простом перекрывании электронных оболочек. Действительно, перекрывание $2p$ -оболочки возбужденного атома бериллия с $1s$ -оболочкой атома водорода легко объяснимо, но со-

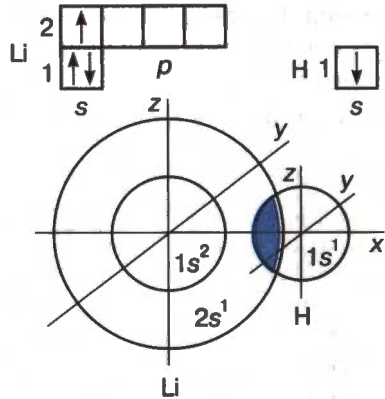


Рис. 17. Схема образования молекулы LiH

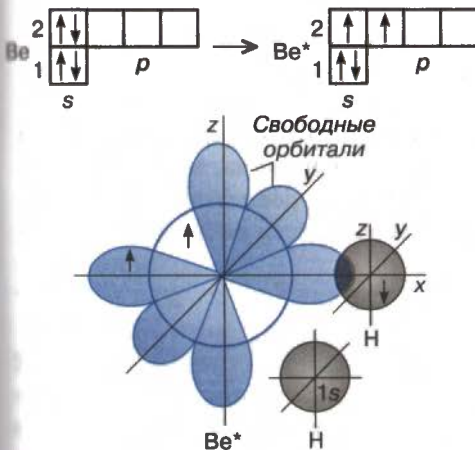


Рис. 18. Схема образования молекулы BeH

вершено не ясно, как и в каком направлении происходит перекрывание с оболочкой второго атома водорода. Это перекрывание может произойти в самых различных местах. Следовательно, угол между связями Be—H также может быть различным. Если произойдет перекрывание $1s$ -оболочек двух атомов водорода с $2p$ -, $2s$ -оболочками атома бериллия, то, очевидно, связи Be—H будут энергетически неравноценны.

Между тем экспериментально и на основании многочисленных теоретических предпосылок установлено, что в молекуле BeH_2 :

1. Обе связи Be—H энергетически совершенно равноценны.
2. Угол между связями равен 180° , т. е. все три атома расположены на одной прямой H—Be—H.
3. Молекула BeH_2 не обладает моментом диполя, т. е. она неполярна, хотя связи Be—H полярны. Это также говорит о линейности молекулы.

Ответы на все возникшие противоречия дает представление о гибридизации орбиталей. *Гибридизация — это перераспределение электронных плотностей близких по энергии орбиталей, которое приводит к их энергетической равноценности.* При этом образуются гибридные орбитали, которые энергетически равноценны, имеют одинаковую электронную плотность и, следовательно, одинаковую форму.

У возбужденного атома бериллия $2s$ - и $2p$ -орбитали энергетически не слишком сильно различаются, а так как молекула BeH_2 линейна, нужно найти такой результат выравнивания s - и p -орбиталей, чтобы они стали одинаковы и располагались относительно друг друга под углом 180° .

Попробуйте, не заглядывая дальше в текст, решить эту задачу. Было бы очень интересно задать эту задачу компьютеру.

На рисунке 19 показан результат sp -гибридизации — образование двух гибридных sp -орбиталей. Каждая гибридная оболочка имеет большую вытянутость по одну сторону ядра, чем по другую. В перекрывании с орбиталями атомов водорода (или других атомов) участвуют только более вытянутые части гибридных оболо-

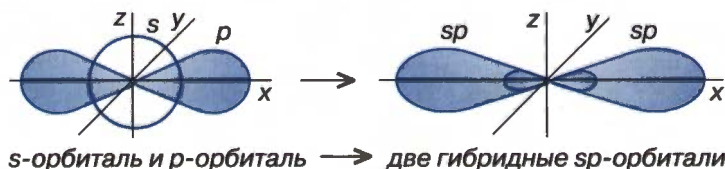


Рис. 19. Схема sp -гибридизации электронных орбиталей

чек. Одно из главных преимуществ любых гибридных оболочек заключается в их высокой степени направленности, что способствует более глубокому перекрыванию с орбиталями присоединяющихся атомов. В результате образовавшиеся связи оказываются более прочными, а более прочные связи приводят к более выгодному низкому энергетическому состоянию молекулы.

На рисунке 20 показана линейная молекула BeH_2 . Обратите внимание на то, что у атома бериллия негибридные незаполненные две s -оболочки направлены под углом 90° друг к другу и к двум гибридным оболочкам. Таким образом, молекула BeH_2 имеет две равноценные связи $\text{Be}-\text{H}$, расположенные под углом 180° . Несмотря на полярность каждой связи, молекула в целом неполярна (ее электрический момент диполя равен нулю). Из-за взаимного перекрывания всех неспаренных электронов молекула диамагнитна.

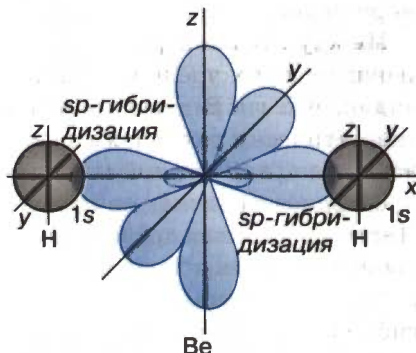


Рис. 20. Модель молекулы BeH_2

Задание. Самостоятельно рассмотрите строение и свойства молекулы BH_3 . Возможно ли образование молекулы и какой с невозбужденным атомом бора? Сколько связей может образовывать возбужденный атом бора? Каковы возможные углы между связями в молекуле BH_3 ?

Экспериментально и теоретическими расчетами показано, что молекула BH_3 не имеет электрического момента диполя, что означает, что она плоская и углы между связями равны по 120° . Все три связи энергетически равноценны.

На основании этих данных предложите модель молекулы BH_3 . Не смотрите в последующий текст. Можно ли объяснить структуру молекулы BH_3 , не прибегая к гибридизации электронных орбиталей?

Строение молекулы BH_3 представлено на рисунке 21. Из двух p -орбиталей и одной $2s$ -орбитали возбужденного атома бора путем sp^2 -гибридизации получаются три равноценные орбитали, электронные оболочки которых расположены под углом 120° друг к другу, т. е. на плоскости. Свободная, вакантная одна $2p$ -оболоч-

ка располагается перпендикулярно этой плоскости по обе ее стороны. Молекула неполярна и диамагнитна. Заметим, что молекула BH_3 неустойчива и существует в более устойчивом димерном состоянии B_2H_6 .

Из двух рассмотренных примеров — молекул BeH_2 и BH_3 — видно, что гибридные орбитали энергетически равноценны и поэтому все углы (на плоскости, в пространстве) между связями с гибридными орбиталями равны. Число гибридных орбиталей равно числу исходных электронных орбиталей атома. В гибридизации могут принимать участие заполненные одним или двумя электронами орбитали. Состояние гибридизации записывается формулой, в которой указываются подуровни исходных электронных орбиталей, а в верхнем индексе над символом подуровня записывается число орбиталей (но не число электронов!). Одна орбиталь в верхнем индексе не указывается. Таким образом, сумма индексов показывает число исходных и гибридных электронных орбиталей. Например, sp^2 — показывает наличие трех гибридных sp^2 -орбиталей.

Теперь можно сформулировать новое определение *валентности*. Так как область перекрывания образуется двумя электронами с противоположными спинами, число областей перекрывания, равное числу неспаренных электронов каждого атома, равно числу связей атома с другими атомами, или его валентности.

О состоянии гибридизации обычно судят на основании экспериментальных данных по величинам углов между связями. Вам же нужно уметь предсказывать угол между связями, зная состояние гибридизации. Вы уже знаете, что при sp -гибридизации угол равен 180° , при sp^2 -гибридизации угол равен 120° . Ниже предстоит ознакомиться и с другими типами гибридизации.

Рассмотренные выше молекулы BeH_2 и BH_3 не представляют практического интереса. Вы, если не будете химиком, никогда не встретитесь с этими веществами. Но следующая молекула, молекула метана CH_4 , имеет огромное теоретическое и практическое значение (то же можно сказать и о молекулах NH_3 и H_2O).

Метан CH_4 — это газообразное топливо. Это вещество, хотя и входит в состав атмосферы в незначительном количестве, сильно

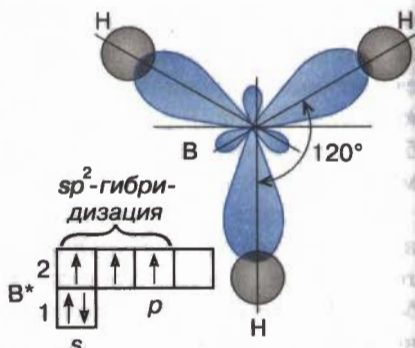


Рис. 21. Модель молекулы BeH_3

влияет на ее свойства. Метан — это болотный газ, те самые пузырьки газа, которые поднимаются из воды пруда, озера или спокойной реки к их поверхности. Метан — это начало новой ветви химии — органической, химии с участием атомов углерода как основы всего живого на Земле. Нам пока не известно ни одной формы жизни, построенной не на углероде (и, конечно, на водороде и кислороде).

Перейдем к рассмотрению структуры молекулы метана. Именно для объяснения четырехвалентности углерода в органических соединениях и их структур введено понятие гибридизации.

Задание. Самостоятельно рассмотрите атом углерода в невозбужденном состоянии. Какое валентное состояние атома углерода возможно? Какое соединение (хотя бы формально) отвечает такой молекуле? Обсудите возбужденное состояние атома углерода и различные подходы к строению молекулы метана.

Без гибридизации в возбужденном состоянии углерод имеет три $2p$ -электрона и один $2s$ -электрон. Можно было бы ожидать, что углерод способен образовать три одинаковые связи перекрыванием $2p$ -орбиталей и одну связь другого типа перекрыванием $2s$ -орбитали. Тогда углы между тремя связями первого типа должны были бы равняться 90° и отличаться от угла, образованного четвертой связью.

Однако в простейшей молекуле метана CH_4 все углы между четырьмя связями C—H равны точно $109^\circ 28'$. Такой угол получается, если соединить центр тяжести тетраэдра — правильной пирамиды с основанием и всеми тремя гранями из равносторонних треугольников — с его вершинами (рис. 22).

Углерод в молекуле метана находится в sp^3 -гибридном состоянии (рис. 23). В молекуле и у атома углерода нет пустых, вакантных p -орбиталей (как это было в молекулах BeH_2 и BH_3). Все четыре гибридные sp^3 -орбитали энергетически равноценны, и угол между связями равен $109^\circ 28'$. Вследствие отсутствия неспаренных электронов молекула диамагнитна. Молекула неполярна (электри-

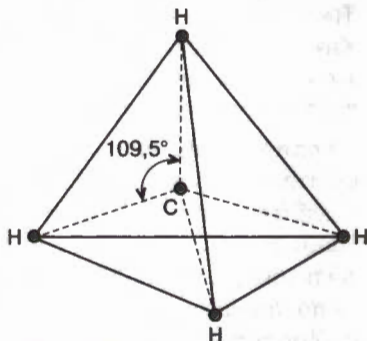


Рис. 22. Тетраэдр и тетраэдрический угол

ческий момент диполя равен нулю), хотя связи С—Н полярны (укажите, к какому атому смещены зоны перекрывания).

В подгруппе сверху вниз у молекул SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 сохраняется тетраэдрический угол между связями и, следовательно, одно и то же состояние гибридизации sp^3 . Но с ростом размеров атомов Si, Ge, Sn связи Э—Н становятся длиннее и все менее прочными — молекула SnH_4 очень нестабильна, а молекула PbH_4 , повидимому, не существует.

Перейдем к обсуждению следующей молекулы — молекулы аммиака. Аммиак — важнейшее для развития нашей цивилизации вещество: из него получают азотную кислоту, удобрения и огромное число других веществ.

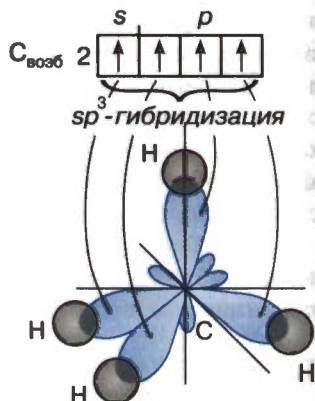


Рис. 23. Модель молекулы метана

Задание. Самостоятельно обсудите возможные модели молекулы NH_3 . Нарисуйте диаграмму распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням атома азота.

Требуется ли перевод атома в возбужденное состояние?

Каковы возможные валентные состояния атома азота и углы между связями?

Если не привлекать представлений о гибридизации электронных орбиталей, то в молекуле NH_3 все три связи имели бы углы по 90° . В действительности же в молекуле аммиака углы между связями равны по $107^\circ 17'$, что очень близко к величине $109^\circ 28'$ угла между связями при тетраэдрическом их расположении. Поэтому можно предположить sp^3 -гибридизацию электронных орбиталей атома азота, причем в гибридизации участвует $2s$ -орбиталь, заполненная парой электронов, и получается также одна sp^3 -гибридная орбиталь, заполненная парой электронов.

Структура молекулы NH_3 представлена на рисунке 24.

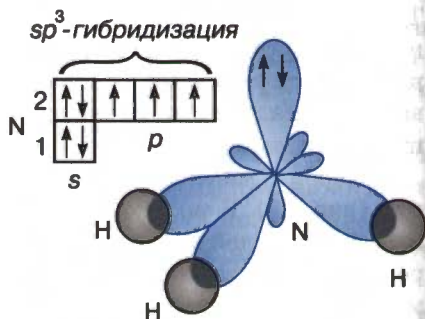


Рис. 24. Модель молекулы аммиака

То, что угол между связями несколько меньше тетраэдрического, можно объяснить отталкиванием областей перекрывания связей N—H от оболочки, заполненной парой электронов.

Молекула NH_3 диамагнитна. Молекула NH_3 полярна из-за неполной компенсации моментов диполя связей N—H и заполненной орбитали.

Интересно отметить, что в молекуле PH_3 угол между связями равен $93^\circ 36'$, что говорит об отсутствии гибридизации $3s$ - и $3p$ -орбиталей атома фосфора (рис. 25). То, что угол между связями P—H несколько больше 90° , возможно, объясняется взаимным отталкиванием атомов водорода или незначительной частичной гибридизацией.

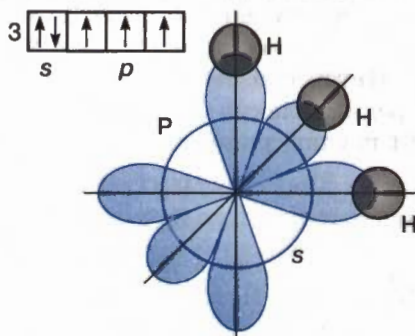


Рис. 25. Модель молекулы PH_3

Следующая в изучаемом ряду молекул — молекула воды H_2O . Без воды жизненные процессы на Земле невозможны. Вода — основа геологических процессов на Земле. Казалось бы, вода давно и хорошо изучена и мы все знаем о ней, в действительности же чем дальше развивается наука, тем больше мы узнаем о воде и тем больше неожиданного в строении и свойствах ее нам открывается.

Совсем недавно считалось, что угол между связями в молекуле воды равен 90° . Нарисуйте диаграмму распределения электронов по уровням и подуровням в атоме кислорода, и вы увидите, что у него есть две $2p$ -орбитали, содержащие по одному электрону. Именно это и привело к мнению, что в молекуле воды угол между связями равен 90° .

В молекуле воды угол между связями равен $104,5^\circ$, что очень близко к величине тетраэдрического угла и что позволяет предположить sp^3 -гибридизацию электронных орбиталей атома кислорода. При гибридизации образуются две заполненные гибридные орбитали и две наполовину заполненные, участвующие в образовании связи с атомами водорода (рис. 26).

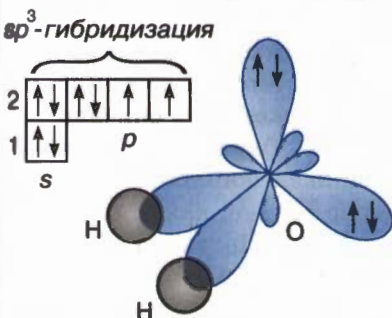


Рис. 26. Модель молекулы воды

Молекула воды сильно полярна ($\mu = 6,13 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Ряд важ-

нейших свойств воды — как растворителя и как вещества, образующего водородные связи (см. ниже), приводящие к аномальным свойствам воды, — обусловлен высокой полярностью ее молекул.

Таким образом, разные по составу молекулы CH_4 , NH_3 и H_2O имеют почти одинаковое пространственное расположение связей. Этот удивительный факт, несомненно, подтверждает гибридизацию орбиталей.

Интересно посмотреть, как изменяются углы между связями среди молекул соединений с водородом в главной подгруппе VI группы элементов:

H_2O	104,5°	H_2Se	91°
H_2S	92°	H_2Te	89°

Сверху вниз в подгруппе угол между связями в молекулах $\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{S}—\text{H}_2\text{Se}—\text{H}_2\text{Te}$ резко уменьшается при переходе от воды к сероводороду. Поэтому можно предположить, что только у кислорода происходит гибридизация орбиталей, а у нижерасположенных в периодической системе элементов она отсутствует. Ни один из углов между связями в этих молекулах не равен точно 90°. По-видимому, это обусловлено наличием сил взаимного отталкивания и притяжения атомов водорода и заполненных орбиталей. (Попытайтесь самостоятельно сопоставить эти силы, чтобы объяснить углы между связями.)

Задание. Как объяснить, что в молекуле H_2S угол больше 90°, а в молекуле H_2Te , наоборот, меньше 90°?

Приведите как можно больше различных вариантов объяснений, и чем больше каждый из вас их предложит — тем выше будет оценка за работу.

Следующая молекула в ряду рассматриваемых соединений с водородом — это *молекула фтороводорода*. Молекула состоит из двух атомов H и F, и ее строение вполне может быть описано без представления о гибридизации орбиталей. Однако свойства HF очень сильно отличаются от свойств нижележащих в периодической системе HCl, HBr и HI (примерно так же, как отличается NH_3 от PH_3 и AsH_3 и H_2O от H_2S , H_2Se и H_2Te). Молекула HF очень полярная и обладает, как и молекулы NH_3 и H_2O , способностью образовывать довольно прочные связи между молекулами (водородные связи), что приводит к ряду аномальных свойств этих ве-

ществ в жидком и кристаллическом состоянии. Поэтому предполагают, что даже в молекуле HF $2s$ - и $2p$ -орбитали атома фтора находятся в sp^3 -гибридном состоянии.

Задание. Нарисуйте модели молекулы HF без гибридизации и с гибридизацией электронных орбиталей и перечислите все вытекающие из этих моделей различия в предсказываемых свойствах вещества.

Выше мы рассмотрели примеры молекул, в образовании химической связи которых принимала участие только одна электронная пара. Такая связь называется *одинарной* (иногда ее называют *ординарной*, т. е. обычной). Этот вид связи принято обозначать одной черточкой, соединяющей символы взаимодействующих атомов.

Существованием только одинарной связи невозможно объяснить некоторые свойства многих простых (O_2 , N_2) и более сложных молекул. Об этом пойдет речь ниже.



1. Изобразите модели молекул:



Укажите молекулы с полярными и неполярными связями. Сравните молекулы HF и HCl по степени полярности связи.

2. Молекула тетрахлорида углерода имеет форму тетраэдра. Каков угол между связями $\text{C}-\text{Cl}$ и каково состояние гибридизации электронных орбиталей атома углерода?

3. Каковы углы между связями в молекулах NH_3 и PH_3 ? Приведите любые, но научно обоснованные объяснения, почему в молекуле NH_3 угол между связями меньше предсказываемого теоретически, а в молекуле PH_3 — больше.

4. Молекула BF_3 плоская, с углом между связями 120° . Каково состояние гибридизации электронных орбиталей атома бора?

5. Изобразите модели молекул:



Предскажите углы между связями и тип гибридизации орбиталей центрального атома. Укажите направление смещения областей перекрывания орбиталей. Те атомы, к которым сместились области перекрывания, обозначьте знаком «минус», а те, от которых произошло смещение, — знаком «плюс».

Сравните однотипные молекулы (типа BeF_2 и BeCl_2) по степени полярности связи.



6. Предельные углеводороды реагируют с галогенами (хлор, бром). Например:



вплоть до CCl_4 . Закончите написание уравнений остальных реакций. Взаимодействие CH_4 с Cl_2 проходит спокойно только на рассеянном свете и в темноте. Под действием солнечного света реакция проходит со взрывом. Реакция с бромом в тех же условиях проходит менее активно. Нарисуйте модели молекул CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 , а также Cl_2 и HCl .

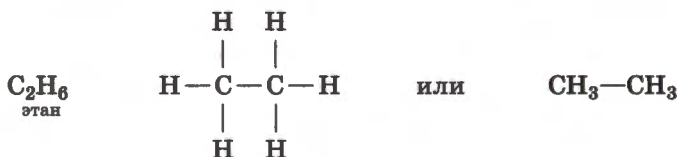
Каждую из реакций опишите: какие связи разрываются, какие связи образуются и т. п.

Все то же самое осуществите и для случая взаимодействия с бромом. Как вы думаете, почему реакция с иодом в этих условиях практически не проходит?

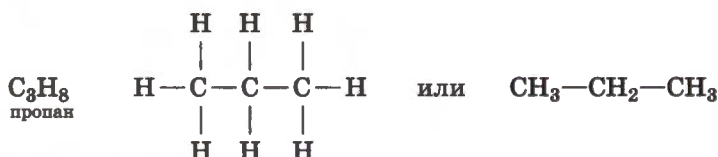
§ 8. ДВОЙНАЯ И ТРОЙНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Для изучения других, более сложных видов химической связи обратимся к некоторым примерам молекул из органической химии. Органическими соединениями называют вещества, в состав которых входит углерод. Большая группа органических соединений состоит только из углерода и водорода, и вследствие этого их называют *углеводородами*. Ниже здесь мы обсудим строение молекул только некоторых углеводородов, простейшим представителем которых является метан CH_4 .

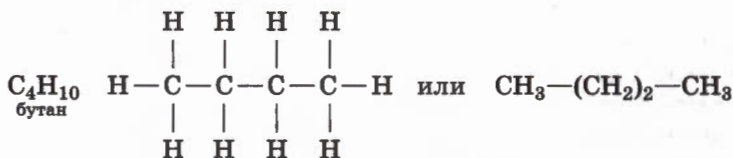
Характерной особенностью атомов углерода является его способность образовывать молекулы, в которых несколько атомов углерода соединены между собой. Причем углерод проявляет четырехвалентное состояние. Например, углеводород этан имеет следующий состав и строение, отображенное одинарными связями:



Углеводород пропан:



Углеводород бутан:



Если сравнить между собой состав этих соединений, то мы увидим, что каждая следующая молекула отличается от предыдущей на составную часть, отвечающую группе CH_2 .

Прибавляя к формуле метана и к последующим формулам группы CH_2 , получим *гомологический ряд* метана («гомология» — подобие).

В этом гомологическом ряду метан является первым членом ряда, этан C_2H_6 — вторым и т. д. Формулы углеводородов этого гомологического ряда отвечают общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n — число углеродных атомов.

Вещества, входящие в гомологический ряд, характеризуются некоторыми общими свойствами. В гомологический ряд метана входят соединения, отличающиеся сходством молекул, значительной их прочностью, отсутствием способности к реакциям присоединения. Поэтому эти соединения получили и другое название — *парафины* («малодеятельные»).

Остановимся на строении только одной молекулы ряда — *этана*. В этой молекуле, как и во всех гомологах ряда, атомы углерода связаны между собой одинарными связями (рис. 27). Все связи атомов углерода полностью насыщены атомами водорода. Поэто-

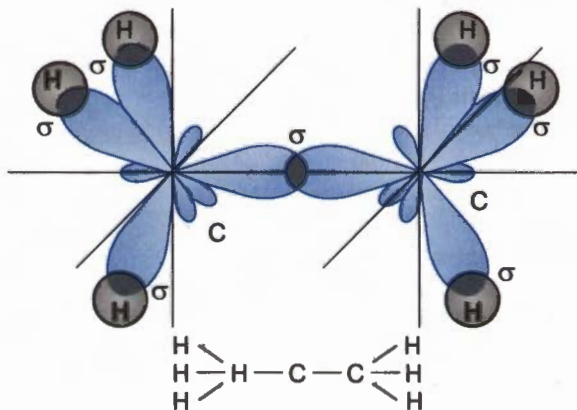


Рис. 27. Строение молекулы этана C_2H_6

му у этих углеводородов имеются еще два названия — *предельные*, или *насыщенные углеводороды*, (или другие: *алканы*, *жирные* или *алифатические соединения*).

Углы между всеми связями в молекуле этана почти точно равны между собой и не отличаются от углов в молекуле метана. Следовательно, можно предположить, что $2s^22p^2$ -орбитали атомов углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации.

Кроме гомологического ряда предельных углеводородов C_nH_{2n+2} существует и *ряд непредельных углеводородов* общей формулы C_nH_{2n} , первым представителем которого является *этилен*, или *этен*, C_2H_4 . (При $n = 1$ получается частица состава CH_2 , существующая в газовой фазе, но очень неустойчивая, которую мы не будем обсуждать.) Этот гомологический ряд называется *рядом этиленовых углеводородов (алкены, олефины)*.

Посмотрим, как можно описать строение молекулы C_2H_4 , предполагая, что углерод сохраняет свое четырехвалентное состояние.

В молекуле C_2H_4 углы между связями $H-C-H$ и $H-C-C$ равны примерно по 120° . Из этого можно сделать предположение о sp^2 -гибридизации электронных орбиталей атома углерода. Наибольшие трудности возникают для объяснения характера связи $C-C$.

Энергия связи $C-C$ в молекуле этана равна 335 кДж/моль. Но в молекуле этилена та же связь характеризуется энергией связи 592 кДж/моль. Если бы в молекуле этилена атомы углерода были связаны такой же связью, как в молекуле этана, то можно было бы ожидать близких значений энергий связи в этих молекулах. Однако это не так. Энергия связи между атомами углерода в молекуле этилена чуть ли не в 2 раза больше, чем в этане. За счет чего связь $C-C$ в молекуле этилена так сильно возросла?

Один из ответов на этот вопрос может дать модель молекулы, представленная на рисунке 28, где структура молекулы изображена в предположении sp^2 -гибридизации электронных орбиталей двух атомов углерода. Все связи $C-H$ в молекуле этилена лежат в одной плоскости, под углом около 120° . Существенным моментом в этой модели является то, что у каждого атома углерода имеется по одной негибридной $2p$ -орбитали, содер-

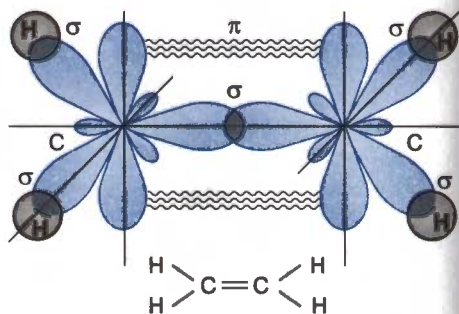


Рис. 28. Строение молекулы этилена C_2H_4

жащей по одному электрону. Гантелеобразные поверхности этих оболочек расположены перпендикулярно плоскости рисунка, но изображены в одной плоскости с гибридными оболочками и зонами их перекрывания.

Для объяснения столь большой разницы в энергиях связи атомов углерода в молекулах этилена и этана ($592 - 335 = 257$ кДж/моль) следует принять, что негибридные p -оболочки атомов углерода также могут взаимодействовать между собой, но боковыми областями своих гантелеобразных оболочек. Такое взаимодействие на рисунке 29 изображено волнистыми линиями. *Связь, образованная посредством перекрывания боковых областей p -оболочек, называется π -связью («пи»-связь).*

У связей, с которыми мы имели дело раньше, область перекрывания оболочек находится на прямой, соединяющей ядра двух взаимодействующих атомов, — такая связь называется σ -связью («сигма»-связь). При помощи σ -связи образованы молекулы CH_4 , NH_3 , H_2O , HF и др. В молекуле этана C_2H_6 имеется шесть σ -связей $\text{C}-\text{H}$ и одна σ -связь $\text{C}-\text{C}$.

В молекуле этилена C_2H_4 четыре связи $\text{C}-\text{H}$ и одна связь $\text{C}-\text{C}$ также σ -связи. Но атомы углерода связаны между собой дополнительно одной π -связью. (Обратите внимание, что π -связь одна, а областей перекрывания две — по обе стороны от плоскости рисунка.) По-видимому, на долю π -связи приходится 257 кДж/моль, если предположить, что σ -связи $\text{C}-\text{C}$ в молекулах этана и этилена одинаковы.

Таким образом, двойная связь — это одна σ -связь и одна π -связь между двумя атомами. Двойная связь обозначается в структурной формуле соединения двумя одинаковыми черточками: $\text{C}=\text{C}$, тем самым сохраняется представление о четы-

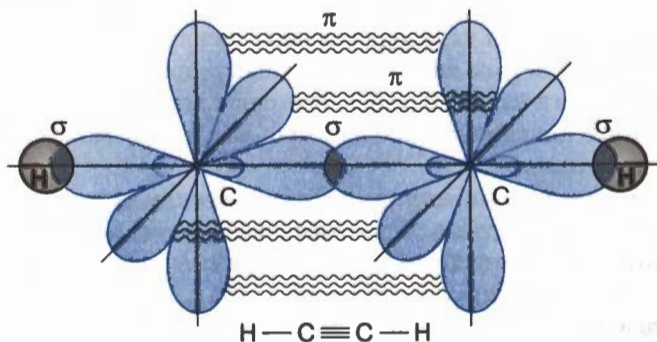
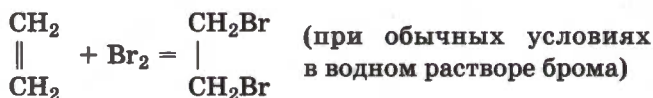
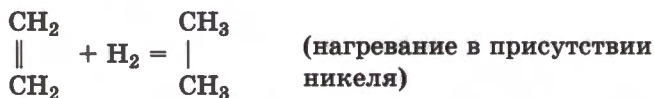


Рис. 29. Строение молекулы ацетилена C_2H_2

рехвалентном состоянии углерода в таких молекулах, как этилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, молекулах его гомологического ряда и др.

Наличие двойной связи в молекуле этилена подтверждается многочисленными реакциями присоединения, например, водорода или брома:



Кроме гомологического ряда предельных углеводородов и гомологического ряда этиленовых углеводородов имеется еще ряд соединений, объединяемых в гомологическом ряду *ацетиленовых углеводородов (алкины)*, с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Первым представителем этого ряда является *ацетилен*, или *этин*, C_2H_2 .

Молекула ацетилена линейна, т. е. все четыре атома расположены на одной прямой. Это говорит в пользу *sp*-гибридизации электронных орбиталей атомов углерода. Энергия связи между атомами углерода в молекуле ацетилена резко отличается от энергий связи в молекулах этана и этилена — она равна 811 кДж/моль. Можно предположить, что к двойной связи прибавляется еще одна, столь сильно повышающая энергию связи.

Перечисленные особенности молекулы ацетилена хорошо объясняются моделью, изображенной на рисунке 29. При *sp*-гибридизации у каждого атома углерода имеется по две *2p*-негибридные орбитали. Располагаются их оболочки по отношению друг к другу под углом 90° и перпендикулярно прямой линии атомов $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$, по которой два атома углерода связаны σ -связью гибридных орбиталей. Взаимодействие двух негибридных *p*-орбиталей атомов углерода создает две π -связи. В результате связь между атомами углерода в молекуле ацетилена наиболее прочная в ряду молекул этан — этилен — ацетилен.

Таким образом, в молекуле ацетилена между атомами углерода образуется тройная связь. *Тройная связь — это одна σ -связь и две π -связи*. В структурной формуле тройная связь обозначается *тремя черточками*.

То, что в молекуле ацетилена имеется тройная связь, подтверждается реакциями присоединения. Причем к 1 моль ацетилена

присоединяются 2 моль водорода или брома, а не 1 моль, как в случае этилена:



В реакциях с ацетиленом разрываются две π -связи, но протекают реакции значительно легче, чем с этиленом. На первой стадии может образоваться этилен или его производное, а затем образуется этан или тетрабромэтан.

Ниже для сравнения обобщены свойства рассмотренных видов связи. Из этой таблицы видно, что энергия двойной связи не равна удвоенной энергии одинарной связи, а энергия тройной связи не равна ее утроенной энергии. Энергетические вклады одной и второй π -связей не одинаковы.

Химическая связь	Название связи	Угол между связями Н—С—С	Тип гибридизации электронных орбиталей атома углерода	Характер связи	Энергия связи, кДж/моль	Разность, кДж/моль (вклад π -связи)
С—С	Одинарная	$\sim 109^\circ$	sp^3	σ	335	—
С=С	Двойная	$\sim 120^\circ$	sp^2	$\sigma + \pi$	592	257
С $\equiv$ С	Тройная	180°	sp	$\sigma + 2\pi$	811	219

Следует заметить, что все связи в молекуле влияют друг на друга и одна и та же связь может заметно изменить свою прочность при появлении в молекуле каких-либо новых связей (а также атомов или групп атомов). Например, связи С—Н у атомов С, связанного с другим атомом С одинарной, двойной или тройной связью, различны. Это можно проследить, сопоставляя длины связей С—Н:

Межъядерное расстояние С—Н, нм

Этан	0,111
Этилен	0,107
Ацетилен	0,106

Иногда о природе связи можно судить по ее прочности. Например, энергия связи в молекуле азота N_2 равна 942 кДж/моль. Это самая прочная из двухатомных молекул. Поэтому можно предположить, что в молекуле N_2 в связи участвуют негибридные $2p$ -орбитали, образующие одну σ - и две π -связи, как это изображено на рисунке 30.

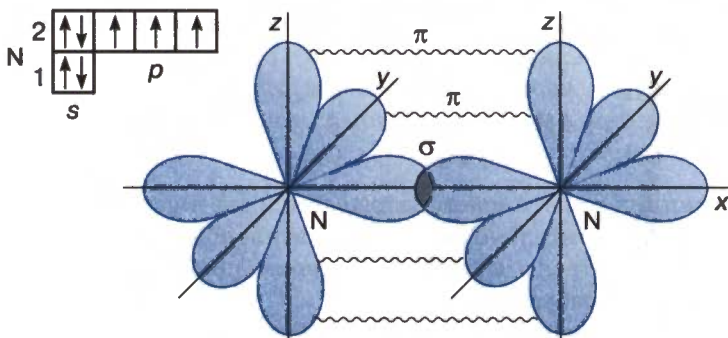


Рис. 30. Модель молекулы азота

Подумайте, можно ли привлечь понятие гибридизации к построению модели молекулы азота. Не можете ли вы предложить какие-либо приемлемые объяснения, почему тройная связь в молекуле азота прочнее тройной связи $C \equiv C$ в молекуле ацетилена?

Задание. Часто формулу молекулы кислорода записывают с двойной связью $O=O$. Нарисуйте модель такой молекулы. Энергия связи O_2 равна 494 кДж/моль. Объясняет ли ваша модель сравнение с энергиями одинарной и двойной связей? Удается ли вам использовать гибридизацию орбиталей при построении модели O_2 ?

Молекула кислорода парамагнитна, т. е. в ней есть неспаренные электроны (точнее, 2 неспаренных электрона). Тот теоретический подход, называемый *методом валентных связей*, которым вы пользовались, не сможет объяснить этого факта. Для этого необходимо воспользоваться другой теорией — методом молекулярных орбиталей, о котором вы можете прочитать в учебниках химии для институтов.

С точки зрения теории химической связи большой теоретический и практический интерес представляют соединения, в которых двойные связи разделены одинарной, например, как в бутадиене (атомы углерода пронумерованы):



(Попытайтесь нарисовать модель этой молекулы.)

По-видимому, в молекуле бутадиена электронные орбитали всех четырех атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибрида-

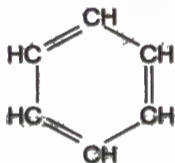
зации, и вы на своем рисунке между атомами углерода 1 и 2 и между 3 и 4 изобразили волнистыми линиями образование π -связей. На вашем рисунке, наверное, π -связи 1—2 и 3—4 образованы взаимным боковым перекрыванием негибридных $2p$ -орбиталей атомов углерода. Такую модель вы нарисовали совершенно правильно. Однако она не объясняет, почему в этой молекуле двойные связи 1—2 и 3—4 несколько слабее, чем в этилене, а одинарная связь 2—3, наоборот, прочнее, чем у этана.

Чтобы объяснить это явление, вам придется предположить, что π -взаимодействие возможно и между атомами углерода 2—3, соединенными одинарной σ -связью. Если вы на своем рисунке изобразите волнистыми линиями такое связывание между атомами 2—3, то окажется, что все четыре электрона негибридных p -орбиталей одновременно связывают четыре атома углерода, т. е. они не принадлежат к какому-либо одному атому углерода или одной связи, они *не локализованы* в определенном месте молекулы. Такие электроны принято называть *делокализованными*. Забегая вперед, заметим, что электропроводимость металлов может быть объяснена делокализацией электронов.

Рассмотренное выше явление, проявляющееся при чередовании одинарных и двойных связей и их взаимным влиянием, носит общее название сопряжения связей. Наиболее ярко это явление проявляется в молекуле бензола.

Один из наиболее сложных вопросов теоретической химии — это природа связей между атомами углерода в ароматических соединениях. Кроме углеводов, молекулы которых представляют собой длинные цепи, существуют углеводороды с молекулами кольцеобразного, или, как чаще говорят, циклического, строения. Среди соединений с замкнутой цепью углеродных атомов особый интерес представляет углеводород бензол C_6H_6 .

Молекула бензола — плоский шестичленный цикл, углы между связями $C-C-C$ все равны по 120° , что позволяет предположить sp^2 -гибридизацию электронных орбиталей атома углерода. Обычно формулу бензола изображают в виде правильного шестиугольника, в котором одной черточкой изображена одинарная σ -связь, а двумя — двойная, $\sigma + \pi$ -связи:



Казалось бы, в этой молекуле связь С—С должна быть длиннее связи С=С, как двойной и более прочной. Однако изучение молекулы показывает, что все расстояния между атомами углерода в бензольном кольце равны. Это свойство молекулы бензола лучше всего объясняется тем, что боковые части оболочек негибридных p -орбиталей атомов углерода перекрываются с такими же оболочками соседних атомов углерода. В этом случае все связи между атомами углерода становятся одинаковыми.

На рисунке 31 показан вид плоскости кольца, т. е. «сверху», и только оболочки гибридных sp^2 -орбиталей, образующие σ -связи.

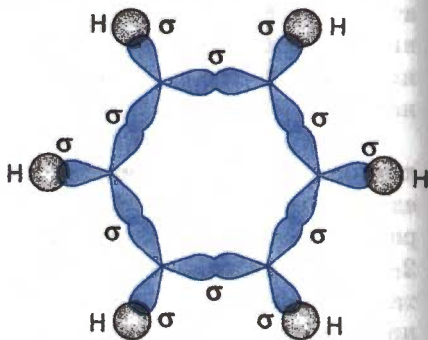


Рис. 31. σ -связи С—С и С—Н в молекуле бензола

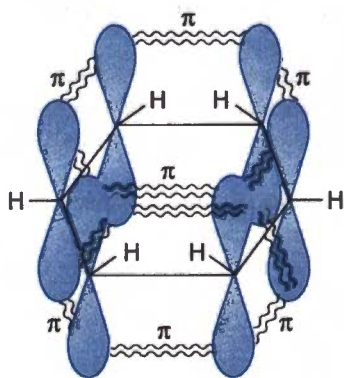
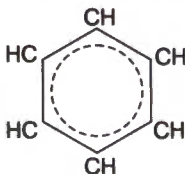


Рис. 32. π -связи С—С в молекуле бензола

На рисунке 32 молекула C_6H_6 показана сбоку и видны только оболочки негибридных p -орбиталей, которые боковым перекрыванием создают π -связь.

Энергия связи между атомами углерода в C_6H_6 равна 505 кДж/моль. Вспомним, что энергия одинарной связи С—С в молекуле этана равна 335 кДж/моль, в молекуле этилена энергия двойной связи С=С равна 592 кДж/моль. Таким образом, энергия связи в молекуле бензола находится примерно посередине между этими величинами. Это показывает, что связи между атомами углерода в бензоле

являются промежуточными между одинарной и двойной. Поэтому, чтобы подчеркнуть это свойство и их одинаковость, формулу бензола иногда изображают так:



Электроны на взаимно перекрывающихся оболочках негибридных p -орбиталей принадлежат не каждому атому или связи, а всей

системе перекрывающихся орбиталей, а в молекуле бензола — всей молекуле в целом. Считают, что эти электроны свободно перемещаются по молекуле. Поэтому их называют *подвижными* или *делокализованными*. Это говорит о том, что молекула бензола может иметь свойства, сближающие ее с металлическими проводниками тока. Для делокализации электронов необходимо, чтобы электронная оболочка одного атома перекрывалась с оболочками нескольких других.

Выше, при обсуждении двойных и тройных связей, мы чаще всего пользовались примерами из органической химии. *Углерод — совершенно особый элемент*. Он способен образовывать огромное число органических соединений, так как обладает сочетанием ряда свойств, отличающих его от остальных элементов. Это:

1. Четырехвалентное состояние атомов углерода, позволяющее ему создавать линейные, плоскостные и объемные структуры.

2. Связь С—С значительно прочнее аналогичных связей в подгруппе углерода.

3. У атома углерода велика склонность к трем типам гибридизации электронных орбиталей.

4. Электронные оболочки π -связей атома углерода благодаря малым размерам атома сильно перекрываются. У других элементов группы π -связи намного слабее или даже вообще не образуются.



1. Нарисуйте модели молекул:

- 1) пропана C_3H_8 2) бутана C_4H_{10} 3) пентана C_5H_{12}

Предскажите углы между связями и тип гибридизации электронных орбиталей атомов углерода. Обсудите каждую связь в молекуле с точки зрения степени ее полярности.

2. Нарисуйте модели молекул:

- 1) пропилена (пропена) C_3H_6 3) пентена C_5H_{10}
2) бутилена (бутена) C_4H_8

Предскажите углы между связями и тип гибридизации электронных орбиталей атомов углерода. Подсчитайте общее число σ - и π -связей в молекуле. Обсудите каждую связь в молекуле с точки зрения степени ее полярности.

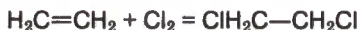
3. Нарисуйте модели молекул:

- 1) пропина C_3H_4 2) бутина C_4H_6 3) пентина C_5H_8

Предскажите углы между связями и тип гибридизации электронных орбиталей атомов углерода. Подсчитайте общее число σ - и π -связей в молекуле. Обсудите каждую связь в молекуле с точки зрения степени ее полярности.

4. Этилен сравнительно легко гидрируется и хлорируется:





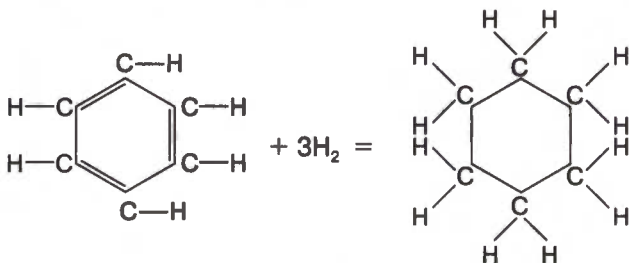
Опишите словами, как изменяются связи в молекулах исходных веществ и продукта. Предскажите продукт взаимодействия этилена с хлороводородом и опишите изменение связей в молекулах, участвующих в реакции.

5. Бензол может быть получен полимеризацией ацетилена при 650 °C:



Дайте словесное описание реакции (характер разрушения и образования связей).

6. Строение молекулы бензола вы знаете. Представьте, что вы провели реакцию гидрирования и получили циклогексан:



Предложите модель молекулы циклогексана. Предскажите углы между связями и проверьте ваше предсказание по учебнику органической химии для вузов.

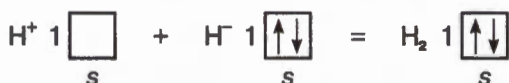
7. В ионе NO_3^- все три связи N—O энергетически равноценны. Ион не имеет момента диполя. Каков угол между связями? Попробуйте нарисовать модель иона.
8. Нарисуйте модели молекулы HF, предполагая, что электронные орбитали атома фтора находятся в негибридизованном состоянии и в состояниях sp^- , sp^2^- , sp^3^- -гибридизации. Обсудите эти модели и выберите наиболее, на ваш взгляд, предпочтительную.

§ 9. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ СПОСОБ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ

Все рассмотренные ранее молекулы имели связи, образованные следующим способом: каждый из двух атомов дает для перекрывания по одному электрону на связь. Другой, но приводящий к тем же результатам способ образования связи состоит в том, что *один атом предоставляет одну пару электронов, находящихся на его орбитали в спаренном состоянии, а другой атом — пустую орбиталь*. В результате возникает связь, образованная парой электронов, ставшей теперь *общей для обоих атомов*.

Частица (атом, ион, молекула), предоставляющая электронную пару, называется *донором*. Частица, предоставляющая пустую орбиталь, т. е. принимающая электронную пару, называется *акцептором*.

Так, образование молекулы H_2 можно осуществить взаимодействием протона H^+ (ядро атома водорода) и иона водорода H^- (гидрид-ион):



При сближении этих ионов двухэлектронная оболочка иона H^- притягивается к протону и превращается в общую для обоих ядер оболочку с зоной перекрывания, расположенной посередине между ядрами двух атомов. Образуется молекула H_2 , такая же, как и полученная в результате реакции между двумя атомами водорода.

Связь, образованная таким способом, называется *донорно-акцепторной* (или *координационной*).

Образование химической связи по донорно-акцепторному механизму — явление чрезвычайно распространенное. С его помощью объясняется существование ионов аммония NH_4^+ , гидроксония H_3O^+ и огромного числа других ионов и молекул.

Если аммиак NH_3 пропускать через водный раствор хлороводорода (соляную кислоту), то протекает реакция:



Так как HCl и NH_4Cl в водном растворе ведут себя как сильные электролиты (подробнее ниже) и находятся в ионном состоянии, правильное уравнение реакции записать в ионном виде:



или в сокращенном ионном виде:



Как нейтральная молекула NH_3 , в которой все электронные орбитали заполнены, способна образовать связь с протоном и дать ион NH_4^+ с четырьмя химическими связями.

В молекуле аммиака четыре орбитали $2s2p^3$ находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Четыре гибридные орбитали содержат 5 электронов, причем три орбитали имеют по одному электрону и они образуют три связи с атомами водорода и одна орбиталь запол-

нена парой электронов (рис. 33). Именно эта орбиталь и взаимодействует с ионом водорода — протоном, ядром атома водорода, не имеющим электронов.

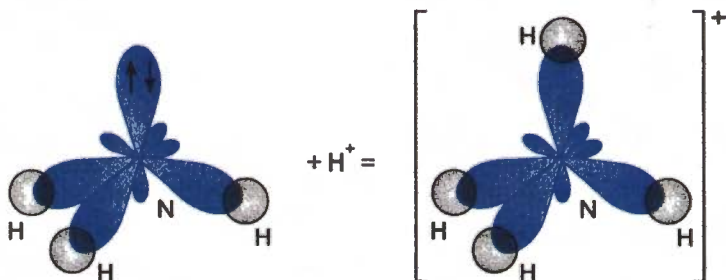


Рис. 33. Схема образования иона NH_4^+

Таким образом, молекула аммиака играет роль донора электронной пары, а протон играет роль акцептора. В образовавшемся ионе NH_4^+ все связи, несмотря на различное их происхождение, энергетически равноценны и все углы между связями равны $109^\circ 28'$, как в молекуле CH_4 . Заметим, что равноценность связей говорит о том, что заряд иона NH_4^+ распределен по всему иону, а не закреплен на какой-либо отдельной связи.

Иногда донорно-акцепторную связь изображают стрелкой, направленной от донора к акцептору.



В ионе NH_4^+ , в молекуле NH_4OH или NH_4Cl атом азота занимает центральное место и называется *комплексобразователем*. Вокруг комплексобразователя расположены, или, как говорят, координированы, четыре атома водорода. Они или другие подобного типа частицы носят название *лигандов*. Лиганды составляют *внутреннюю координационную сферу*. Число лигандов, окружающих комплексобразователя, называется *координационным числом*. В наших примерах соединений координационное число азота равно четырем. Координационное число совпадает с числом связей, которые может создать комплексобразователь. Иногда координационное число может совпадать со значением валентности, но чаще всего его превосходит.

Другой очень важный для химии воды и водных растворов — *ион гидроксония* H_3O^+ . Вы знаете, что молекулы воды в очень незначительной степени диссоциируют, т. е. распадаются на ионы водорода и гидроксида:



Однако существование «голового» протона в воде совершенно невероятно, и протон, если он образуется, сразу же соединяется с одной молекулой воды:



Поэтому правильнее было бы записывать диссоциацию воды уравнением:



В растворах кислот также нет свободных ионов водорода, а только ионы H_3O^+ .

Посмотрите еще раз на рисунок 26, на котором изображена молекула воды. В молекуле имеется две sp^3 -гибридные орбитали, заполненные парами электронов. Одна из таких орбиталей и становится донором пары электронов, которые и образуют связь с протоном:



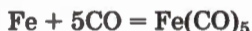
Таким образом, в ионе гидроксония координационное число кислорода равно 3.

Подобного типа соединения, число связей в которых выше значения валентности, называются *координационными* или *комплексными*. Таких соединений известно так много, что в химии выделяется отдельная ее ветвь — химия комплексных соединений, или координационная химия.

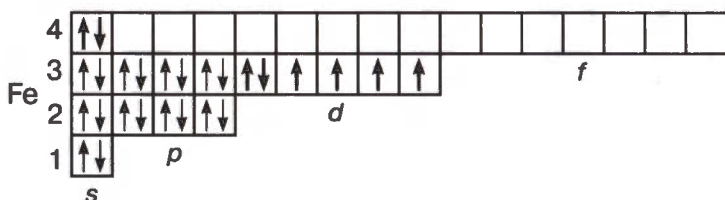
При сливании растворов аммиака и хлороводорода (соляной кислоты) образуется водный раствор, содержащий ионы NH_4^+ и Cl^- . Если выпарить воду, то выпадут кристаллы хлорида аммония NH_4Cl . Какой же связью связаны ионы NH_4^+ и Cl^- ? В этом соединении эта связь очень сильно полярная — ионная. Ионы в основном связаны притяжением своими противоположными зарядами.

Хлорид-ионы в NH_4Cl входят в так называемую *внешнюю координационную сферу*. Границу внутренней сферы при написании формулы комплексного соединения отделяют от внешней сферы *квадратными скобками*. Так, формулу NH_4Cl можно записать в виде $[\text{NH}_4]\text{Cl}$.

Известно много комплексных соединений без внешней сферы, например карбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, образующийся при нагревании железа в атмосфере угарного газа — монооксида углерода CO :



Посмотрим, как в химии комплексных соединений объясняют образование этого вещества. Атом железа в невозбужденном состоянии имеет следующее распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням:



В процессе реакции четыре неспаренных $3d$ -электрона спариваются, и в атоме железа образуются две свободные $3d$ -орбитали. Электронные оболочки этих двух орбиталей и трех свободных $4p$ -орбиталей играют роль акцепторов, получая пять пар электронов от атома углерода молекулы CO. (Нарисуйте модель молекулы CO и убедитесь, что это действительно так.) Все пять связей Fe—CO энергетически равноценны, что объясняется d^2p^3 -гибридизацией.

Таким образом, комплексное соединение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ не имеет внешней координационной сферы. Соединения с внешней координационной сферой в водных растворах диссоциируют по месту разделения внешней и внутренней сфер на ионы как обычные соли. Например, способы диссоциации $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ и NaCl ничем не отличаются:



1. Вы уже знаете, как образуется ион H_3O^+ . При образовании этого иона кислород предоставляет одну пару электронов на связь с протоном H^+ , но у него остается еще одна пара электронов. Почему ион H_4O^{2+} не существует (не обнаружен)?
2. Комплексообразователь окружен шестью лигандами. Все связи с комплексообразователем равноценны. Что это за геометрическая фигура?
3. Комплексообразователь окружен восемью лигандами. Все связи с комплексообразователем равноценны. Что это за геометрическая фигура? Каковы углы между связями?

§ 10. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

По восприятию человеком вещества могут быть разделены на три группы: газообразные, жидкие и твердые (кристаллические).

Газы не имеют собственной поверхности и собственного объема, они полностью занимают тот сосуд, в который они помещены. Газы обладают неограниченной способностью к расширению при повышении температуры и понижении давления. Расстояние между молекулами в газах во много раз больше размеров самих молекул, а межмолекулярные взаимодействия слабы, и молекулы движутся практически независимо друг от друга. Расположение частиц в газовой системе почти полностью беспорядочно, хаотично.

Кристаллы, как и все твердые тела, имеют собственную поверхность и объем, которые не изменяются в поле тяготения. Расстояния между частицами в кристаллах значительно меньше, чем в газах, а межмолекулярные (или межатомные) взаимодействия намного сильнее, чем в газах и жидкостях. Частицы в кристаллическом веществе распределены в некотором закономерном порядке, образуя кристаллическую решетку. Частицы, составляющие кристаллическую решетку, достаточно прочно закреплены на своих местах. Отличительной особенностью кристаллов является то, что их свойства неодинаковы в различных направлениях (*анизотропия свойств*).

Жидкости сочетают свойства газообразного и кристаллического состояний. Они имеют поверхность и собственный объем и занимают в поле тяготения нижнюю часть сосуда, в который они налиты. Молекулы жидкого вещества связаны между собой значительно более прочными межмолекулярными силами, чем в газе, упорядоченность в расположении частиц жидкого вещества также намного выше, чем у газов. В некоторых жидкостях (в воде, например) отдельные очень небольшие их объемы имеют упорядоченность, близкую к кристаллической.

Существование вещества в том или ином состоянии (в науке пользуются термином *фазовое состояние* или устаревшим — *агрегатное состояние*) зависит от температуры и давления. Повышение температуры почти всегда приводит к переходу «кристалл → жидкость → газ».

Увеличение давления оказывает на вещество обратное действие. Известны жидкие вещества, которые при нагревании тверде-

ют и затем снова переходят в жидкое состояние (сера). А лед при повышении давления начинает плавиться.

Выделяют еще одно состояние вещества — *аморфное*, в котором у твердого вещества свойства (электропроводность, твердость и др.) не зависят от направления их измерения, и при нагревании вещество, постепенно размягчаясь без определенной температуры плавления, переходит в жидкое состояние.

У веществ в аморфном состоянии, как и у кристаллов и жидкостей (но не у газов), существует *ближний порядок* в расположении частиц (т. е. частиц ближайшего окружения данной частицы), но отсутствует присущий кристаллам *дальний порядок*, т. е. строгая повторяемость элементов структуры на расстояниях сотен и более размеров частиц. Иногда вещество в твердом аморфном состоянии сравнивают с вязкой переохлажденной жидкостью.

Очевидно, что способность вещества переходить из одного состояния в другое при изменении внешних условий, а также то состояние, в котором вещество находится при обычных условиях, зависит от строения составляющих вещество частиц — атомов, ионов или молекул.

Выше вы изучили строение атомов и молекул. При этом предполагалось, что атомы или молекулы находятся в состоянии изолированных друг от друга частиц, т. е. в состоянии газа (идеального). Отдельные атомы, например железа, существенно отличаются от тех же атомов в жидком и кристаллическом состоянии. Точно так же отдельный атом существенно меняет электронное строение и свойства, когда он образует молекулу. (Вспомните, например, строение изолированного атома углерода и что с ним происходит, когда образуется молекула метана: гибридизация орбиталей, перекрывание с орбиталями атомов водорода, смещение электронных плотностей и т. п.)

Несомненно, что строение и свойства жидких и кристаллических веществ зависят от строения составляющих их частиц в газовом состоянии. Изучив строение атомов и молекул, мы теперь перейдем к изучению образуемых ими кристаллов. Затем мы обсудим строение жидкостей, хотя и являющихся веществами в промежуточном состоянии, но тем не менее намного более сложными, чем газ и кристалл.

Вначале мы обсудим, каково строение кристалла, получающегося при непосредственном объединении атомов в кристаллическую структуру. Затем то же самое сделаем для газовых молекул,

Когда отдельные атомы переходят в кристаллическое состояние (конденсируются), их электронные оболочки взаимодействуют и в зависимости от характера этого взаимодействия получаются кристаллы с самыми различными свойствами — плотность, твердость, температура плавления, магнитные свойства, электропроводность и т. п. Эти свойства дают сведения об электронном состоянии атомов в кристаллическом состоянии.

По способности проводить электрический ток вещества делятся на *изоляторы (диэлектрики), полупроводники и проводники*. Такое деление довольно условно. Нет веществ, абсолютно не способных проводить электрический ток, и иногда трудно отнести вещество к тому или иному классу. Способность проводить электрический ток — электропроводность — зависит от температуры, давления, чистоты вещества, содержания некоторых определенных добавок, кристаллической структуры вещества (алмаз и графит), характера химических связей и других факторов.

По природе входящих в состав кристалла частиц и по виду химической связи кристаллы подразделяются на атомные (ковалентные), молекулярные, ионные и металлические.

В *атомных кристаллах* атомы связаны ковалентной неполярной связью. Характерным примером таких веществ является алмаз, в кристаллической решетке которого все межъядерные расстояния и все углы между четырьмя связями равны. (Нарисуйте диаграмму распределения электронов по уровням и подуровням в атоме углерода.) Тетраэдрический угол между связями свидетельствует об sp^3 -гибридном состоянии электронных орбиталей. Модель кристаллической решетки алмаза показана на рисунке 34. В этой модели все электроны, участвующие в образовании связи, принадлежат своим атомам, области перекрывания расположены посредине между ядрами атомов. Алмаз — типичный изолятор (при обычных условиях).

Алмаз — чрезвычайно устойчивая при обычных условиях кристаллическая форма углерода. В течение геологических эпох кристаллы алмаза сохраняются неизменными в толще Земли. За время истории человечества, когда алмаз

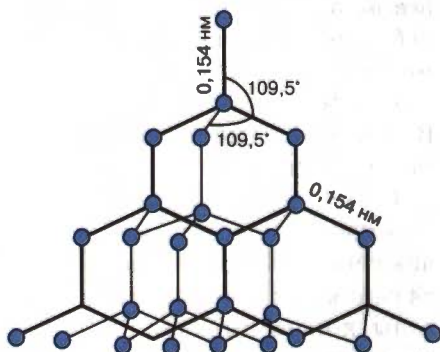


Рис. 34. Модель кристаллической решетки алмаза

и драгоценные сверкающие ограненные камни из него (бриллианты) столь высоко ценились, не замечено ни одного случая самопроизвольного изменения алмаза.

В данном случае мы говорим о кинетической устойчивости, так как термодинамически более устойчива (находится на более низком энергетическом уровне) другая кристаллическая форма углерода — графит. При нагревании алмаза без доступа воздуха выше 1200°C начинается переход его в графит.

Графит — черное пачкающее бумагу и руки вещество, проводящее электрический ток. Кристаллическая структура графита не похожа на структуру алмаза. Атомы углерода в графите расположены плоскими сетками, причем углы между связями все равны по 120° . Из этого можно предположить, что электронные орбитали атома углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии и каждый атом связан с тремя другими благодаря перекрыванию электронных оболочек этих орбиталей (рис. 35). Интересно, что связи C—C в графите имеют большую энергию связи по сравнению со связями в алмазе. Почему? (Вспомните, что связь C—C в молекуле этилена прочнее связи в молекуле этана.)

В плоскости перекрывания все электроны sp^2 -гибридных орбиталей находятся при своих атомах, и графит при помощи этих электронов не может проводить электрический ток. Однако графит очень хороший проводник тока. (Перечислите те бытовые промышленные изделия, где используется это свойство графита.)

Электрическая проводимость графита наилучшим образом объясняется при предположении, что электронная оболочка негибридной p -орбитали атома, располагающаяся перпендикулярно плоскости перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей, перекрывается своими боковыми областями с тремя подобными оболочками трех соседних атомов. В этом отношении графит похож на молекулу бензола (рис. 32).

Таким образом, выше и ниже плоскости σ -перекрываний оболочек гибридных орбиталей находятся единые для всех атомов углерода зоны π -перекрывания. В этом общем электронном облаке электроны уже не принадлежат к какому-

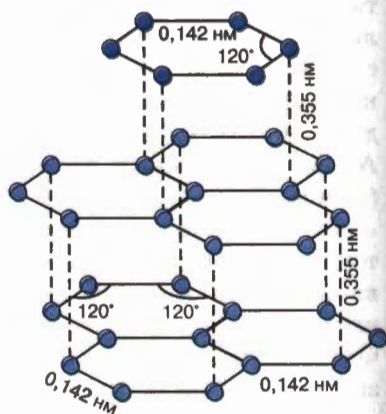


Рис. 35. Модель кристаллической решетки графита

либо определенному атому углерода, а всем атомам, находящимся на плоскости. Графит проводит электрический ток по слою атомов, но не между слоями. Это прекрасный пример анизотропии свойств кристалла!

В графите слои атомов легко скользят по отношению друг к другу. Когда вы пишете графитовым карандашом по бумаге, на ней остаются сместившиеся и прилипшие к бумаге слои атомов. В то же время графит не рассыпается на слои, это говорит о том, что плоскости атомов взаимодействуют между собой. Связи между плоскостями очень слабы, их длина почти в 3 раза больше, чем междъядерное расстояние $C-C$ в плоскости. Такие очень слабые связи носят название *сил Ван-дер-Ваальса*.

Графит и алмаз — это различные кристаллические формы, построенные из одинаковых атомов. Явление изменения кристаллической структуры одного и того же вещества при изменении внешних условий называется *полиморфизмом*, а сами эти вещества с различной кристаллической структурой называются *полиморфными модификациями*.

Алмаз и графит — полиморфные модификации углерода. Полиморфизм относится только к кристаллическим веществам. В общем случае способность простого вещества существовать в различных формах называется *аллотропией*. Графит и алмаз можно назвать аллотропными видоизменениями углерода и одновременно его полиморфными модификациями. Но газообразные кислород O_2 и озон O_3 — это аллотропные формы кислорода, но не его полиморфные модификации.

В главной подгруппе VIII группы периодической системы находятся *p*-элементы, называемые благородными или инертными газами. К ним присоединяют и *s*-элемент гелий. Как объяснить, что эти вещества могут быть сжижены, а при более низких температурах переходят в твердое состояние? Ведь у атомов этих элементов *s*- и *p*-подуровни полностью заполнены, а предположить распаривание электронов с их переходом на другой, более высокий энергетический подуровень при понижении температуры просто невозможно. Одно из объяснений заключается в следующем.

Благодаря непрерывному перемещению электронов в атоме или молекуле центры положительного и отрицательного зарядов в какой-то момент времени могут не совпадать. Возникает мгновенное появление у частицы положительного и отрицательного зарядов, т. е. образуется диполь. Этот *мгновенный диполь* смещает электронные плотности соседних частиц, превращая их также в дипо-

ли. Взаимодействием подобных диполей и объясняют сжижение и отвердевание таких химически инертных веществ, как благородные газы. Чем больше размеры частиц, тем легче проявляется этот эффект и тем выше температуры плавления кристаллов (и кипение жидкостей). Этот вид очень слабой связи также относится к силам Ван-дер-Ваальса.

Вы знаете, что высокая электрическая проводимость веществ обусловлена, как мы говорили ранее, нелокализованными, не привязанными к атомам электронами. Теперь посмотрим, как же можно объяснить *электропроводимость металлов*. Металл — это кусок вещества, обладающего высокой электропроводимостью. Признаки — кусок вещества, высокая электропроводимость — существенные признаки металлов, но есть исключения: ртуть при комнатной температуре жидкость, но она относится к металлам; графит кристаллическое вещество, обладающее высокой электрической проводимостью, но его к металлам не относят. Металл — не строго определенное научное понятие, а скорее бытовое. Мы привыкли называть металлами блестящие (не обязательно для многих металлов), твердые предметы (гвоздь, проволока, ложка, рельс, водопроводная труба и т. п.), чаще всего не горящие на воздухе, тонущие в воде и т. д.

Металлы в этом понимании, как простые вещества, располагаются в левой нижней части периодической таблицы. Противоположную часть занимают неметаллы. Деление это очень условно, и часто вещества, находящиеся на грани этих частей периодической таблицы, бывает трудно отнести к металлам или неметаллам.

Металлы состоят из атомов, которые на наружной оболочке имеют мало электронов — чаще всего 1 или 2. (Посмотрите по периодической таблице, атомы каких металлов имеют на наружном уровне 3, 4, 5 и даже 6 электронов.) Атомы всех металлов имеют низкие энергии ионизации, т. е. могут легко терять электроны. Это их свойство сказывается и на свойствах образуемых ими кристаллов.

Кристаллическая решетка металла является разновидностью атомной (как алмаза), но она состоит не только из атомов, но и положительно заряженных ионов (катионов). В пространстве между ними более или менее свободно перемещаются электроны. Причем эти электроны ведут себя как частицы газа. Этим и объясняют высокую электрическую проводимость металлов.

Подобные представления о строении металлов очень приближительны и не объясняют многих других свойств металлов. Например, повышение температуры понижает электропроводи-

мость. Это объясняется усилением колебательных движений частиц кристаллической решетки, что препятствует свободному перемещению электронов.

Частицы кристаллической решетки металла связаны между собой двумя видами связей. Первый вид — это перекрывание электронных орбиталей с образованием довольно прочных ковалентных связей, обуславливающих твердость и высокую температуру плавления. Второй вид — те же орбитали, перекрываясь между собой, создают единое по всему кристаллу электронное облако, по которому при наложении внешнего электрического поля электроны легко перемещаются по всему куску металла. Эти электроны, как уже ранее говорилось, называются делокализованными.

Наилучшим образом объясняет электрическую проводимость металлов *зонная теория*. В соответствии с этой теорией электроны атомов кристалла распределяются по двум энергетическим зонам. Верхняя зона — *зона проводимости*, в ней находятся именно те электроны, которые обуславливают электрическую проводимость. Нижняя зона — так называемая *валентная зона*; ее заполняют те электроны, которые ответственны за химическую связь между атомами кристаллической решетки.

Взаимное энергетическое расположение этих зон и обуславливает различное поведение веществ — изолятора, полупроводника и металла (рис. 36). У изоляторов все электроны входят только в валентную зону, а зона проводимости находится значительно выше. У металлов обе зоны перекрываются. Достаточно приложения даже небольшой разности электрических потенциалов (напряжения), и электроны зоны проводимости переносят электричество. При этом одновременно часть валентных электронов становятся электронами проводимости.

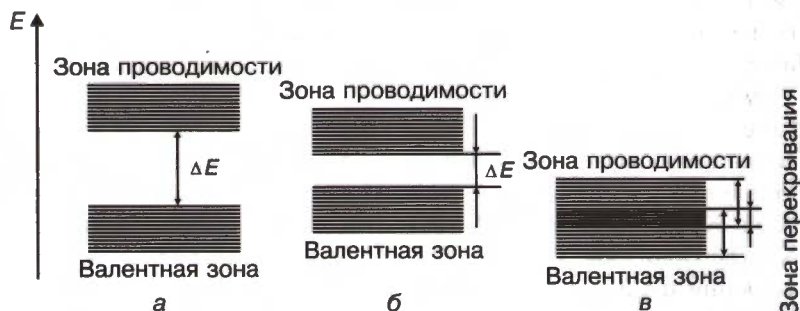


Рис. 36. Расположение энергетических зон у изолятора (а), полупроводника (б) и металла (в)

У *полупроводников* зоны проводимости и валентная разделены невысоким энергетическим интервалом. При низких прикладываемых к кристаллу потенциалах ток через кристалл не проходит. Но при некоторых не слишком высоких потенциалах совершается переход электронов из валентной зоны в зону проводимости, и кристалл становится электропроводным. Характерной особенностью полупроводников является зависимость их проводимости от температуры — при повышении температуры она повышается, а не понижается, как у металлов. (Вы замечали, транзисторные приемники в жаркую погоду плохо работают?)

У алмаза электроны атомов углерода заполняют валентную зону — все электроны прочно связывают атомы. Перевод электронов в зону проводимости требует высоких энергий, поэтому алмаз изолятор (диэлектрик). Однако при высоких температурах алмаз начинает проявлять свойства полупроводника. Кремний имеет структуру алмаза, но вследствие энергетической близости зоны проводимости и валентной зоны кремний проявляет свойства полупроводника. У графита электроны sp^2 -гибридных орбиталей входят только в валентную зону. А электроны негибридных p -орбиталей, образующие единое электронное облако, хотя и входят частично в валентную зону, но в основном входят в зону проводимости (обе зоны перекрываются). Графит, хотя и не является металлом, хорошо проводит электрический ток.

Если проследить изменение свойств веществ той же подгруппы, то мы увидим, что германий — типичный полупроводник. Олово относят к металлам, но одна его кристаллическая модификация обладает полупроводниковыми свойствами. Свинец — металл.

Еще раз повторяем — деление веществ на изоляторы, полупроводники и проводники условно. При изменении температуры, давления, введении примесей или, наоборот, после глубокой очистки вещество может изменить свои свойства и перейти в другой класс.

Нам осталось рассмотреть еще два типа кристаллических решеток — молекулярные и ионные.

Молекулярная (молекулярная) решетка построена из молекул веществ. Обычно такие кристаллы имеют низкие температуры плавления и кипения, что говорит о слабой связи частиц между собой. К такого типа веществам относятся, например, твердые H_2 , N_2 , O_2 , галогены, CO_2 («сухой лед»), все благородные элементы (хотя они и одноатомны) и многие органические вещества.

На рисунке 37 показан фрагмент кристаллической структуры иода, которая состоит из молекул I_2 . Атомы иода в молекуле I_2

связаны довольно прочными ковалентными σ -связями, а молекулы I_2 связаны между собой слабыми связями (силы Ван-дер-Ваальса). Поэтому кристаллы иода при незначительном нагревании могут, даже не плавясь, переходить в газообразное состояние.

Среди кристаллов с молекулярной структурой особое место занимает кристаллическая вода — лед. Вода во всех трех ее фазовых состояниях — лед, жидкая вода и газообразная — обладает рядом *аномальных свойств*. Эти свойства резко отличают ее поведение от поведения похожих на нее соединений.

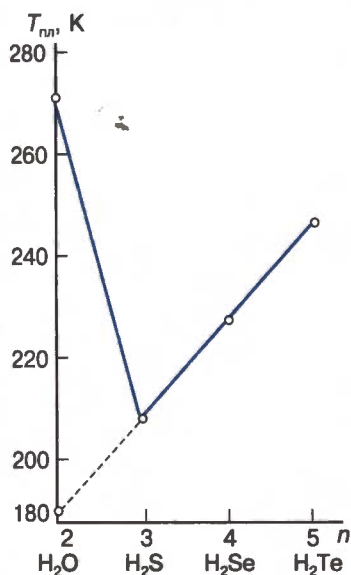


Рис. 38. Зависимость от номера периода температур плавления водородных соединений элементов VI группы

близок к $109,5^\circ$ (тетраэдрическому углу), в то время как в молекулах остальных гидридов углы близки к 90° ; 2) взаимодействием молекул через *водородные связи*. Образование водородной связи обусловлено тем, что электронная оболочка атома водорода имеет форму сферы и создает одну связь перекрыванием с оболочкой

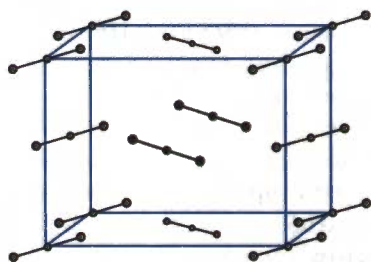


Рис. 37. Модель кристаллической решетки иода

В ряду водородных соединений элементов VI группы $H_2O-H_2S-H_2Se-H_2Te$ температура плавления почти линейно увеличивается для трех последних веществ (рис. 38). Если бы зависимость температуры плавления от номера периода и соблюдалась во всей группе, то лед плавился бы примерно при 170 К (-100°С). Однако температура плавления воды нарушает ожидаемую закономерность (почти на 100°С выше). По-видимому, это связано со значительно более прочной кристаллической решеткой твердой воды по сравнению с кристаллическими решетками других гидридов.

Эта повышенная прочность кристаллической воды обусловлена двумя главными причинами: 1) углом между связями в молекуле воды благодаря sp^3 -гибридизации внешних электронных орбиталей атома кислорода

атома кислорода. При этом у атома водорода остаются возможности для взаимодействия с еще одним атомом. Таким образом, атом водорода в структуре воды образует одну прочную ковалентную связь с атомом кислорода и одну значительно более слабую водородную связь с атомом кислорода другой молекулы воды. Этот второй атом кислорода, как вы знаете, имеет две sp^3 -гибридные оболочки, заполненные парами электронов. Эти две оболочки атом кислорода и использует в образовании двух водородных связей. Следовательно, водородная связь обусловлена особым характером атома водорода и донорным поведением атома кислорода.

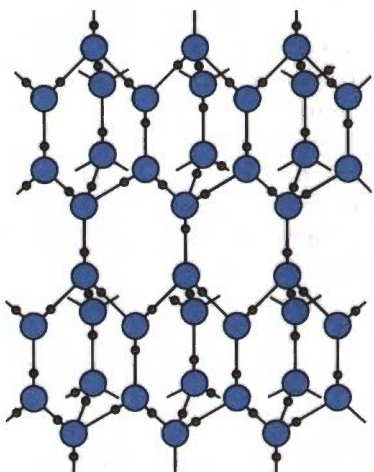


Рис. 39. Модель кристаллической решетки льда

Одна молекула воды может образовывать четыре связи с другими молекулами за счет двух атомов водорода и двух гибридных, имеющих по паре электронов, оболочек атома кислорода. Лед представляет собой кристалл, в котором каждый атом кислорода связан с двумя атомами водорода своей молекулы воды (а они — с двумя другими) и с двумя атомами водорода еще двух других молекул. Кристаллическая структура льда показана на рисунке 39. Она напоминает структуру алмаза. Все четыре водородные связи между молекулами равноценны.

В кристаллических H_2S , H_2Se и H_2Te из-за отсутствия sp^3 -гибридизации электронных оболочек центрального атома связи между молекулами обусловлены в основном силами Ван-дер-Ваальса, которые в образовании структуры льда играют значительно меньшую роль.

Водородная связь имеет наибольшую прочность в комбинациях водорода с элементами 2-го периода периодической системы — фтором, кислородом и азотом.

Ионные кристаллические решетки построены из ионов противоположных зарядов. Веществ с чисто ионной связью не существует — можно говорить об очень сильнополярных связях.

На рисунке 40 изображен фрагмент кристаллической решетки хлорида натрия $NaCl$. Возьмите несколько крупинок поваренной соли и рассмотрите их. Внешняя форма кристалла одного и того же вещества может быть различной, но у кристаллов одного и то-

го же вещества все углы между гранями равны. Различие в формах кристаллов одного и того же вещества обусловлено тем, что кристаллы образуются при неравных скоростях роста граней. Наличие у кристаллов вообще граней и постоянство углов между ними свидетельствуют, что структура кристалла образована частицами, расположенными на строго определенных расстояниях друг от друга. Это также говорит о характере связей между частицами.

Благодаря электростатическому взаимодействию ионов и одновременно химической связи между ними ионные кристаллы отличаются высокой температурой плавления. В то же время такие ионные кристаллы, как NaCl, хорошо растворимы в воде. Как вы думаете, почему?

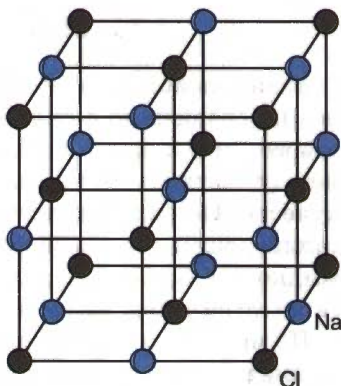


Рис. 40. Модель кристаллической решетки хлорида натрия

1. Более $\frac{3}{4}$ элементов в периодической таблице Д. И. Менделеева типичные металлы. Как изменится их число, если:
 - а) повысить температуру,
 - б) увеличить давление?
2. Алмаз обладает наибольшей твердостью из всех известных на сегодняшний день веществ. Графит относят к веществам с наименьшей твердостью — он царапается даже ногтем. Как объяснить, что связи C—C в структуре графита тем не менее прочнее тех же связей в структуре алмаза?
3. Алмаз — самое твердое вещество. Как делают надписи на бриллиантах?
4. Имеется 1 моль углерода в форме алмаза ($6,02 \cdot 10^{23}$ атомов). Сколько связей C—C содержится в этом количестве углерода?
5. Имеется 1 моль углерода в форме графита. Сколько прочных связей C—C содержится в этом количестве углерода?
6. Вы знаете, что графит обладает очень высокой анизотропией свойств и проводит электрический ток только в строго определенном направлении. Почему графит в стержнях от батареек для карманных фонариков проводит ток в любом направлении?
7. Посмотрите форзацы I и II и определите, где в периодической таблице находятся полупроводники. Перечислите известные вам полупроводники среди кристаллических простых веществ.
8. Сосуд из железа, снабженный манометром, погружен в кислоту. На наружной поверхности сосуда выделяется водород, но одновременно давление в сосуде возрастает. Объясните это явление.

§ 11. СТРОЕНИЕ ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

Взаимодействие между частицами жидкости значительно сильнее по сравнению с силами, действующими в газах, но намного слабее, чем в кристаллических телах. Малая прочность связей между частицами в жидкости обуславливает ее подвижность и текучесть. По сжимаемости и плотности жидкость близка к кристаллическим телам. Зависимость этих свойств от температуры у жидкостей проявляется значительно меньше, чем у газов, но несколько сильнее, чем у твердых тел.

По многим свойствам жидкость занимает промежуточное положение между газами и кристаллическими твердыми веществами. Однако внутреннее строение жидкости значительно сложнее внутреннего строения газов и кристаллов.

Поведение жидкостей зависит от их химической природы и внешних условий. Как правило, чем ниже температура и чем ближе она к температуре затвердевания (температуре плавления кристалла), тем в большей степени некоторые свойства жидкости приближаются к свойствам твердых веществ. И наоборот, чем выше температура и чем она ближе к температуре кипения, тем большее сходство в поведении жидкостей и газов.

Влияние природы жидкости на ее поведение определяется силами взаимодействия между молекулами. Чем более полярны молекулы жидкого вещества, тем сильнее взаимодействие между ними и тем ближе по строению и поведению жидкости к твердым телам. Например, такие полярные вещества, как вода, аммиак, серная кислота, в жидком состоянии по поведению ближе к твердым веществам, а неполярные жидкости типа бензола, наоборот, по свойствам ближе к газам.

Вид связи между частицами вещества в жидкости может изменяться в очень широких энергетических пределах — от слабых межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса до сильных настоящих химических связей.

Жидкости вполне могут носить названия кристаллических состояний, из которых они получаются при плавлении. Жидкий неон или аргон — это атомные жидкости. Жидкий иод — молекулярная (молекульная) жидкость, как и кристаллы иода. А жидкая ртуть или медь — это металлические жидкости, и они так же хорошо проводят электрический ток, как и кристаллы.

Переход из кристаллического состояния в жидкое — плавление — не только физический процесс, но и, наверное, даже боль-

ше химический. Ведь при этом разрываются химические связи между частицами, из которых построен кристалл. Но самое удивительное состоит в том, что у многих жидкостей, в том числе и у воды, сохраняются отдельные участки, обладающие кристаллической структурой.

Сравните температуру кипения в ряду водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы (рис. 41). Сравните этот рисунок с рисунком 38 — и вы снова обнаружите аномальное поведение воды. Температуры кипения H_2S , H_2Se и H_2Te почти линейно возрастают с номером периода, в котором расположен элемент. Если бы подобная закономерность сохранилась у воды, она кипела бы при $\approx 180 \text{ K}$ ($\approx -90^\circ\text{C}$). На самом же деле вода кипит при 100°C , т. е. почти на 200°C выше ожидаемой. Это говорит о том, что в жидкой воде между молекулами существуют сильные взаимодействия. Их объясняют наличием водородных связей и, более того, сохранением льдоподобной структуры жидкой воды.

При плавлении льда его очень упорядоченная структура разрушается только частично, и жидкая вода представляет собой «осколки» структур льда, «плавающие» среди более мелких группировок молекул воды. Исследования показывают, что благодаря водородным связям в жидкой воде нет свободных молекул воды.

При этом не следует даже пытаться разглядеть «осколки» льда в жидкой воде, они непрерывно и распадаются, и образуются. Такие молекулярные агрегаты носят общее название *кластеры*.

Жидкий аммиак также имеет сравнительно очень упорядоченную структуру, но более слабую, чем у воды. В жидком аммиаке преобладают плоскостные структуры агрегатов молекул.

В жидком фтороводороде за счет водородных связей молекулы образуют зигзагообразные цепи HF_n .

Водородные связи проявляют себя не только в жидком состоянии вещества, но и в кристаллическом и, самое удивительное, даже в га-

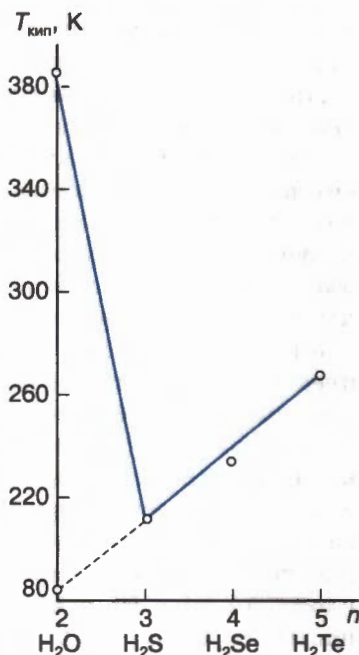


Рис. 41. Зависимость от номера периода температур кипения водородных соединений элементов VI группы

зообразном. Так, в водяном паре содержатся агрегаты молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$ при n , изменяющемся от 1 до нескольких десятков молекул.

Другим очень важным для жизни на Земле и структурно-зависимым свойством жидкостей является плотность и ее зависимость от температуры. Плавление льда сопровождается уменьшением объема. Это имеет огромное значение для обеспечения жизни животных и растительных организмов при низких температурах: плавающий лед защищает нижние слои воды от замерзания. Уменьшение объема составляет $\approx 10\%$ (поэтому с повышением давления температура плавления льда понижается).

Мы уже говорили, что вода представляет собой совокупность мельчайших объемов со структурой льда, полимерных образований $(\text{H}_2\text{O})_n$ и отдельных молекул. Упаковка молекул в жидкости более плотная, чем во льду, и плотность жидкой воды выше плотности льда. Но наибольшая плотность жидкой воды наблюдается при 4°C , ниже и выше этой температуры плотность воды ниже (рис. 42, кривая 1).

Можно предположить, что такая зависимость плотности воды от температуры отражает две различные температурные зависимости. Первая из них отвечает тепловому расширению жидкости. С повышением температуры в результате теплового расширения плотность должна уменьшаться (прямая 2 на рис. 42). Вторая составляющая (прямая 3) отражает изменение степени упаковки молекул при повышении температуры. Из-за разрушения рыхлых льдоподобных структур плотность возрастает с повышением температуры. При температуре ниже 4°C вторая составляющая (прямая 3) преобладает над первой составляющей (прямая 2), и плотность возрастает с повышением температуры. Выше 4°C зависимость изменяется. Таким образом, зависимость плотности воды от температуры представляет собой сумму этих двух составляющих и поэтому имеет максимум при 4°C .

Структурообразование в жидкостях и упорядочение в расположении частиц обусловлены не только водородными связями, а всем многообразием возможных взаимодействий между частицами,

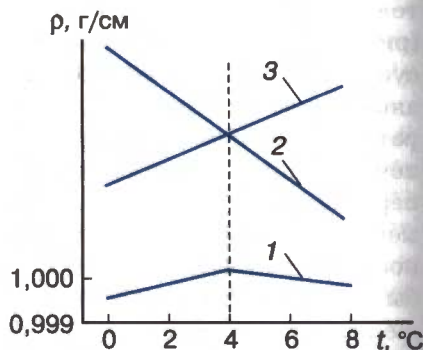


Рис. 42. Изменение плотности жидкой воды с температурой (1) как наложение процессов теплового расширения (2) и разрушения структуры водородных связей (3)

важнейшими из которых являются силы Ван-дер-Ваальса. Так, в жидкой воде на долю взаимодействия через водородную связь приходится до 75% от всех сил, действующих между молекулами.

Явление структурообразования и упорядочения четко обнаруживается у полярных жидкостей. Каждая полярная молекула, являясь диполем, усиливает диполь находящейся рядом другой молекулы и ориентирует окружающие молекулы так, чтобы их противоположно заряженные части располагались ближе друг к другу. При этом возможно образование не только пар молекул, но и их групп — *ассоциатов* (рис. 43). Изучение структуры жидкостей показало, что они состоят из упорядоченных групп молекул, которые непрерывно образуются, распадаются из-за теплового движения молекул и снова образуются. Число частиц в ассоциате зависит от полярности молекул и температуры. Чем выше температура, тем сильнее тепловое движение разрушает ассоциаты и тем меньше частиц находится в объединенном состоянии.



Рис. 43. Типы взаимодействия между полярными молекулами

Явление структурообразования было обнаружено даже у неполярных жидкостей, например у жидкого бензола, а также у расплавленных металлов и у других жидких веществ.

Отметим еще один важнейший тип взаимодействия в полярных жидкостях. Многие жидкости способны диссоциировать — распадаться на ионы. Такие вещества называются *электролитами*, а процесс распада электролита на ионы — *электролитической диссоциацией*.

Чистая вода почти не проводит электрический ток, и ее раньше рассматривали как вещество, практически не диссоциирующее на ионы. Однако вода очень слабо, но диссоциирует с образованием двух противоположно заряженных ионов:



Мы уже говорили, что H^+ существовать не может и более правильно процесс записывать уравнением с образованием иона гидроксония:



Образующиеся ионы H_3O^+ и OH^- окружаются молекулами воды, которые вследствие дипольного характера ориентируются

вокруг ионов частями диполей с противоположным ионом OH^- и H_3O^+ знаком заряда. Схематически явление диссоциации воды изображено на рисунке 44.

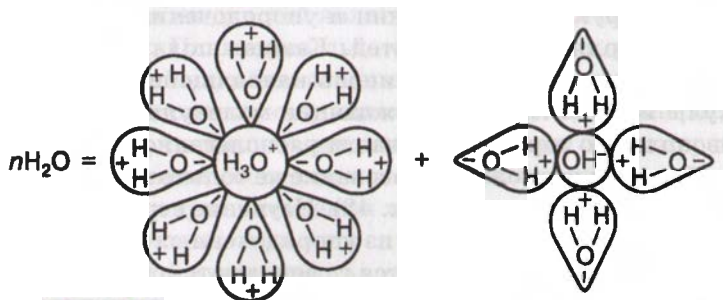


Рис. 44. Схема процесса диссоциации воды, показывающая увеличение степени порядка в системе

Удивительной стороной этого явления является то, что: 1) при диссоциации воды порядок в системе увеличивается и 2) при повышении температуры до некоторого предела порядок в системе также увеличивается. Объяснение этого парадокса состоит именно в том, что изображено на рисунке 44. Диссоциация приводит к образованию ионов, координирующих вокруг себя оболочки из молекул воды, что способствует увеличению порядка в системе. При повышении температуры диссоциация воды усиливается. Но увеличение числа ионов H^+ и OH^- приводит к увеличению числа молекул воды, вовлеченных в гидратные оболочки, что опять же приводит к усилению порядка в системе. Это будет происходить до температуры, при которой тепловое движение разрушения структур не станет преобладающим.

Образование противоположно заряженных ионов из нейтральных молекул (другие названия: *ионизация*, *самоионизация*, *автопротолиз*) — явление, свойственное полярным жидкостям, содержащим ион водорода.

Так, в чистой, безводной серной кислоте этот процесс описывается уравнением:



В жидком аммиаке процесс проходит аналогично:



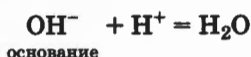
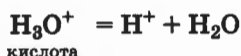
В безводном фтороводороде процесс протекает несколько сложнее:



Диссоциация жидкой безводной азотной кислоты сопровождается образованием воды:



Обратите внимание, что во всех этих процессах происходит переход протона от одной молекулы к другой. Вещества, частицы которых (молекулы, ионы) отдают протоны H^+ , относят к классу *кислот*, а вещества, частицы которых присоединяют протоны, составляют класс *оснований*. Например:



Просуммировав оба уравнения, получаем уравнение диссоциации воды, в котором одна из исходных молекул воды проявляет себя как основание, а другая — как кислота и образуются также кислота и основание:



Точно так же в серной кислоте ион H_3SO_4^+ с этой точки зрения — кислота, а ион HSO_4^- — основание:



Процесс соединения ионов, играющих роль кислоты и основания, с образованием электрически нейтральных молекул (также кислоты и основания) называется *нейтрализацией*:



Изложенные представления лежат в основе современного объяснения кислотно-основных свойств жидких веществ. Здесь мы обсудили проявление этих свойств только в чистых веществах. Свойства этих жидкостей резко изменяются при введении в воду даже малых количеств серной кислоты или, наоборот, при добавлении к серной кислоте малых количеств воды. Но об этом речь пойдет ниже, при обсуждении свойств водных растворов электролитов.

Теперь вам, наверное, понятно, с какими трудностями сталкиваются исследователи при изучении свойств жидкостей и объяснении наблюдаемых в них явлений.



1. Почему в растворах HF и HCl одинаковой концентрации концентрация ионов водорода в растворе HF намного ниже?
2. При разбавлении водой этилового спирта C_2H_5OH происходит уменьшение объема и выделение теплоты. Какова причина этого явления?
3. Нарисуйте как можно больше вариантов соединения 4, 5 или 6 частиц в ассоциат.

§ 12. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЙ ОБЗОР ВИДОВ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Изучив материал о химической связи и строении веществ, вы, наверное, увидели, что в веществе, в каком бы состоянии оно ни находилось — газообразном, жидком или кристаллическом, проявляется не один вид связи, а сразу несколько. Но мы говорим чаще всего об одном виде связи, преобладающем в данном веществе. Например, обсуждая свойства твердого или жидкого металла, мы имеем в виду металлическую связь и не принимаем во внимание другие виды связей, которые имеют место в данном веществе, но играют меньшую роль.

Изучите обобщающую таблицу «Виды химических связей» и постарайтесь понять, по какому признаку та или иная связь приобрела свое название. Советуем вам запомнить структуру и содержание этой таблицы.

Для описания веществ следует пользоваться определенным видом связи. В одном и том же веществе может быть несколько видов связи. Помните, что одна и та же связь может одновременно характеризоваться разными видами связи. Например, в молекуле HCl связь ковалентная, полярная, σ -связь, одинарная.

Химия — наука о превращениях веществ. Чтобы было легче понять, как протекают химические реакции, вы начали изучение курса со строения веществ.



1. Как объяснить, почему при обычных условиях атом хлора в свободном состоянии не существует, а ион Cl^- существует (в водном растворе)?
2. Почему соединение SF_6 существует, а SH_6 нет?
3. Приведите все возможные объяснения, почему молекулы $C(OH)_4$ или H_4CO_4 не существует, хотя четырехвалентное состояние углерода самое для него устойчивое, а связь $C-OH$ очень распространена в природе и энергетически выгодна.
4. В ионе CO_3^{2-} все три связи $C-O$ энергетически равноценны. Ион не обладает моментом диполя. Каков угол между связями? Попытайтесь нарисовать модель иона.

Виды химических связей

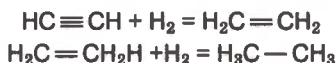
Признаки общности и различия	Особенности	Название
Механизм образования пары электронов связи	Каждый атом дает по электрону на образование связи. Один атом дает пару электронов, другой предоставляет свободную орбиталь.	Ковалентная Донорно-акцепторная
Расположение зоны перекрывания орбиталей относительно ядер атомов	Посредине между ядрами атомов. Смещена в сторону одного из атомов. Очень сильное смещение в сторону одного из атомов.	Неполярная Полярная Ионная
Расположение зоны перекрывания относительно линии, соединяющей ядра	На линии, соединяющей ядра ($s-s$, $s-p$, $p-p$ -орбитали). По обе стороны от линии, соединяющей ядра ($p-p$ -орбитали)	σ -Связь π -Связь
Число σ - и π -связей	1 σ -Связь 1 σ + 1 π -связи 1 σ + 2 π -связи	Одинарная Двойная Тройная
Наличие свободных (нелокализованных) электронов в структуре вещества	Наличие свободных электронов и их легкий отрыв от атома. Отсутствие свободных электронов (электроны локализованы при атомах) или их трудный отрыв от атома.	Металлическая Неметаллическая
Связь осуществляется через атом водорода и имеет межмолекулярный (иногда внутримолекулярный) характер	Взаимодействие атома водорода с атомами главным образом второго периода (азот, кислород, фтор).	Водородная
Все слабые взаимодействия	Чаще всего электростатические взаимодействия.	Силы Ван-дер-Ваальса



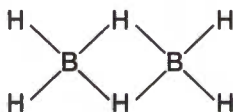
- Из шести спичек сложите четыре равносторонних треугольника, длина сторон которых равна длине спички. Как называется полученная фигура? Какие молекулы и ионы имеют конфигурацию этой молекулы?
- Приведите наиболее существенные признаки тетраэдра как одной из распространенных геометрических форм молекул и ионов.
- Перечислите общие признаки, присущие следующим молекулам и ионам: CH_4 , NH_3 , H_2O , NH_4^+ , H_3O^+ .
- Почему углы между связями в молекулах CH_4 и SiH_4 одинаковы, а у молекул H_2O и H_2S — различны?



9. Энергия связи в молекуле C_2 намного выше, чем в молекуле O_2 (602 и 494 кДж/моль). Почему на Земле молекула C_2 не существует, хотя она прочнее молекулы кислорода?
10. Известно, что связь $C \equiv C$ прочнее связи $C = C$, а связь $C = C$ прочнее связи $C - C$. Связь $H - H$ в молекуле водорода прочнее связи $C - H$. Почему же протекают реакции:



11. Почему две молекулы NH_3 и BF_3 , содержащие одинаковое число атомов, построены различно: первая имеет форму пирамиды с углом между связями, близким к тетраэдрическому, вторая — плоская, с углом между связями 120° ?
12. Молекула NH_3 имеет форму тетраэдра (точнее, треугольной пирамиды), молекула BH_3 плоская. При взаимодействии этих молекул образуется новая молекула. Укажите вид связи между атомами азота и бора. Нарисуйте модель этой молекулы.
13. В молекуле B_2H_6 связь между атомами бора осуществляется через атомы водорода (связь очень прочная, и молекулы BH_3 не существуют, сразу же соединяясь друг с другом):



Почему такая связь невозможна в молекуле C_2H_6 ? Почему молекула B_2H_6 не может быть построена по подобию молекулы этилена?

14. Перечислите возможные причины, почему уравнение $pv = nRT$ только приближенно описывает поведение реальных газов. Почему чем сложнее и больше частица, тем выше отклонения?
15. Ниже приведены температуры плавления и кипения галогеноводородов:

	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$
HF	-83,4	19,5
HCl	-111,2	-85,2
HBr	-86,9	-66,8
HI	-50,8	-35,4

Постройте по этим данным график, руководствуясь определенными правилами. Температуру принято откладывать по вертикальной оси. По горизонтальной оси вы можете отложить атомную массу галогена, или мольную массу галогеноводорода, или номер периода, в котором находится галоген.

Объясните причину аномального поведения одного из галогеноводородов. Оцените температуры плавления и кипения этого вещества, если бы оно не обладало аномальными свойствами.

Лабораторная работа № 2



Опыт 1. Изучите взаимодействие NH_3 и HCl . На стеклянную или керамическую пластинку поместите каплю раствора аммиака NH_3 . Рядом поместите еще одну такую же каплю, к которой прилейте каплю соляной кислоты HCl . И наконец, поместите третью каплю соляной кислоты.

Отличаются ли капли друг от друга?

Осторожно нагрейте пластинку, держа ее высоко над пламенем горелки или над электрической плиткой, до полного испарения воды. Что осталось на месте каждой капли?

В этом опыте на месте второй капли, где были смешаны растворы аммиака и хлороводорода, должен остаться беловатый налет мельчайших кристаллов. Каков их состав? Напишите уравнение реакции. Благодаря какому виду связи это вещество образовалось?

Опишите все виды связей, имеющиеся в молекулах исходных веществ и продукта(ов) реакции. Нагрейте пластинку немного сильнее, до испарения (возгонка, сублимация) кристаллов. Какие связи в структуре кристалла разрушились при переходе вещества в газообразное состояние?

Этот же опыт можно проделать и в следующем варианте. Возьмите стеклянную трубку. Результаты опыта будут зависеть от соотношения длины и диаметра. Если внутренний диаметр трубки $\approx 4\text{--}5$ мм, то достаточно ее длины $\approx 15\text{--}20$ см. Если диаметр трубки $\approx 15\text{--}20$ мм, то ее длина может доходить до $\approx 60\text{--}70$ см. Чем меньше диаметр трубки и больше ее длина, тем дольше придется ждать результатов. В один конец трубки вставьте ватный тампон, смоченный раствором аммиака, а в другой — такой же тампон с соляной кислотой. Трубку оставьте в горизонтальном положении до появления белого кольца на внутренней поверхности трубки. Какое вещество входит в состав этого кольца? Почему кольцо образовалось не посередине трубки? Каково соотношение расстояний кольца от одного и другого концов трубки?

Если вы хорошо разбираетесь в физике и математике, постарайтесь вывести формулу, связывающую молярные массы NH_3 и HCl и расстояния от кольца до их источников (тампонов). Предскажите расположение колец в случаях, если вместо HCl вы воспользуетесь растворами HBr или HI . Проверьте ваши предсказания экспериментом, если, конечно, эти вещества есть в лаборатории или были заранее вами получены.

Опишите как можно подробнее все наблюдавшиеся вами процессы. Чем отличаются все виды связей в кристаллическом и газовом состояниях веществ в ряду $\text{NH}_4\text{Cl}\text{--}\text{NH}_4\text{Br}\text{--}\text{NH}_4\text{I}$?



Почему вам не предлагается проделать опыт с HF ? Тщательно обоснуйте ответ. Повторите опыты, воспользовавшись вместо соляной кислоты серной или азотной. Опишите различия и объясните их.

Опыт 2. Медный купорос представляет собой кристаллы сульфата меди, содержащие 5 молей воды на 1 моль CuSO_4 . Поэтому формулу обычно записывают так: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вам следует доказать, что молекулы воды связаны с ионом Cu^{2+} слабее, чем ион SO_4^{2-} .

Совсем немного ($\approx 0,5$ г) медного купороса измельчите в фарфоровой ступке, поместите на кончик стеклянной трубки и нагрейте в пламени газовой горелки. Если газовой горелки в лаборатории нет, медный купорос поместите на стеклянную или металлическую пластинку, которую нагрейте на электрической плитке. Нагревание медного купороса следует проводить до появления порошка белого цвета. Докажите, что выделяется вода. Попытайтесь доказать, что при нагревании медного купороса в этих условиях не выделяется серная кислота или триоксид серы SO_3 . После прокаливании часть порошка оставьте на воздухе, а другую часть растворите в капле воды.

Новую порцию медного купороса прокалите в более горячем пламени горелки (в верхней, синеватой части пламени) или в тигле в электрической печи. Если вам удалось нагреть медный купорос до температуры выше 660°C , то начинается разложение безводного CuSO_4 с образованием черного оксида меди CuO . Напишите уравнение реакции. Постарайтесь экспериментально доказать, что реакция происходит так, как вы ее написали.

Обсудите такой вариант протекания реакции: вначале образуется не CuO , а металлическая медь, которая затем окисляется кислородом воздуха до CuO . Как экспериментально доказать возможность или невозможность этого варианта реакции? Если вы не сможете осуществить эксперимент, подробно напишите, как бы вы его поставили.

Для интересующихся химией эксперимент можно значительно усложнить. Проверьте, что число молекул воды в сульфате меди равно 5. В предварительно прокаленный и взвешенный (после охлаждения) фарфоровый тигель положите 1—2 г медного купороса и снова взвесьте. Определите массу взятого вещества. Прокалите тигель (при температуре не выше 640°C) до постоянной массы. По разнице результатов взвешивания и массе исходного вещества рассчитайте число молекул воды в составе исходного вещества. Вы можете получившийся продукт — безводный сульфат меди — прокалить при более высокой температуре (выше 700°C) так, чтобы образовался черный оксид меди CuO . По результатам взвешивания докажите, что образовался именно этот оксид.

Возможно, что, объяснив результаты эксперимента, вы пришли к выводу, что вода входит во внутреннюю сферу комплексного соединения



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В настоящее время формулу этого вещества как комплексного соединения принято записывать так: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Читается формула: гидрат сульфата тетрааквамеди (II). Из этой формулы следует, что четыре молекулы воды входят во внутреннюю сферу и играют роль лигандов при комплексообразователе Cu^{2+} . Ион SO_4^{2-} и одна молекула воды входят во внешнюю сферу комплексного соединения. Попробуйте объяснить, почему координационное число Cu^{2+} равно 4. Теперь, зная строение этого вещества, заново опишите процессы, проходящие при разложении медного купороса.

Опыт 3. Из пластилина и половинок спичек сложите модели кристаллических структур алмаза и графита. Какой наиболее существенный признак каждой структуры вам постоянно приходилось иметь в виду при создании моделей?

Опыт 4. Измерьте температуру плавления льда и температуру кипения воды. В сосуд со льдом поместите термометр с пределами измерения не меньше чем от -5 до $+105$ °С. Медленно (горелкой или электроплиткой) нагревайте лед. Записывайте температуру каждые 30 с (или 1 мин). Нагревание продолжайте после полного расплавления льда и еще 3—5 мин при кипении воды. Постройте график в координатах «температура — время». Как вы думаете, почему на графике имеется две площадки постоянных температур?

На основании этого эксперимента предложите определение понятий «температура плавления» и «температура кипения». Можно ли нагреть лед выше температуры плавления? Можно ли нагреть воду выше температуры кипения? И наоборот, можно ли охладить вещество ниже этих температур?

Обсудите процессы плавления и кипения не как физические, а как химические. Как изменяется строение веществ в этих процессах? Сравните процессы плавления и кипения воды, льда и какого-либо другого вещества.

§ 13. ИЗМЕНЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Мы уже говорили, что *химия — наука о превращениях веществ*. Но без знания теории строения вещества нельзя обсуждать вопрос о направлении и скорости химических реакций. В то же время выводы о строении вещества немыслимы без сведений об энергетических характеристиках связей. А энергии химических связей и межмолекулярных взаимодействий обуславливают не только тепловой эффект реакции, но и ее скорость и тот или иной механизм реакции.

Возможно, изучая предыдущий материал, решая задачи и отвечая на поставленные вопросы, вы уже обратили внимание на то, что все проблемы теоретической и прикладной химии тесно связаны между собой и образуют содержание современной химической науки.

Поэтому при обсуждении любого химического явления следует *использовать одновременно научные методы различных областей химии и все имеющиеся у вас знания*.

Сейчас мы ознакомимся с *энтальпией* и ее изменением в химической реакции. Заранее скажем, что *изменение энтальпии численно равно тепловому эффекту*, и чем больше теплоты выделяется в химической реакции, тем больше вероятность того, что реакция протекает в том направлении, которое соответствует уравниванию реакции.

В каждом теле, веществе, молекуле, атоме, любой частице заключена энергия. Эта находящаяся в скрытом виде энергия носит название *внутренней энергии*, которую обозначают символом U («у»). Количество внутренней энергии в теле зависит от количества вещества, содержащегося в этом теле (число

молей), его состава, состояния, температуры, давления и других факторов. Количество внутренней энергии характеризует запас энергии системы.

Мы часто пользуемся словом «система» в самых различных областях науки и в быту. В химии *под системой понимают тело и группу тел, которые мысленно или при помощи поверхностей раздела можно отделить от окружения* (окружающей среды, которая также может рассматриваться как система).

Содержание энергии в системе определяет ее устойчивость: чем оно больше, тем менее устойчива система. *Системы с большим содержанием энергии, а следовательно, неустойчивые, стремятся перейти в более устойчивое состояние* (или же в самое устойчивое при данных условиях — равновесное состояние). При этом они выделяют избыток энергии в окружающую среду.

Вспомните поведение электрона в атоме. Если электрон занимает более высокий энергетический уровень или подуровень, атомная система приобретает большую энергию и, значит, стремится перейти в состояние с меньшим ее содержанием. Поэтому электрон, излучая квант энергии, переходит на более низкий свободный энергетический уровень или подуровень.

Внутренняя энергия вещества включает целый ряд различных видов энергии, в том числе энергию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, энергию межмолекулярного взаимодействия, энергию связи атомов в молекулах, энергию, зависящую от распределения электронов по уровням и подуровням, энергию связи ядерных частиц в ядре и другие виды энергии, пока еще нам неизвестные. Во внутреннюю энергию вещества не входит кинетическая энергия тела, состоящего из данного вещества, и его потенциальная энергия положения в поле тяготения.

Абсолютную величину содержания внутренней энергии определить невозможно. И в этом нет необходимости, так как в практической деятельности важно знать изменение энергии при переходе системы из одного энергетического состояния в другое. Об изменении внутренней энергии системы можно судить по количеству энергии, отданной системой окружающей среде или принятой от окружающей среды. При этом очень важно одно условие: объем системы не должен изменяться в процессе ее перехода из одного состояния в другое, $V = \text{const}$.

Посмотрим, что происходит при взаимодействии цинка с серной кислотой. Возьмем по 1 моль этих веществ. Кислоту нальем в стек-

лянный стаканчик, который поставим в стальной цилиндр с плотно закрывающейся крышкой, к которой подвешен кусок цинка.

Чтобы измерить тепловой эффект реакции, цилиндр с изучаемыми веществами поместим в сосуд с известным количеством воды, так называемый *калориметр*. В воду опустим термометр. Схема эксперимента дана на рисунке 45.

Измерим температуру воды перед началом реакции и каким-то способом сбросим цинк в кислоту. Из-за прохождения реакции и выделения теплоты температура воды будет повышаться. Отметим максимальное повышение температуры воды. Чтобы нагреть 1 см^3 воды на 1°C , требуется затратить 1 кал теплоты (поэтому-то прибор назван калориметром). Это количество теплоты называется *теплоемкостью* (удельной). *Калория* — старая единица количества теплоты, которая в настоящее время заменена на Джоуль. Запомните: $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

Джоуль — единица энергии, введенная в науку в 1889 г. и названная так в честь ученого, — представляет собой количество энергии, равное работе силы в 1 Н при перемещении ею тела на расстояние 1 м в направлении действия силы. *Ньютон*, Н — единица силы, равная силе, сообщающей телу массой 1 кг ускорение 1 м/с^2 . Напомним: $1 \text{ Дж} = 0,2388 \text{ кал} = 10^7 \text{ эрг} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ}$.

Зная температуру воды до начала реакции t_1 и после ее окончания t_2 , количество воды m (мл) и теплоемкость воды c , легко подсчитать количество теплоты, сообщенное воде:

$$q = mc(t_2 - t_1)$$

Конечно, в расчет необходимо внести поправку на нагревание стенок калориметра и других его частей, например термометра. А также внести поправку на передачу теплоты во внешнюю среду (теплообмен).

Разумеется также, совсем не обязательно брать только по 1 моль реагентов. Проще взять некоторое количество цинка и некоторый, например 2—3-кратный, избыток кислоты, чтобы ускорить реакцию и быть уверенным, что одно из веществ прореагирует полностью. Затем делается пересчет на 1 моль данного реагента, т. е. на

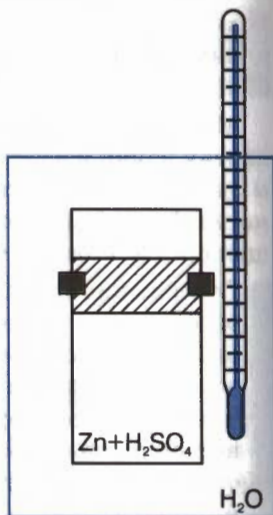


Рис. 45. Схема опыта по измерению теплового эффекта реакции

количество веществ, соответствующее уравнению реакции. Полученный таким путем тепловой эффект будем обозначать большой буквой Q («ку»).

В результате взаимодействия 1 моль цинка с 1 моль серной кислоты при постоянном объеме системы, как показывает эксперимент, выделяется 165,7 кДж теплоты. Это можно записать так:



Уравнение реакции, записанное в таком виде, называется *термохимическим*, а количество выделенной или поглощенной теплоты называется *тепловым эффектом реакции*. Тепловой эффект, измеренный при постоянном объеме, называется *изохорным тепловым эффектом* и обозначается Q_v («ку-ви»).

Буквенными индексами при химических формулах реагентов и продуктов обозначены их агрегатные состояния: «к» — кристаллическое (устаревшее «тв» — твердое), «ж» — жидкое, «р-р» — раствор, «г» — газ. Указание агрегатного состояния участвующих в реакции веществ очень важно, так как величина теплового эффекта одной и той же реакции меняется в зависимости от того, в каком агрегатном (фазовом) состоянии они находились. Например, при взаимодействии водорода и кислорода с образованием жидкой воды выделяется теплоты больше, чем при образовании газообразной воды.

Очевидно, что в данной химической реакции теплота выделилась за счет изменения содержания внутренней энергии реагирующей системы при ее переходе из начального состояния в конечное:

состояние 1 $\rightarrow$ состояние 2

Обозначим содержание внутренней энергии исходных веществ U_1 , а продуктов — U_2 .

В химии и химической термодинамике, в частности, принято из величины, характеризующей конечное состояние 2 системы, вычитать величину, характеризующую ее начальное состояние 1. Разность обозначается знаком Δ («дельта») и называется изменением соответствующего свойства в рассматриваемом процессе. Так,

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

есть *изменение внутренней энергии* при переходе системы из состояния 1 в состояние 2.

Для нашего эксперимента ΔU («дельта-у») есть изменение внутренней энергии в реакции цинка с кислотой. Так как в экспери-

менте было обнаружено выделение теплоты, то очевидно, что запас внутренней энергии реагентов был выше, чем запас внутренней энергии продуктов реакции, т. е. $U_1 > U_2$, поэтому разность этих величин отрицательна: $U_2 - U_1 < 0$ или $\Delta U < 0$.

Для наглядности удобно воспользоваться так называемой *энергетической диаграммой реакции*. По вертикальной оси (оси ординат) откладывают значения энергии в начальном и конечном состояниях (и в промежуточных, если это требуется), а по горизонтальной оси (ось абсцисс) — *ход реакции*.

Понять, что такое ход реакции, непросто — это сложная функция межъядерных расстояний участвующих в реакции веществ. Ниже мы условно ход реакции будем упрощенно обозначать разделением оси абсцисс на две части: левую — для реагентов, а правую — для продуктов (если рассматриваются промежуточные вещества, то им отводится на оси абсцисс место между реагентами и продуктами).

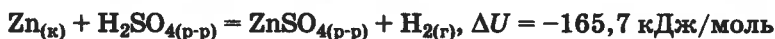
Энергетическая диаграмма реакции цинка с кислотой показана на рисунке 46.

В реакции цинка с кислотой имело место уменьшение внутренней энергии системы $\Delta U < 0$. Но это уменьшение произошло за счет выделившейся теплоты, т. е. благодаря положительному изохорному тепловому эффекту $Q_v > 0$. Очевидно, что численно Q_v и U равны и отличаются только знаком:

$$\Delta U = -Q_v$$

Из этого следует важнейший вывод: *изменение внутренней энергии равно изохорному тепловому эффекту, но с обратным знаком.*

Термохимический способ написания уравнения реакции в последнее время заменен *термодинамическим*, — после уравнения реакции записывается изменение энергии в системе:



Эксперимент с растворением цинка в серной кислоте проведем теперь при *постоянном давлении*, т. е. при изменяющемся, а не

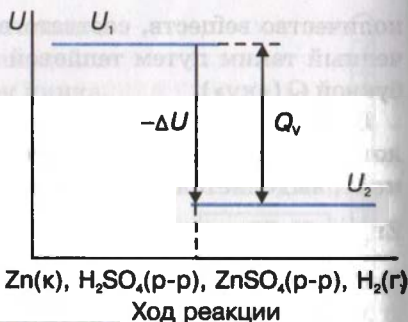


Рис. 46. Энергетическая диаграмма реакции, проходящей с выделением теплоты

постоянном объеме. Для этого серную кислоту поместим в цилиндр с невесомым поршнем, свободно, без трения перемещающимся в стенках цилиндра. Цинк прикрепим к поршню и сбросим в кислоту в момент начала опыта. Всю эту конструкцию расположим в калориметре и точно так же, как раньше, измерим тепловой эффект реакции.

Водород, образующийся в результате реакции, поднимет поршень (невесомый!), и давление в системе сохранится постоянным (равным атмосферному). Результат эксперимента запишем в виде термохимического уравнения:



В данном случае мы калориметром измерили тепловой эффект при постоянном давлении Q_p («ку-пи»), называемый *изобарным тепловым эффектом*.

В природе, быту и в технологии реакции проходят как при изохорных, так и при изобарных условиях. Поэтому следует хорошо знать, с каким тепловым эффектом вы имеете дело — изохорным Q_v или изобарным Q_p . Несложно вывести соотношение между этими двумя видами теплового эффекта.

Предположим, что перед началом реакции поршень находился бы на отметке h_1 (рис. 47). После растворения цинка из-за выделения водорода и для сохранения постоянным давления поршень поднялся бы до отметки h_2 , т. е. переместился на расстояние $h_2 - h_1 = \Delta h$ (из конечного значения вычитается начальное!). Перемещение поршня в цилиндре совершается против силы F внешнего давления. Работа перемещения поршня равна произведению силы на путь (вспомните физику!):

$$A = F \cdot \Delta h$$

Пусть p есть внешнее давление, преодолеваемое поршнем (при условии невесомости поршня и отсутствия трения давление водорода под поршнем равно внешнему давлению). Если площадь поперечного сечения поршня равна S , то тогда $F = p \cdot S$ и выполненная поршнем работа равна:

$$A = F \cdot \Delta h = p \cdot S \cdot \Delta h$$

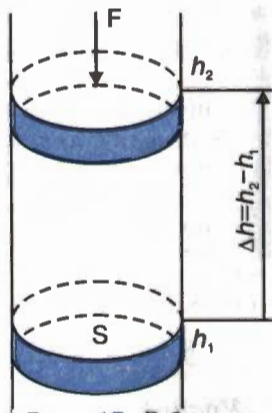


Рис. 47. Работа расширения реакции, проходящей с образованием газообразного продукта

Но в этой формуле $S \cdot \Delta h$ есть изменение объема при прохождении реакции ΔV , поэтому

$$A = p \cdot \Delta V$$

Экспериментально для реакции цинка с кислотой мы обнаружили, что изобарный тепловой эффект меньше изохорного. Почему?

Изобарный тепловой эффект меньше изохорного теплового эффекта для реакции, протекающей с выделением газа (в общем случае идущей с увеличением числа молей газообразных веществ), на величину, равную работе расширения, т. е. работе, которую реакция совершает над окружением:

$$\begin{aligned} Q_p &< Q_v \\ Q_p &= Q_v - A = Q_v - p \cdot \Delta V \end{aligned}$$

Теперь нам следует связать величину работы с числом молей газообразных веществ, участвующих в реакции. Для этого выведем важнейшее в химии и физике уравнение состояния газа, или уравнение Менделеева — Клапейрона.

?

1. Подсчитайте, сколько теплоты нужно затратить, чтобы нагреть воду в чайнике (2 л) от комнатной температуры (20 °C) до кипения.
2. Перечислите как можно больше химических процессов, проходящих в природе, быту и в промышленности при постоянном объеме и при постоянном давлении.
3. Известны ли вам химические реакции, которые могут протекать одновременно при постоянных температуре и давлении?
4. Как вы считаете, могут ли существовать реакции, которые проходят при постоянной температуре? Можно ли создать условия проведения реакции при постоянной температуре?

§ 14. УРАВНЕНИЕ МЕНДЕЛЕЕВА — КЛАПЕЙРОНА

Уравнение состояния газа, или уравнение Менделеева — Клапейрона:

$$pV = nRT,$$

где: p — давление газа; V — объем газа; n — число молей газа в данном объеме V газа; T — температура (абсолютная), К; R — коэффициент, называемый *универсальной газовой постоянной*.

Посмотрим, как можно вывести это уравнение на основании результатов экспериментального изучения свойств газа. Даже если вам знакомо это уравнение, внимательно прочитайте, что написа-

но ниже. Вы ознакомитесь с *общим методом планирования эксперимента, обработки его результатов и выведения формульной зависимости*. Наша задача — опытным путем изучить зависимость поведения газа от различных внешних условий и представить результаты в виде уравнения (пользуясь которым можно было бы предсказывать и вычислять интересующие нас данные при заданных условиях в интервале действия уравнения).

Объем газа V зависит от его количества, т. е. от числа молей газа n , температуры T и давления p (а также в какой-то мере от природы газа). Чтобы найти связывающее эти величины уравнение, экспериментально изучают изменение какого-либо одного свойства, изменяя только одно условие, сохраняя остальные неизменными (эта методика называется однофакторным экспериментом). Для этого найдем зависимость $V = f(n, T, p)$, поставив три (по числу переменных) серии опытов.

В *первой серии опытов* изучаем зависимость объема газа от числа молей газа при постоянных температуре и давлении. Предположим, что при увеличении числа молей газа в 2 раза его объем возрос в 2 раза. При увеличении числа молей в 3 раза объем газа возрос в 3 раза и т. д. Это говорит о пропорциональной (прямой) зависимости объема газа от числа его молей, что можно выразить формулой, обозначив знаком $\sim$ зависимость:

$$V \sim n \quad (\text{при } T = \text{пост}, p = \text{пост})$$

Эта зависимость вытекает из закона Авогадро.

Закон Авогадро: в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул. Почему у реальных газов наблюдаются незначительные отклонения от этого закона? В каких случаях эти отклонения становятся значительными и почему?

Из закона Авогадро следует, что 1 моль газа при одинаковых температуре и давлении занимает один и тот же объем, равный 22,4136 л при нормальных условиях, т. е. при 101325 Па и 0 °С. Второй вывод из закона Авогадро состоит в том, что плотности двух идеальных газов при одних и тех же условиях (температура и давление) прямо пропорциональны их молярным массам.

Именем Авогадро названа еще одна универсальная постоянная — число Авогадро — число молекул в 1 моль идеального газа, $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ молекула/моль. Пользуясь числом Авогадро, вы можете рассчитать заряд электрона, массу одного атома или одной молекулы, оценить объем, занимаемый одним атомом в

кристаллической решетке металла, зная его плотность, и проводить множество других расчетов.

Во второй серии опытов изучаем зависимость объема газа от температуры при постоянном давлении и для одного и того же количества газа. Изменяя температуру и измеряя каждый раз объем газа, обнаруживаем, что увеличение температуры (К) в 2 раза приводит к увеличению объема в 2 раза и т. д. Это записывается формулой:

$$V \sim T \quad (\text{при } n = \text{const}, p = \text{const}),$$

т. е. изменение объема данного количества газа при постоянном давлении прямо пропорционально изменению температуры (К). Это известный вам закон Гей-Люссака. Вспомним: повышение температуры на 1 °С приводит к увеличению объема газа на $\frac{1}{273}$ части его исходного объема. Именно на этом положении основано построение двух шкал измерения температуры — в градусах Цельсия °С и в кельвинах К.

В третьей серии опытов изучаем зависимость объема газа от давления при постоянных температуре и количестве газа. Увеличение давления в 2 раза приводит к двухкратному уменьшению объема, увеличение давления в 3 раза — к трехкратному уменьшению объема, что выражается формулой

$$V \sim \frac{1}{p},$$

т. е. объем газа пропорционален величине, обратной давлению. Это закон Бойля — Мариотта.

Что же такое давление в газовой среде? Это мера передачи импульса молекул, сталкивающихся друг с другом и с поверхностью граничащих тел.

Паскаль — единица давления и механического напряжения, названа именем ученого Блеза Паскаля. 1 Па — давление, вызываемое силой 1 Н, равномерно распределенное по поверхности площадью 1 м². 1 Па = 1 Н/м². **Атмосфера** — внесистемная единица давления, 1 атм = 101325 Па = 760 мм рт. ст. = 10332 мм вод. ст.

Итак, нами получено три выражения зависимости объема газа от изменения его количества, температуры и давления:

$$V \sim n, \quad V \sim T \quad \text{и} \quad V \sim \frac{1}{p}$$

Задание. Представьте графически зависимости объема газа от его количества, температуры и давления, а также зависи-

мость давления от температуры. Если зависимость не описывается прямой линией, назовите полученную кривую и предложите способ ее спрямления.

В математической логике есть правило, что *величина, пропорциональная каждой из нескольких других величин, пропорциональна их произведению*. (Вы легко можете проверить это очевидное, если вдуматься, утверждение.) Поэтому

$$V \sim n \cdot T \cdot \frac{1}{p}$$

В любом научном исследовании в подобной формуле следует заменить знак пропорциональности на знак равенства. Для этого в уравнение введем коэффициент пропорциональности. Обозначим его символом R :

$$V = R \cdot n \cdot T \cdot \frac{1}{p} \quad \text{или} \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Следующий шаг исследования состоит в определении численного значения коэффициента пропорциональности. Для этого достаточно подставить в полученное уравнение численные значения всех переменных (p , V , n и T), определенных в одном из опытов, и вычислить коэффициент пропорциональности.

Измерим объем 1 моль газа при $T = 273,15 \text{ К}$ ($t = 0^\circ\text{C}$) и $p = 101325 \text{ Па}$. Эти условия называются *нормальными* и обозначаются символами p_0 , V_0 и T_0 . При нормальных условиях объем 1 моль газа (типа гелия или неона) равен 22,414 л. Подставим численные значения p_0 , V_0 , T_0 и n в выведенное уравнение:

$$R = \frac{p_0 \cdot V_0}{n \cdot T_0} = \frac{101\,325 \text{ Па} \cdot 22,414 \text{ л}}{1 \text{ моль} \cdot 273,15 \text{ К}} = 8314 \frac{\text{л} \cdot \text{Па}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$$

Коэффициент пропорциональности R , полученный описанным выше способом, называется *универсальной газовой постоянной*.

Раньше, в другой системе единиц, пользовались другим значением газовой постоянной:

$$R = \frac{2 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л}}{1 \text{ моль} \cdot 273 \text{ К}} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$$

Забегая вперед, отметим, что произведение pV в формуле газовой постоянной имеет значение работы, что позволяет выразить газовую постоянную в единицах количества теплоты:

$$R = 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Следующий этап изучения какого-либо явления — проверка применимости полученного соотношения к другим объектам. В нашем случае — проверка применимости полученного уравнения к другим газам. Исследование других газов при тех же условиях (не слишком высокие давления и не слишком низкие температуры. Почему?) показывает, что они подчиняются выведенной формуле. Это означает, что *равные объемы различных газов при одинаковой температуре оказывают одинаковое давление. А так как давление — это удары о стенку сосуда молекул, то одинаковые объемы газов содержат одинаковое число молекул.* Таким образом, мы пришли к *закону Авогадро*: в равных объемах любых газов при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

Последним этапом любой экспериментальной или теоретической работы является установление границ применимости выказанного утверждения (теории), установленного закона или выведенной формулы.

Изучение газообразного состояния показывает, что уравнение Менделеева — Клапейрона достаточно точно описывает поведение газов при сравнительно низком давлении и высокой температуре (и таких газов, молекулы которых не взаимодействуют друг с другом).

Газ, свойства которого описываются уравнением Менделеева — Клапейрона, называют идеальным газом, а само уравнение — *уравнением состояния идеального газа*. Молекулы идеального газа принято представлять как точки, не обладающие объемом и не связанные между собой даже самыми слабыми межмолекулярными силами. Удары молекул идеального газа друг с другом — это удары абсолютно упругих шаров.

Основными причинами, вызывающими отклонение свойств реальных газов от свойств идеального газа, являются взаимное притяжение молекул и наличие у них собственного объема.



1. Преобразуйте уравнение Менделеева — Клапейрона так, чтобы при его помощи можно было рассчитать молярную массу газа M при известных: массе газа m , его температуре T , давлении P и объеме V .

Опишите, как поставить эксперимент по определению молярной массы газа.

2. Если значение газовой постоянной разделить на число Авогадро, мы получим очень важную постоянную Больцмана, k . Рассчитайте ее значение. В каких единицах измерения она выражается?



3. Некоторый газ при 120000 Па и 20 °С имеет объем 2 л. Рассчитайте объем газа при 140000 Па и 30 °С.
4. Один газ при 1,2 атм и 22 °С занимает объем 3,2 л, а другой газ при 1,1 атм и 25 °С занимает объем 3,5 л. Какого газа больше? Вдумайтесь в смысл вопроса (как понять — больше или меньше?). Если это вам нужно: 1 атм = 101325 Па.
5. Масса 1 л воздуха при $1,0133 \cdot 10^5$ Па и 20 °С равна 1,2 г. Вычислите среднюю молярную массу воздуха.
6. По данным автоматической межпланетной станции, на поверхности Венеры давление равно $100 \cdot 10^5$ Па и температуре около +500 °С. Сосуд емкостью 1 л заполнили газовой атмосферой Венеры и отправили на Землю. Вычислите объем газа при земных условиях.
7. Самая низкая температура, наблюдавшаяся на земном шаре (как вы думаете, где?), составляла -89,2 °С, самая высокая +58 °С (как вы думаете, где?). При нормальном давлении 101330 Па и самой низкой температуре сосуд наполнили воздухом и перенесли в область с самой высокой температурой. Какое давление установится в сосуде?

§ 15. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ В ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Если химическая реакция сопровождается изменением числа молей газообразных веществ, то уравнение Менделеева — Клапейрона можно записать так:

$$p\Delta V = \Delta n RT,$$

где Δn — разность чисел молей газообразных продуктов и исходных веществ.

Следовательно, работа расширения при прохождении химической реакции равна

$$A = p\Delta V = \Delta n RT$$

и соотношение между изобарным и изохорным тепловым эффектами имеет вид:

$$Q_p = Q_v - p\Delta V = Q_v - \Delta n RT$$

Заменим Q_v на изменение внутренней энергии:

$$Q_p = -\Delta U - \Delta n RT$$

Перепишем полученное выражение:

$$-Q_p = \Delta U + \Delta n RT$$

Сумма $\Delta U + \Delta n RT$ называется изменением энтальпии и обозначается ΔH («дельта-аш»):

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

Таким образом, изменение энтальпии в химической реакции равно изменению внутренней энергии плюс работа расширения. Или же: изменение энтальпии в реакции равно изобарному тепловому эффекту, взятому с обратным знаком:

$$\Delta H = -Q_p$$

Чаще химические эксперименты, технологические процессы и химические превращения в окружающей среде совершаются при постоянном давлении. Поэтому в справочной литературе приводятся значения ΔH , а не ΔU . Теперь вы знаете, как перейти от условий проведения реакции при постоянном давлении (ΔH , Q_p) к условиям проведения реакции при постоянном объеме (ΔU , Q_v). Изменение энтальпии в реакции записывают справа от уравнения реакции и относят к числу молей реагентов и продуктов, которое соответствует уравнению реакции:



Для данной реакции

$$\Delta H - \Delta U = -163,2 - (-165,7) = 2,5 \text{ кДж/моль}$$

Действительно,

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT = 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 2,48 \text{ кДж/моль}$$

Для реакций, протекающих без изменения числа молей газообразных веществ, для реакций между твердыми веществами и для реакций в растворах изменения энтальпии и внутренней энергии практически совпадают и пользуются для расчетов значениями ΔH , независимо от того, проходит реакция при постоянном объеме или при постоянной температуре.

Энтальпийная диаграмма реакции аналогична диаграмме для внутренней энергии.

Обратите внимание на важную особенность протекания реакции, которая не объясняется диаграммой: уровень продуктов располагается ниже уровня исходных веществ. Казалось бы, исходные вещества должны были бы просто «упасть» на более низкий уровень продуктов, т. е. реакция должна была бы проходить очень быстро. Однако бросьте кусочек цинка в кислоту, и вы увидите — реакция проходит сравнительно медленно. Почему не быстро?

Возникает впечатление, что существует какое-то препятствие, мешающее системе быстро перейти из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией. Мы приходим к выводу, что

реагенты должны *преодолеть энергетический барьер* для превращения в продукты (рис. 48).

Взаимодействие возможно только для тех частиц, которые обладают некоторым избытком энергии, достаточным для преодоления сил отталкивания реагирующих атомов и молекул, т. е. для преодоления энергетического барьера.

Численно величина энергетического барьера выражается *энергией активации* E_a . Преодолеть этот энергетический барьер могут только частицы, обладающие избыточной энергией, равной или большей энергии активации. Чем ниже барьер, т. е. чем меньше величина энергии активации, тем большее число частиц способно преодолеть его и тем выше скорость реакции. При $E_{a2} > E_{a1}$ реакция с E_{a2} протекает медленнее, чем реакция с E_{a1} .

Следует особо подчеркнуть, что *значение изменения энтальпии ΔH не зависит от скорости реакции и энергии активации*. Какова бы ни была высота энергетического барьера, E_{a1} или E_{a2} , как это видно из рисунка 48, разность $H_2 - H_1$ сохраняет свое значение постоянным. Это чрезвычайно важный вывод: *изменение энтальпии (или тепловой эффект) химической реакции не зависит от пути реакции* (это следствие 1 закона термодинамики, называемое законом Гесса. Подробнее об этом речь пойдет ниже).

Химическая термодинамика учитывает лишь начальное и конечное состояния химических систем. Скоростями реакций занимается химическая кинетика.

Отметим еще одну особенность изучаемой реакции. Возьмем вместо серной кислоты соляную кислоту, также в 3—4-кратном избытке по отношению к цинку. Калориметрическое измерение изменения энтальпии покажет, что выделится одно и то же количество теплоты в расчете на 1 моль цинка. По-видимому, для таких кислот, как серная или соляная, тепловой эффект не зависит от природы кислоты. Как можно это объяснить?

А объясняется это довольно просто (просто — это сейчас, а почти 100 лет назад это явление казалось необъяснимым): с цинком реагирует не молекула кислоты, как это записывается в урав-

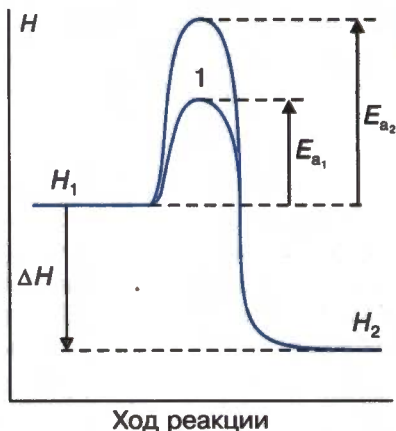
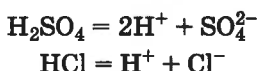
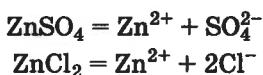


Рис. 48. Энтальпийная диаграмма реакции с энергетическими барьерами

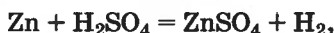
нении реакции, а некоторая общая частица, входящая в состав обеих кислот. Такой частицей является ион водорода, который образуется при диссоциации кислот:



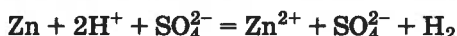
Серная и соляная кислоты относятся к сильным кислотам или, точнее, к *сильным электролитам*, т. е. полярным веществам, почти полностью распадающимся на ионы в водном растворе. Большинство солей (ZnSO_4 , ZnCl_2) также в водном растворе ведут себя как сильные электролиты:



Запишем уравнение реакции цинка с серной кислотой

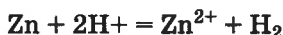


представив серную кислоту и сульфат цинка в виде ионов:



Это — *ионное уравнение реакции*.

Одинаковые формулы ионов в правой и левой частях уравнения можно из него исключить («сократить»). Тогда получаем *уравнение в сокращенном молекулярно-ионном (молекульно-ионном) виде*:



Из этого уравнения видно, что действительно изменение энтальпии не зависит от вида (природы) сильной кислоты, так как металлический цинк реагирует не с молекулой кислоты, а с ионом водорода.

В этой реакции ион водорода принимает электрон:

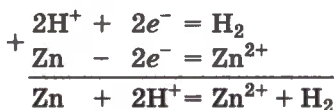


Вещество, принимающее электроны, называется окислителем. Протон H^+ в данной реакции — окислитель. Окислитель может принимать электроны, если другое вещество — *восстановитель* — их отдает. В этой реакции металлический цинк — восстановитель:



Реакция взаимодействия цинка с ионами водорода — *окислительно-восстановительная реакция*. Ее уравнение получает

ся суммированием уравнений процессов приема и отдачи электронов при условии, что *число отданных электронов должно равняться числу принятых*:



В заключение этого раздела отметим, что знак изменения энтальпии может служить указанием на возможность прохождения реакции. Если реакция проходит с выделением теплоты $Q > 0$, т. е. с уменьшением энтальпии $\Delta H < 0$, то из энергетической диаграммы реакции видно — такая реакция возможна и она может (но не обязательно!) протекать *самопроизвольно*.

?

- Какова работа расширения (при 300 К) при прохождении следующих реакций: а) $\text{H}_2 + \text{O}_2$; б) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$; в) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$; г) $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{к})}$; д) $\text{Fe}_{(\text{к})} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$; е) $\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$?
- Представьте себе, что вы из справочников нашли значения изменения энтальпии для следующих реакций: а) $\text{H}_2 + \text{O}_2$; б) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$; в) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$; г) $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{к})}$; д) $\text{Fe}_{(\text{к})} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$; е) $\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$.

Вам требуется рассчитать изменение внутренней энергии ΔU ($V = \text{пост}$). Какую величину следует прибавить к ΔH или отнять от ΔH для каждой из этих реакций?

- В одной системе единиц газовая постоянная равна

$R = 8314 \text{ л Па/К моль}$, а в другой $R = 8,314 \text{ Дж/К моль}$.

Почему цифры одинаковы, а постоянные различаются в 1000 раз?

- Проанализируйте уравнение

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

Перечислите все условия, когда $\Delta H = \Delta U$. Каков вид зависимости ΔH от температуры (при $\Delta n = \text{пост}$)?

- Экспериментально определили энтальпию растворения одного и того же количества цинка в сильной соляной кислоте HCl и слабой уксусной кислоте CH_3COOH . В какой реакции выделяется большее количество теплоты? Попытайтесь написать уравнение реакции с уксусной кислотой (слабая кислота), учитывая, что образуется соль, ацетат цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, являющаяся сильным электролитом.
- При взаимодействии железа с соляной кислотой образуется Fe^{2+} и водород. Напишите уравнения процессов приема и отдачи электронов, укажите окислитель и восстановитель и составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции.
- Аналогично предыдущей задаче обсудите взаимодействие железа с серной кислотой.

§ 16. ЗАКОН ГЕССА

Первый закон термодинамики — это одно из выражений закона сохранения энергии: энергия не создается из ничего и не исчезает бесследно, а превращается из одной формы в другую в эквивалентных количествах.

В 1748 г. М. В. Ломоносов сформулировал закон сохранения материи и движения как всеобщий естественный закон: «...все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечто прибавилось, то это отнимается от чего-либо другого. Так, сколько материи прибавляется какому-либо телу, столько же теряется у другого, сколько часов я затрачиваю на сон, столько же отнимаю от бодрствования и т. д. Так как это всеобщий закон природы, то он распространяется и на правила движения: тело, которое своим толчком возбуждает другое к движению, столько же теряет от своего движения, сколько сообщает другому, им выдвинутому»^{*}.

Первый закон термодинамики имеет несколько формулировок, но все они выражают одну идею: неуничтожаемость энергии и эквивалентность различных видов энергии при их взаимных переходах.

С одним из следствий первого закона термодинамики вы уже познакомились: это — формула, связывающая изменение энтальпии и внутренней энергии

$$\Delta H = \Delta U + A$$

или в виде тепловых эффектов:

$$Q_p = Q_v - A$$

Это означает, что теплота, получаемая в ходе реакции при постоянном давлении или объеме, или тепловые эффекты, измеренные при разных условиях, не равны, но различаются на работу расширения. В каких бы условиях ни проводился химический процесс, общее изменение энергии (теплота + работа) будет одним и тем же.

Сумма энергетических изменений при проведении химического процесса различными способами не зависит от пути процесса, т. е. от числа и вида стадий, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Мы подошли к чрезвычайно важному выражению первого закона термодинамики — *закону Гесса*, открытому русским химиком Г. И. Гессом в 1840 г. Закон этот в современной формулировке

^{*} Ломоносов М. В. Письмо Леонарду Эйлеру от 5 июля 1748 г. // Полн. собр. соч. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1951. — Т. 2. — С. 185.

ке звучит так: *изменение энтальпии (или тепловой эффект реакции) зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути перехода.*

Если бы тепловые эффекты (или ΔH , или ΔU) при одинаковых начальных и конечных состояниях системы, но при различных путях осуществления процесса были неодинаковы, то, совершая реакцию в прямом направлении по одному пути, а затем в обратном направлении по другому пути, можно было бы за счет разности энергетических изменений получать энергию из ничего, т. е. построить *вечный двигатель*.

Представим себе процесс превращения исходных веществ (состояние 1) в продукты (состояние 2) несколькими различными путями (рис. 49): 1) непосредственно реакцией, изменение энтальпии которой равно ΔH_1 ; 2) рядом реакций (изменениями энтальпий ΔH_2 , ΔH_3 , ΔH_4 и ΔH_5); 3) другим рядом реакций с ΔH_6 и ΔH_7 .

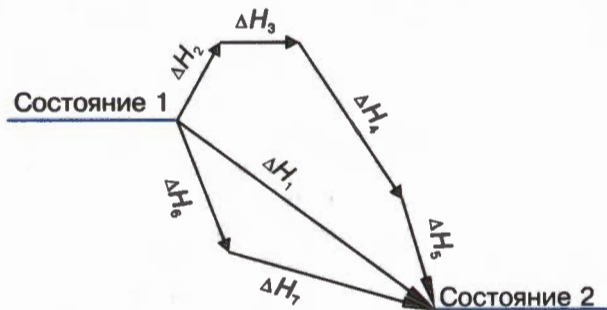


Рис. 49. Различные пути превращения исходных веществ в продукты

Согласно закону Гесса, суммы изменений энтальпий для различных путей реакции должны быть равны, т. е. все энтальпии должны быть связаны между собой равенствами:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \Delta H_6 + \Delta H_7$$

Важнейшим практическим применением закона Гесса является возможность расчета неизвестного изменения энтальпии какой-либо одной реакции, если остальные известны. Так, если ΔH_6 неизвестно, то его можно определить, воспользовавшись значениями остальных изменений энтальпии:

$$\Delta H_6 = \Delta H_1 - \Delta H_7,$$

или

$$\Delta H_6 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_7$$

Другой важный вывод из закона Гесса состоит в том, что *энтальпия разложения химического соединения равна, но противоположна по знаку энтальпии его образования из тех же продуктов разложения, находящихся в том же состоянии (при тех же условиях):*

$$\Delta H_{\text{обр}} = -\Delta H_{\text{разл}}$$

Иногда это положение называют *законом Лавуазье — Лапласа*.

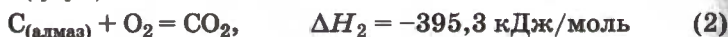
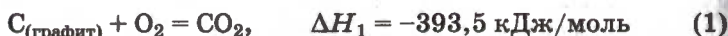
В соответствии с законом Гесса, если уравнение реакции переписывается в противоположном направлении, то знак изменения энтальпии изменяется также на противоположный. Например:



Ранее мы отмечали, что знак изменения энтальпии может (но не всегда) дать указание на возможность прохождения реакции. Вторая реакция при обычных условиях невозможна!

Превращение графита в алмаз при обычных давлениях осуществить невозможно. Однако тепловой эффект этого процесса был известен почти полтора века тому назад. Даже сейчас его измерить невозможно. Не читайте, что написано ниже, а попытайтесь предложить все возможные способы определения этого теплового эффекта.

Изменение энтальпии при превращении алмаза в графит было определено калориметрически по энтальпиям сгорания алмаза и графита. Известные количества алмаза и графита помещают в сосуды с кислородом, где их сжигают. По повышению температуры воды калориметра вычисляют количество выделившейся теплоты. В расчете на 1 моль углерода получены следующие значения изменения энтальпии:



(Нарисуйте энтальпийную диаграмму этих реакций и сравните ваш рисунок с рисунком 50.)

Из этих данных нам нужно найти изменение энтальпии в процессе



Для этого уравнения сгорания графита и углерода следует так написать, чтобы после их суммирования получилось требуемое уравнение. Так как в первом и третьем уравнениях графит находится перед знаком равенства, уравнение (1) оставим неизмен-

ным. В уравнении (3) алмаз находится после знака равенства. Поэтому уравнение (2) перепишем в противоположном направлении, не забыв изменить знак энтальпии на противоположный.

Просуммируем это уравнение с уравнением (1) и сократим одинаковые члены в правой и левой частях уравнения

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_2 = \text{CO}_2, & \Delta H_1 & = -393,5 \text{ кДж/моль} \\
 + \text{CO}_2 = \text{O}_2 + \text{C}_{(\text{алмаз})}, & -\Delta H_2 & = +395,3 \text{ кДж/моль} \\
 \hline
 \text{C}_{(\text{графит})} = \text{C}_{(\text{алмаз})}, & \Delta H_{\text{превр}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = & \\
 & = -393,5 + 395,3 = +1,8 \text{ кДж/моль} &
 \end{array}$$

Таким образом, превращение графита в алмаз сопровождается поглощением энергии $Q_p = -1,8$ кДж/моль. Поэтому этот процесс самопроизвольно не проходит. Противоположный процесс протекает самопроизвольно при повышенных температурах, так как для него $Q_p = +1,8$ кДж/моль:

$$\text{C}_{(\text{алмаз})} = \text{C}_{(\text{графит})}, \quad \Delta H_{\text{превр}} = -1,8 \text{ кДж/моль}$$

Подобные расчеты с использованием закона Гесса могут быть значительно более сложными. Иногда приходится комбинировать десятки уравнений, чтобы получить интересное значение энтальпии. При этом следует не забывать изменять знаки энтальпии и умножать стехиометрические коэффициенты веществ и энтальпии на такие коэффициенты, чтобы количества веществ в уравнениях были одинаковы и все промежуточные вещества можно было сократить.

При расчетах энтальпий реакций особое значение имеет энтальпия образования соединения. *Энтальпией образования соединения называется изменение энтальпии в реакции образования 1 моль химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.* Энтальпии образования относят к 1 моль образующего соединения и, как правило, в справочных таблицах приводят для температуры 25 °С (298 К) и давления 101325 Па, т. е. для *стандартных условий*. Энтальпии образования при стандартных условиях называют *стандартными энтальпиями образования* из простых веществ и обозначают $\Delta H_{\text{обр}, 298}^0$. Ниже будем

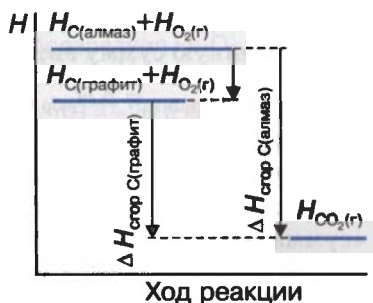


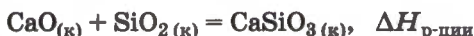
Рис. 50. Энтальпийная диаграмма сгорания алмаза и графита

их называть просто энтальпиями образования и обозначать без индексов стандартности: $\Delta H_{\text{обр}}$.

Энтальпии образования простых веществ в их наиболее устойчивых состояниях при стандартных условиях принимаются равными нулю. Например, для $\text{H}_{2(\text{г})}$, $\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{Fe}_{(\text{к})}$, $\text{Si}_{(\text{к})}$ и т. д. Углерод при 298 К может существовать в виде графита и алмаза. Так как графит является более устойчивой формой существования углерода, то $\Delta H_{\text{обр C(графит)}} = 0$, а $\Delta H_{\text{обр C(алмаз)}} = 1,8 \text{ кДж/моль}$:

$$\text{C}_{(\text{графит})} = \text{C}_{(\text{алмаз})}, \quad \Delta H_{\text{обр C(алмаз)}} = 1,8 \text{ кДж/моль}$$

По энтальпиям образования участников реакции вычисляются стандартные энтальпии реакций. Например, для вычисления ΔH реакции между оксидами кальция и кремния с образованием силиката кальция



необходимо знать энтальпии образования всех участников реакции:

Соединение	$\text{CaO}_{(\text{к})}$	$\text{SiO}_{2(\text{к})}$	$\text{CaSiO}_{3(\text{к})}$
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	-635,1	-910,9	-1549,6

Напишите уравнения реакций образования из простых веществ всех этих веществ, приписав рядом энтальпии образования. Далее попытайтесь так скомбинировать уравнения, чтобы получить искомое уравнение. Вы получите следующее:

$$\begin{aligned} \text{CaO}_{(\text{к})} &= \text{Ca}_{(\text{к})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})}, & -\Delta H_{\text{обр CaO}} &= +635,1 \text{ кДж/моль} \\ \text{SiO}_{2(\text{к})} &= \text{Si}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})}, & -\Delta H_{\text{обр SiO}_2} &= +910,9 \text{ кДж/моль} \\ \text{Ca}_{(\text{к})} + \text{Si}_{(\text{к})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{г})} &= \text{CaSiO}_{3(\text{к})}, & \Delta H_{\text{обр CaSiO}_3} &= -1549,6 \text{ кДж/моль} \\ \hline \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{SiO}_{2(\text{к})} &= \text{CaSiO}_{3(\text{к})}, & \Delta H_{\text{р-ции}} &= -\Delta H_{\text{обр CaO}} - \Delta H_{\text{обр SiO}_2} + \\ & & & + \Delta H_{\text{обр CaSiO}_3} = -3,6 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Полученную сумму энтальпий образования преобразуем:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{обр CaSiO}_3} - (\Delta H_{\text{обр CaO}} + \Delta H_{\text{обр SiO}_2})$$

Из расчета видно, что *энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий образования продуктов исходных веществ.*

Это правило можно выразить формулой, если обозначить слово «сумма» знаком Σ («сигма»):

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \Sigma \Delta H_{\text{обр. прод}} - \Sigma \Delta H_{\text{обр. исх. в-в}}$$

Часто энтальпии реакции можно рассчитывать по энергиям связей всех участников реакции. Будем понимать под *энергией*

связи изменение энтальпии при диссоциации молекулы на атомы (т. е. количество энергии, которое необходимо затратить на разрыв всех связей в молекуле). Энергии связей можно найти в любом справочнике по химии.

Мы уже не раз говорили, что по знаку изменения энтальпии можно говорить о возможности прохождения реакции. Теперь добавим, что по знаку энтальпии образования можно судить об устойчивости соединения: если $\Delta H_{\text{обр}} < 0$ ($Q_{\text{обр}} > 0$), вещество устойчиво, и наоборот. Однако в ряде случаев это утверждение может привести к ошибкам, причем чем выше температура, тем чаще правило не действует. Объяснение причин этого будет изложено ниже.



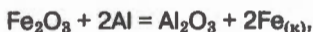
1. Определить экспериментально стандартную энтальпию образования CO из простых веществ



невозможно, так как в качестве продуктов реакции кроме CO образуется также CO_2 . При сжигании же углерода (графит) в избытке кислорода образуется CO_2 без примеси CO. Однако энтальпия образования CO известна.

Рассчитайте ее по следующим данным: $\Delta H_{\text{обр}} \text{CO}_2 = -393,5 \text{ кДж/моль}$; при сгорании 1 моль CO выделяется 283,0 кДж теплоты.

2. Сколько потребуются сжечь углерода, чтобы нагреть 1 л воды от 20 до 100 °C, если $\Delta H_{\text{обр}} \text{CO}_{2(\text{г})} = -393,5 \text{ кДж/моль}$?
3. Вы помните, что такое алюминотермия? Определите ΔH реакции:



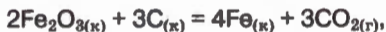
если $\Delta H_{\text{обр}} \text{Fe}_2\text{O}_3 = -822,2 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta H_{\text{обр}} \text{Al}_2\text{O}_3 = -1675,7 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте, какое количество теплоты выделится в расчете на 1 г Fe_2O_3 или Al.

4. При сжигании железа в кислороде выделилось 822,2 кДж/моль в расчете на 1 моль $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$. Чему равна энтальпия образования Fe_2O_3 ? Сколько выделяется теплоты при сжигании 1 г железа?
5. Вычислите стандартную энтальпию образования Fe_2O_3 , если известно изменение энтальпии в реакции:



Энтальпия образования $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{CO}_{(\text{г})}$ равна соответственно $-393,5$ и $-110,5 \text{ кДж/моль}$. В какой области промышленности используется эта реакция?

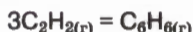
6. Рассчитайте изменение энтальпии в реакции:



если $\Delta H_{\text{обр}} \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{ж})} = -822,2 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta H_{\text{обр}} \text{CO}_{2(\text{г})} = -393,5 \text{ кДж/моль}$. Где используется эта реакция?



7. Энтальпии сгорания газообразных бензола и ацетилена до CO_2 равны соответственно $-3169,0$ и $-1254,7$ кДж/моль. Определите энтальпию превращения ацетилена в бензол



Осуществимо ли самопроизвольное превращение ацетилена в бензол?

8. Теплоты сгорания этана, этилена и ацетилена равны соответственно 63700 , 59100 и 56000 кДж/м³. У ацетилена самая низкая теплота сгорания. Объясните, почему для сварки пользуются ацетиленом, а не этаном или этиленом.
9. Энтальпии образования газообразных метана, этана, этилена, ацетилена, воды и углекислого газа таковы:

	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль		$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль
CH_4	-74,8	C_2H_2	226,0
C_2H_6	-84,7	H_2O	-241,7
C_2H_4	52,4	CO_2	-393,5

Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании метана, этана, этилена и ацетилена, взятых в следующих количествах:

- а) 1 моль; б) 1 г; в) 22,4 л (н. у.); г) 1 л (н. у.);
 д) 1 л при 25°C и 101325 Па; е) 22,4 л при стандартных условиях.
 Проанализируйте ход изменения энтальпий образования в ряду этан — этилен — ацетилен. Попытайтесь объяснить причины обнаруженных закономерностей.

Напишите уравнения взаимных переходов (с участием водорода) перечисленных углеводородов и рассчитайте энтальпии реакций. Сделайте выводы о сравнительной устойчивости (по отношению друг к другу) этих веществ и предложите объяснения.

10. При сжигании по 1 г глюкозы и фруктозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) в избытке кислорода выделяется соответственно $14,081$ и $14,107$ кДж теплоты. Рассчитайте энтальпию образования глюкозы и фруктозы из простых веществ. Энтальпии образования газообразных углекислого газа и воды равны соответственно $-393,5$ и $-241,7$ кДж/моль.
11. Энтальпии образования глюкозы и фруктозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) равны $-1274,4$ и $-1269,8$ кДж/моль. Предскажите, у какого вещества тепловой эффект сгорания выше.

Рассчитайте количества теплоты, которые выделяются при сгорании 1 моль и 1 г веществ

$$\Delta H_{\text{обр}} \text{CO}_{2(\text{r})} = -393,5 \text{ кДж/моль} \quad \text{и} \quad \Delta H_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = -241,7 \text{ кДж/моль}.$$

Перепишите уравнения сгорания глюкозы или фруктозы в противоположном направлении. Что это за процессы? Могут ли они проходить самопроизвольно? Совершаются ли они в природе?

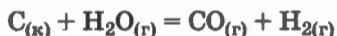
§ 17. ЭНТРОПИЯ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Большинство реакций при обычных условиях проходит с выделением теплоты или уменьшением энтальпии $Q > 0$, $\Delta H > 0$. Для таких реакций знак ΔH служит критерием возможности прохождения реакции.

Однако известно немало процессов, протекающих *самопроизвольно*, в которых *теплота поглощается*. А это означает, что система самопроизвольно переходит на более высокий энергетический уровень!

Например, нитрат натрия растворяется в воде с поглощением теплоты (температура раствора сильно понижается) и возрастанием энтальпии.

Важный технологический процесс получения из угля и воды оксида углерода (II) и водорода:



также сопровождается поглощением теплоты.

Попытаемся объяснить это явление на каком-либо самом простом примере. Так, процесс смешения газов протекает самопроизвольно и без заметного изменения температуры (если газы не реагируют). Разделение же газовой смеси на составляющие компоненты самопроизвольно никогда не проходит и требует затраты работы.

Таким образом, движущей силой смешения газов не является энергия!

Мы можем предположить, что существуют две движущие силы самопроизвольного процесса: одна стремится уменьшить содержание энергии в системе и выделить теплоту, а вторая, пока еще нам неизвестная, проявляет себя так же, как и при смешении газов. По-видимому, если реакция проходит с поглощением теплоты, эта вторая движущая сила превосходит первую и мы имеем дело с теми многочисленными реакциями, о которых говорилось выше.

Процесс смешения двух газов, не реагирующих друг с другом (даже без образования слабых сил Ван-дер-Ваальса), — одна из лучших моделей для изучения этого явления. Наилучшим образом этому условию отвечают благородные инертные газы, в атомах которых все электроны спарены и полностью заполняют соответствующие уровни и подуровни.

Пусть два газа — гелий и неон (почему не криптон или ксенон?) находятся по отдельности при одинаковых температуре и давле-

нии в двух частях сосуда, разделенных перегородкой (рис. 51). Назовем это состояние системы состоянием 1.

Удалим перегородку, не изменяя энергетического состояния системы. Хотя давления газов справа и слева от бывшей перегородки одинаковы, начинается процесс смешения газов, и через некоторое время молекулы гелия и неона будут равномерно распределены по всему объему системы. Новое, конечное, состояние системы назовем состоянием 2.

Что же произошло в системе после самопроизвольного смешения газов? Газы, разделенные перегородкой (состояние 1), создавали систему с большим порядком по сравнению со смесью газов (состояние 2). Запишем это так:

$$\text{степень порядка } 2 < \text{степени порядка } 1$$

По-видимому, движущей силой смешения газов является их стремление перейти в состояние с меньшим порядком. Отсюда следует вывод: *самопроизвольный процесс без изменения энергетического состояния системы совершается в направлении, при котором порядок в системе уменьшается.*

В химии редко пользуются выражениями «порядок» и «степень порядка», а применяют выражения, характеризующие противоположное свойство, — «беспорядок» и «степень беспорядка». Степень порядка и степень беспорядка находятся в обратной зависимости друг от друга: чем выше значение одного, тем ниже значение другого. Газы до смешения, в состоянии 1, имели меньшую степень беспорядка, чем после смешения, в состоянии 2. Запишем это так:

$$\text{степень беспорядка } 2 > \text{степени беспорядка } 1$$

Отсюда следует новый вывод: *самопроизвольный процесс, проходящий без изменения энергетического состояния системы, совершается в направлении, при котором беспорядок в системе возрастает.*

Математически выразить в виде числа степени порядка и беспорядка затруднительно, но легче это сделать через вероятность существования системы в том или ином состоянии.

Трудно представить, чтобы два газа, не разделенные перегородкой, не смешались. Мы говорим, такое состояние 1 системы маловероятно (вообще говоря, невероятно). Состояние 2 равномерного



Состояние 1

Состояние 2

Рис. 51. Процесс смешения двух газов

распределения молекул газа по всему объему более вероятно. Запишем это утверждение:

вероятность состояния 2 с большим беспорядком $>$ вероятности состояния 1 с меньшим беспорядком

Таким образом, движущей силой смешения газов является тенденция перейти в более вероятное состояние.

Самопроизвольный процесс, проходящий без изменения энергетического состояния системы, совершается в направлении, при котором система переходит в более вероятное состояние.

В химии принято пользоваться не численными значениями вероятностей (они будут иметь очень большие значения), а логарифмической функцией от вероятности. Эта функция называется энтропией и обозначается буквой S :

$$S = f(\ln W)$$

В данном случае пользуются не десятичными логарифмами, а натуральными, т. е. логарифмами с основанием $e = 2,718$. Чтобы эту функциональную зависимость представить в виде формулы, следует ввести коэффициент пропорциональности. Обозначим его R . Тогда:

$$S = R \ln W$$

Таким образом, энтропия — это логарифмическое выражение вероятности существования системы. В химии энтропия какого-либо вещества представляет вероятность существования вещества в данном его состоянии и при данных условиях. Энтропия учитывает степень беспорядка в расположении всех частиц, из которых состоит данное вещество. Чем выше энтропия вещества, тем выше степень беспорядка в расположении частиц.

Так как вероятность — величина безразмерная, то М. Планком было предложено сделать энтропию величиной размерной и в качестве коэффициента пропорциональности воспользоваться постоянной Больцмана. Эта постоянная относится к одной частице. В химии принято пользоваться единицей количества вещества — *моль*. Умножив постоянную Больцмана на число Авогадро, получаем значение универсальной газовой постоянной $R = kN_A$. Тогда формула Больцмана приобретает вид:

$$S = R \ln W.$$

Поэтому энтропия в химии измеряется в Дж/К · моль. Довольно часто в научной литературе вам может встретиться *энтропийная единица*, 1 э.е. = 1 кал/К · моль = 4,184 Дж/К · моль.

Чтобы значения энтропии веществ были сопоставимы, их относят к стандартным условиям: $T = 298,15 \text{ К}$ (25°С) и $p = 101325 \text{ Па}$ (1 атм, 760 мм рт. ст.). Для растворенных веществ за стандартное состояние принимаются концентрации всех веществ системы по 1 моль/л. Энтропия при стандартном состоянии обозначается S_{298}^0 и называется *стандартной энтропией*. Ниже мы будем пользоваться символом S , понимая под ним стандартную энтропию.

Вы обратили внимание, что мы пользуемся изменениями энтальпии образования веществ $\Delta H_{\text{обр}}$ и просто энтропиями веществ S ? Это вызвано тем, что для энтальпии какого-либо вещества не существует точки начала ее отсчета и приходится пользоваться лишь изменениями энтальпии.

Для энтропии такая точка есть. Принято считать, что энтропии всех веществ при 0 К равны нулю. Это есть *третий закон термодинамики*, предложенный В. Нернстом. Энтропия вещества зависит от температуры: энтропия тем больше, чем выше температура. При повышении температуры энтропия вещества возрастает в той же мере, что и теплоемкость вещества, также равная 0 Дж/К · моль при 0 К.

По ходу изменения теплоемкости вещества от 0 К до 298,15 К рассчитывают энтропию при стандартной температуре 298,15 К. Беспорядок в расположении частиц вещества зависит от температуры, чем выше температура, тем сильнее беспорядок и тем выше энтропия. В соответствии с теорией Л. Больцмана энтропия вещества вычисляется следующим образом. Вещество с некоторой начальной температурой нагревается до другой температуры. Процесс перевода системы из одного состояния в другое совершается через ряд последовательных состояний, в которых теплота подводится бесконечно малыми порциями dQ , при соответствующей температуре T . Разделим подводимые порции теплоты на температуру системы и получим бесконечно малую величину возрастания энтропии dS :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Просуммируем величины dS (интегрирование) и получим изменение энтропии ΔS :

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Интересно, что, чем меньше разницы температуры в различных участках системы и чем более однородна система по температуре (чем меньше градиенты температуры и энергии), тем больше ее энтропия, тем больше степень беспорядка системы.

Энтропия имеет несколько смысловых значений. Самое важное из них — энтропия есть мера упорядоченности системы. Наиболее ярко этот смысл энтропии проявляется при ее статистической интерпретации (объяснение). Состояние системы, т. е. состояние вещества, составляющего тело, характеризуемое такими термодинамическими параметрами, как температура T , давление p , объем V , масса тела, концентрация C и др., называется *макросостоянием*.

Тело, или система, состоит из огромного числа частиц, каждой из которых отвечают энергия, масса, положение в пространстве, скорость движения, состояние атомного ядра, электрона атома, самого атома, молекулы и т. п. Совокупность таких мгновенных характеристик каждой частицы называется *микросостоянием* системы. Огромное число самых различных *микросостояний* всех составляющих тело частиц соответствует определенному макросостоянию системы.

Л. Больцман высказал предположение: мерой вероятности W некоторого макросостояния системы является число микросостояний, которыми может осуществиться данное макросостояние. Для любой системы (при температуре выше 0 К) число W , соответствующее данному макросостоянию, огромно. При этом следует учесть, что микросостояния мгновенны и постоянно изменяются. Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние системы, называют *термодинамической вероятностью* W данного макросостояния. Особенно четко связь энтропии с упорядоченностью системы проявляется в формуле Больцмана (Планка), в которой энтропия определяется как логарифм числа микросостояний, возможных в данной макроскопической системе, и связана с вероятностью состояния системы соотношением:

$$S = k \ln W,$$

где S — энтропия, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана и W — термодинамическая вероятность, равная числу различных микросостояний (способов), которыми можно задать или описать данное макросостояние объекта. W — это число микросостояний в данной системе, например число способов, которыми можно разместить молекулы газа в сосуде.

Энтропия — это мера термодинамической вероятности состояния системы и вещества при данных условиях. Энтропия учитывает степень беспорядка в расположении всех частиц, из которых состоит данное вещество. Чем выше энтропия вещества, тем выше степень беспорядка.

Химические реакции — это системы с участием большого числа частиц. К ним также применимо понятие вероятности состояния системы, и изменение энтропии в химической реакции может рассматриваться как мера возможности процесса. Самопроизвольно могут протекать процессы, при которых энтропия или увеличивается (необратимые процессы) или остается постоянной (обратимые процессы). По Л. Больцману, возрастание энтропии есть следствие перехода системы в химической реакции от менее вероятного состояния (более богатого энергией или с меньшей степенью беспорядка) к более вероятному (менее богатому энергией или с большей степенью беспорядка), при этом наступает состояние равновесия, наиболее вероятное состояние системы. Самопроизвольные процессы, в которых энтропия уменьшается, термодинамически невозможны, и они протекать не могут.

Так как при повышении температуры энергия во все большей мере рассеивается в пространстве, и при этом энтропия возрастает, то энтропию можно рассматривать как меру рассеяния (деградации) энергии. Чем больше возрастание энтропии при каком-либо процессе, тем больше рассеяние энергии (и тем более необратим данный процесс). Энтропия отражает ту часть энергии системы, которая рассеялась в виде теплоты.

Изменение энтропии системы при равновесном процессе равно отношению теплоты, сообщенной системе, к абсолютной температуре:

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

Еще одно смысловое значение энтропии — энтропия системы в данном ее макросостоянии есть количество информации, недостающее до ее полного описания.

Информация — сведения, передаваемые одними людьми другим. Информация — одно из основных свойств материи. Как оценить важность информации? Как ее измерить? В 1948 г. американский ученый К. Шеннон предложил способ измерения количества информации, которое содержится в знании о состоянии системы (каком-либо объекте, событии, величине, функции и т. п.) единицами измерения в двоичной системе исчисления. Эта едини-

ца была названа битом. Количество информации I о состоянии системы выражается формулой:

$$I = \log_2 W$$

Предположим, что мы бросаем монету и хотим количественно описать знание о том, какой стороной упала монета. Она может упасть только одной стороной из двух возможных, поэтому число исходных состояний равно 2, и вероятность падения монеты желаемой стороной равна:

$$W = 2$$

Пусть монета упала орлом вверх. Количество нашего знания об этом событии (сообщение, информация) равно:

$$I = \log_2 W = \log_2 2 = 1 \text{ бит}$$

Информация есть мера нашего знания об известных нам состояниях системы, а энтропия есть мера не входящих в наше знание состояний.

Соотношение между бит и единицами энтропии:

$$1 \text{ э.е.} = 4,184 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} = 2,3 \cdot 10^{-24} \text{ бит}$$

Зная энтропии веществ — участников реакции, можно определить суммы энтропии продуктов и реагентов, т. е. оценить вероятность существования при данных условиях веществ в форме продуктов и реагентов. Разность этих сумм дает численное значение *изменения энтропии в химической реакции*. С энтропиями можно проводить все те же самые расчеты, что и с энтальпиями в соответствии с законом Гесса.

Посмотрим, как численные значения энтропии отражают свойства веществ. Вещества с высокой степенью порядка и соответственно с низкой степенью беспорядка характеризуются низкими энтропиями, и наоборот. Так, энтропия 1 моль атомов углерода в структуре алмаза равна 2,37 Дж/К · моль, а того же количества атомов в форме графита 5,74 Дж/К · моль. Вспомните структуры алмаза и графита (рис. 34 и 35). Из известных веществ алмаз имеет самое низкое значение энтропии, т. е. обладает исключительно высокой степенью порядка в расположении атомов. Неравномерность расположения атомов в структуре графита приводит к повышению его энтропии по сравнению с алмазом. Обратите внимание — вероятность существования при стандартных условиях графита выше, чем алмаза. Поэтому графит устойчивее алмаза (и для него, как простого вещества, было принято $\Delta H_{\text{обр}} = 0$).

В большинстве случаев выполняется правило — чем тверже вещество, тем ниже его энтропия. Сравните по твердости алмаз и графит. Углерод в форме алмаза значительно тверже кремния — энтропия алмаза (2,37 Дж/К · моль) ниже энтропии кристаллического кремния (18,8 Дж/К · моль), имеющего ту же структуру и тот же тип связи, но большую ее длину.

При увеличении числа атомов в молекуле энтропия возрастает, но это не означает, что имеет место увеличение степени беспорядка: при пересчете на один атом оказывается, что энтропия падает. Например, в ряду атомный кислород О — молекулярный О₂ — озон О₃:

Частица	S_{298}^0 , Дж/К · моль	n	S/n , Дж/К · моль
О	160,9	1	160,9
О ₂	205,0	2	102,5
О ₃	238,8	3	79,6

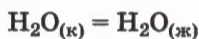
При повышении температуры энтропия возрастает, при увеличении давления энтропия уменьшается. Поэтому при переходе вещества из кристаллического в жидкое и газовое состояния энтропия вещества возрастает.

Сравним энтропии воды в различных ее фазовых (агрегатных) состояниях:

	S_{298}^0 , Дж/К · моль
Н ₂ О, лед	43,9
Н ₂ О, жидкость	70,1
Н ₂ О, газ	188,7

Интересно, что среди кристаллов у льда одно из наименьших значений энтропии, что указывает на очень высокую упорядоченность и симметричность расположения молекул воды в структуре льда (рис. 39), напоминающую структуру алмаза.

При стандартной температуре 25 °С лед существовать не может, он самопроизвольно (хотя и с поглощением теплоты) превращается в жидкую воду — плавится. Вычислим изменение энтропии в процессе плавления льда — $\Delta S_{\text{пл}}$:

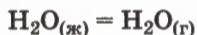


$$\Delta S_{\text{пл}} = S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} - S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}} = 70,1 - 43,9 = 26,2 \text{ Дж/К · моль}$$

При плавлении льда энтропия возрастает!

При 25 °С жидкая вода постепенно испаряется. Ее молекулы самопроизвольно (хотя и с поглощением теплоты) переходят в газо-

вую фазу и равномерно распределяются в окружающем пространстве. Изменение энтропии в процессе испарения воды $\Delta S_{\text{исп}}$ равно:



$$\Delta S_{\text{исп}} = S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}} - S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} = 188,7 - 70,1 = 118,6 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

При испарении энтропия воды возрастает!

Сравните энтропии воды в различных ее состояниях. Обратите внимание — по значениям энтропии лед и жидкость находятся ближе друг к другу, чем жидкость и газ. Это указывает на то, что структура жидкой воды близка к структуре льда (об этом шла речь выше) и, конечно, сильно отличается от структуры газового состояния. Об этом также говорит сравнение изменений энтропии при плавлении и при испарении воды. Сравнительно невысокое значение энтропии плавления говорит о не слишком сильном изменении структуры воды при переходе из льда в жидкость.

На примере процессов перехода воды из одного состояния в другое можно показать, что закон Гесса формально применим к энтропиям и с ними можно совершать такие же операции, как и с энтальпиями. Лед может быть переведен в пар двумя путями. Первый — через плавление и последующее испарение жидкости. В этом случае изменение энтропии составляет

$$\Delta S = \Delta S_{\text{пл}} + \Delta S_{\text{исп}} = 26,2 + 118,6 = 144,8 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Второй путь — непосредственный перевод льда в газ путем сублимации (возгонки). Изменение энтропии при сублимации равно

$$\Delta S_{\text{субл}} = S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}} - S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}} = 188,7 - 43,9 = 144,8 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Таким образом, изменение энтропии, как и изменение энтальпии, не зависит от пути перехода из одного состояния в другое при условии, что исходное и конечное состояния вещества одинаковы.

На рисунке 52 показаны изменения энтропии и энтальпии при переходах воды из одного состояния в другое и показано соответствие закону Гесса. Внимательно посмотрите на рисунок и запомните названия переходов: *сублимация*, *плавление* и *испарение*. Процессы, противоположные сублимации и возгонке, называются одинаково — *конденсация*, а процесс, противоположный плавлению, называется *кристаллизацией* (иногда — *отвердеванием*).

Вспомним еще раз процесс смешения двух газов. Так как энтропия связана с вероятностью осуществления того или иного состояния, то состоянию смешения газов, как более вероятному, должна отвечать более высокая энтропия:

энтропия 2 > энтропии 1
и изменение энтропии
 $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$

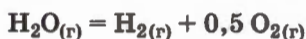
Отсюда следует вывод: процесс, проходящий без изменения энергетического состояния системы, совершается самопроизвольно в направлении, при котором энтропия в системе возрастает.

В химических процессах в большинстве случаев одновременно изменяются и энергия, и энтропия, и для предсказания возможности (вероятности) прохождения реакции нужно учитывать оба фактора.

Как определить изменение энтальпии в реакции, вы уже знаете. Аналогично по справочным таблицам находят энтропии участников и определяется изменение энтропии в реакции:

$$\Delta S_{\text{р-ции}} = \sum S_{\text{прод}} - \sum S_{\text{исх. в-в}}$$

Часто знак изменения энтропии в реакции можно предсказать в зависимости от состояний участвующих в реакции веществ. Например, при диссоциации газообразной воды на водород и кислород:



Объем продуктов реакции больше объема исходных веществ, и можно ожидать роста энтропии и увеличения степени беспорядка в результате реакции. Рассчитаем по справочным данным изменение энтропии в этой реакции (298 К):

$$S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}} = 188,7 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$S_{\text{H}_{2(\text{г})}} = 130,5 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$S_{\text{O}_{2(\text{г})}} = 205,0 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{р-ции}} &= S_{\text{H}_{2(\text{г})}} + 0,5 S_{\text{O}_{2(\text{г})}} - S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}} = \\ &= 130,5 + 0,5 \cdot 205,0 - 188,7 = 44,3 \text{ кДж/моль}, \end{aligned}$$

что совпадает с предсказанным знаком изменения энтропии, $\Delta S > 0$.

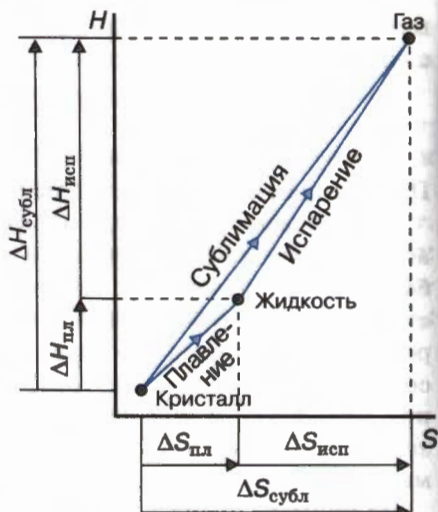


Рис. 52. Изменение энтальпии и энтропии при плавлении, испарении и сублимации (возгонке) воды

Взаимодействие кристаллического оксида кальция и оксида углерода (IV) с образованием кристаллического карбоната кальция



сопровождается уменьшением объема. Можно ожидать, что энтропия системы будет уменьшаться. Проверим предположение расчетом:

$$S_{\text{CaO}_{(к)}} = 39,7 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$S_{\text{CO}_{2(г)}} = 213,8 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$S_{\text{CaCO}_{3(к)}} = 88,7 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{р-ции}} &= S_{\text{CaCO}_{3(к)}} - (S_{\text{CaO}_{(к)}} + S_{\text{CO}_{2(г)}}) = \\ &= 88,7 - 39,7 - 213,8 = -164,8 \text{ кДж/К} \cdot \text{моль} \end{aligned}$$

Энтропия понижается, что означает увеличение степени порядка в системе реагирующих веществ — из двух веществ одно из которых газообразное, образуется одно кристаллическое вещество.

Если же реакция проходит без изменения объема, то предсказать знак изменения энтропии часто невозможно. В этом случае следует из справочных таблиц выписать энтропии всех участников реакции (помните — и простых веществ в том числе!) и вычислить изменение энтропии в реакции.

Теперь мы переходим к поиску некоторой сложной характеристики реакции, которая учитывала бы влияние энергетического и энтропийного факторов на вероятность прохождения реакции.

?

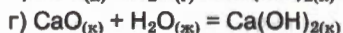
1. Третий закон химической термодинамики утверждает, что при абсолютном нуле ($T = 0 \text{ К}$) энтропия кристалла равна нулю, т. е. в кристалле имеется наибольший порядок в расположении частиц. При стремлении к 0 К энтропия кристалла CO приближается к некоторому предельному, но не нулевому значению ($4,6 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$). Как расположены молекулы CO в кристалле? Какие силы ответственны за это?

2. Предскажите знак изменения энтропии в реакции:



Как называется это вещество? Где оно используется? Почему вы держите кристаллы этого вещества и оно не распадается на продукты реакции?

3. Предскажите знак изменения энтропии в реакциях:





4. Рассчитайте изменения энтальпии и энтропии в реакции сгорания глюкозы на основании следующих термодинамических данных (298 K):

	$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	S , Дж/К·моль
$C_6H_{12}O_{6(к)}$	-1274,4	212,1
$CO_{2(г)}$	-393,5	213,7
$H_2O_{(г)}$	-241,7	188,7
$O_{2(г)}$	0,0	205,0

Сформулируйте выводы о процессе.

Перепишите уравнение реакции в противоположном направлении и также сформулируйте выводы о ее прохождении. О чем говорят знаки ΔH и ΔS обоих процессов? Каково значение этих процессов в природе?

§ 18 ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ

Как вы видели, для процессов, происходящих в природе, быту и на производстве, характерно стремление перейти в состояние с наименьшей энергией и выделить теплоту, т. е. понизить энтальпию ($\Delta H < 0$), или перейти в наиболее вероятное состояние с максимально допустимой в данных условиях степенью беспорядка, т. е. повысить энтропию ($\Delta S > 0$).

Если в самопроизвольном процессе степень беспорядка не изменяется, $\Delta S = 0$, то направление процесса определяется изменением энтальпии и процесс проходит в направлении уменьшения энтальпии, $\Delta H < 0$.

Если в самопроизвольном процессе не происходит энергетических изменений ($\Delta H = 0$), то фактором, определяющим направление реакции, является энтропия и процесс проходит в направлении, при котором степень беспорядка и энтропия возрастают, $\Delta S > 0$.

В химических процессах одновременно изменяются энергетическое состояние системы и степень ее беспорядка. Самопроизвольно реакция проходит в том направлении, в котором *общая суммарная движущая сила реакции будет уменьшаться*.

Запишем словами формулу, учитывающую одновременно энтальпийные и энтропийные изменения в системе при прохождении реакции.

Общая движущая сила процесса равна разности запасов энергии в конечном и начальном состояниях минус степень беспорядка системы в конечном и начальном состояниях.

Знак минус перед второй разностью ставится для того, чтобы показать, что в самопроизвольном процессе без изменения энергетического состояния системы изменение общей движущей силы процесса является отрицательной величиной, т. е. чтобы ΔH и ΔG одинаковым образом характеризовали возможность процесса:

$$\Delta H < 0 \text{ и } \Delta G < 0.$$

Первая разность есть не что иное, как изменение энтальпии:

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

Вторая разность — это разность степеней беспорядка в системе в конечном и начальном состояниях. Изменение энтальпии выражается в Дж/моль. Так как складывать и вычитать можно только величины одинаковой размерности и выраженные одинаковыми единицами измерения, то разность со степенями беспорядка следует выразить в тех же единицах, что и у энтальпии.

Мы уже знаем, что степень беспорядка и энтропия связаны между собой пропорциональной зависимостью:

$$\text{степень беспорядка} \sim \text{энтропия}$$

Степень беспорядка системы также связана с температурой (при росте температуры беспорядок повышается):

$$\text{степень беспорядка} \sim \text{температура}$$

Та же зависимость степени беспорядка сохраняется и от произведения энтропии и температуры:

$$\text{степень беспорядка} \sim T \cdot S$$

Чтобы знак зависимости заменить на знак равенства, следует ввести коэффициент, обозначим его c :

$$\text{степень беспорядка} = c \cdot T \cdot S$$

Поскольку вычислить степень беспорядка невозможно, коэффициент также не поддается вычислению. Разделим правую и левую части уравнения на c :

$$\frac{\text{степень беспорядка}}{c} = T \cdot S$$

Первый член этого равенства выражает степень беспорядка, что позволяет записать формулу:

$$\text{степень беспорядка} = T \cdot S$$

Заметим, что проделанная операция деления на коэффициент равносильна принятию его равным единице.

Таким образом, вторая разность в словесной формуле может быть представлена в виде $TS_2 - TS_1$, где индексы 2 и 1 показывают конечное и начальное состояния системы.

Следовательно,

$$\Delta G = \Delta H - (TS_2 - TS_1) = \Delta H - T(S_2 - S_1) = \Delta H - T\Delta S$$

Эта общая движущая сила, если процесс проходит при постоянном давлении $p = \text{const}$, называется *изменением изобарного потенциала* и обозначается ΔG («дельта-джи»). В последнее время ΔG называют также *энергией Гиббса*.

Мы получили важнейшее выражение теоретической и прикладной химии

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

В этой формуле:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{р-ции}} = \Sigma \Delta H_{\text{обр. прод}} - \Sigma \Delta H_{\text{обр. исх. в-в}}$$

$$\Delta S = \Sigma S_{\text{прод}} - \Sigma S_{\text{исх. в-в}}$$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{р-ции}} = \Sigma \Delta G_{\text{обр. прод}} - \Sigma \Delta G_{\text{обр. исх. в-в}}$$

или, как обычно, *изменение изобарного потенциала в реакции есть разность между суммой изобарных потенциалов продуктов и суммой тех же потенциалов исходных веществ*.

Теперь вам должно стать понятным, почему в формуле зависимости энтропии от вероятности коэффициентом была выбрана газовая постоянная: размерность энтропии становится той же, что и газовой постоянной, а член $T\Delta S$ после умножения энтропии на температуру приобретает размерность энтальпии. Это позволяет суммировать ΔH и $T\Delta S$. Поэтому ΔG имеет размерность энтальпии и измеряется в Дж/моль или кДж/моль.

В химической реакции теплота может и выделяться и поглощаться, энтропия может и повышаться и понижаться, но в *самопроизвольной реакции всегда изменение изобарного потенциала отрицательно*:

$$\Delta G < 0$$

При комнатных температурах, когда значение T невелико, значение произведения $T\Delta S$ также невелико, и обычно изменение энтальпии превосходит $T\Delta S$. Поэтому большинство реакций, протекающих при комнатной температуре, — это реакции с выделением теплоты, $\Delta H < 0$. Чем выше температура, тем большее значение приобретает член $T\Delta S$, и при высоких температурах даже

реакции с поглощением теплоты и увеличением энтальпии, $\Delta H > 0$, становятся возможными.

Таким образом, знак изменения изобарного потенциала указывает на направление реакции. При $\Delta G > 0$ реакция не проходит в прямом направлении, т. е. в том направлении, как записано уравнение реакции. Возможен лишь противоположный процесс, для которого уравнение реакции переписывается в обратном направлении. Знак ΔG изменяется на отрицательный, и для этого процесса $\Delta G < 0$.

Численные значения ΔG зависят от концентраций реагирующих веществ. Для сравнения движущих сил реакций нужно пользоваться сопоставимыми концентрациями. Мы уже говорили, что для характеристики химических процессов принято пользоваться *стандартным состоянием*, при котором концентрации или парциальные давления всех участников равны 1 моль/л, или 101325 Па. Обычно в таблицах приводятся термодинамические величины для 298 К, и тогда говорят, что процесс совершается при стандартной температуре и стандартных условиях, и величина ΔG_{298}^0 называется *стандартным изменением изобарного потенциала* или просто изобарным потенциалом. Ниже мы будем пользоваться символом ΔG , опуская индекс стандартности.

Очень часто бывает важным узнать, как влияет температура на значение изобарного потенциала, т. е. как зависит вероятность прохождения процесса от температуры. Для этого сначала обычным способом рассчитывают ΔH и ΔS реакции при 298 К, подставляют эти значения и заданную температуру T в уравнение

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298},$$

где ΔG_T — изменение изобарного потенциала при температуре T .

Если при повышении температуры значение ΔG уменьшается, то можно ожидать, что при некоторой температуре ΔG становится равным нулю и выше этой температуры знак ΔG изменяется. Это означает, что выше температуры $T_{\Delta G=0}$ реакция проходит в противоположном направлении.

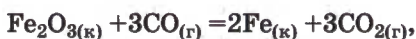
Состояние, при котором $\Delta G = 0$, характеризуется тем, что в системе сосуществуют и исходные вещества, и продукты реакции. Такое состояние называется *равновесным* или *равновесием*. При стандартных условиях при равновесии концентрации всех веществ равны по 1 моль/л, а парциальные давления по 1 атм (101325 Па).

Чем больше отрицательное значение ΔG , тем больше вероятность прохождения реакции, тем больше может быть получено продуктов реакции и тем сильнее, как говорят, *равновесие реак-*

ции смещено вправо, в сторону продуктов. Наоборот, чем больше положительное значение ΔG , тем больше вероятность существования исходных веществ и тем сильнее равновесие реакции смещено влево, тем ниже выход продуктов реакции.

Если при повышении температуры оказывается, что ΔG становится менее положительным или более отрицательным, то это говорит о том, что с ростом температуры равновесие смещается вправо и выход продуктов увеличивается.

Посмотрим на примере реакции



как, пользуясь термодинамическим расчетом, можно судить о возможности процесса и влияния температуры на смещение равновесия. Эта реакция имеет огромное значение — таким путем получают многие металлы. Подобная реакция проходит в доменной печи (используемые в металлургии оксиды железа могут быть разного состава: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и другие, а получается не кристаллическое, а жидкое железо).

Выпишем из справочных таблиц энтальпии образования веществ и их энтропии (если в таблицах имеются изобарные потенциалы образования веществ, это значительно упрощает расчеты) при 298 К:

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К моль}$
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-822,2	87,4
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-110,5	197,5
$\text{Fe}_{(\text{к})}$	0,0	27,2
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,5	213,7

Расчет проводим в следующей последовательности:

1. Изменение энтальпии в реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{р-ции}} &= -3 \cdot 393,5 + 822,2 + 3 \cdot 110,5 = \\ &= -26,8 \text{ кДж/моль} = -26800 \text{ Дж/моль}\end{aligned}$$

2. Изменение энтропии в реакции:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{р-ции}} &= 2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 213,7 - 87,4 - 3 \cdot 197,5 = \\ &= 15,6 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.\end{aligned}$$

3. Составляем уравнение зависимости ΔG от температуры:

$$\Delta G = -26800 - 15,6 T$$

4. Находим ΔG при стандартной температуре 298 К:

$$\Delta G_{298} = -26800 - 15,6 \cdot 298 = -31449 \text{ Дж/моль}$$

Знак при ΔG — отрицательный. Реакция при комнатной температуре термодинамически возможна, но она не проходит из-за крайне низкой скорости.

5. Вычислим ΔG при некоторой более высокой температуре, чтобы узнать, как влияет температура на равновесие. Пусть $T = 500$ К.

$$\Delta G_{500} = -26800 - 15,6 \cdot 500 = -34600 \text{ Дж/моль}$$

При повышении температуры значение ΔG становится еще более отрицательным. Это означает, что при повышении температуры равновесие смещается вправо, в сторону продуктов. Чем выше будет температура, тем меньше останется неизрасходованного оксида CO, тем больше образуется CO_2 и железа.

Задание. Повторите расчет, предполагая, что в реакции образуется жидкое железо. Для него $\Delta H_{\text{обр}} = 13,1$ кДж/моль и $S = 34,3$ Дж/К·моль.

Изобарный потенциал характеризует реакцию при постоянном давлении $p = \text{const}$. Для характеристики процессов, идущих при постоянном объеме ($V = \text{const}$), пользуются *изохорным потенциалом* ΔF и изменением внутренней энергии ΔU . Формула имеет аналогичный вид:

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

Изохорный потенциал иногда называют *энергией Гельмгольца*. Самопроизвольная реакция возможна только при $\Delta F < 0$.

Вспомним, что изменения энтальпии внутренней энергии связаны формулой

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V = \Delta U + \Delta n RT$$

Поэтому

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta F + p\Delta V = \Delta F + \Delta n RT$$

Следовательно, численно ΔG и ΔF отличаются только на величину работы расширения.

В справочных таблицах обычно приводятся только изменения изобарного потенциала (как и ΔH). При необходимости вы сможете рассчитать и ΔF .

Особое внимание при расчетах обратите на то, что ΔH выражают в кДж/моль, а S — в Дж/К·моль. Поэтому не забывайте выражать ΔH в Дж/моль! Иначе ваши выводы о возможности реакции будут ошибочными.

Процессы, которые происходят в природе или которые мы используем в промышленности, можно объединить в две большие группы: 1) способные протекать самопроизвольно, для них $\Delta G < 0$. Эти процессы позволяют нам получать желаемые вещества, и, кроме того, их можно использовать для получения энергии или работы; 2) осуществляемые с затратой энергии или работы. Для этих процессов $\Delta G > 0$. К ним относятся: электролиз, синтез неустойчивых веществ, зарядка аккумулятора и т. п.

Опираясь на повседневный опыт, нетрудно для некоторых частных процессов определить критерий их самопроизвольного прохождения. Так, теплота может самопроизвольно переходить от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Этот переход будет совершаться самопроизвольно до выравнивания температур. Газ переходит из сосуда с большим давлением в сосуд с меньшим давлением самопроизвольно до уравнивания давлений в обоих сосудах. Одно вещество растворяется в другом, пока его концентрация не станет равной во всех частях системы. Электрический заряд переходит с одного тела на другое до момента выравнивания их электрических потенциалов. Таких примеров можно привести множество. Температура, давление, концентрация, электрический потенциал, степень беспорядка — это так называемые *факторы интенсивности*. Следовательно, самопроизвольно процессы проходят в направлении выравнивания значения факторов интенсивности. Достижение одинакового значения этого фактора во всех частях системы является пределом самопроизвольного прохождения процесса. Такое состояние системы — это состояние равновесия.

В химии направление процесса определяется изменением изобарного потенциала, который относится к частному случаю более общего — *химического потенциала*. Все процессы совершаются в направлении выравнивания химического потенциала. Это заключение является следствием *второго закона термодинамики*. Этот закон имеет много формулировок, но в качестве основной и исходной обычно принимается очевидное для нас следующее утверждение: теплота не может самопроизвольно переходить от холодного тела к теплему. Самопроизвольно теплота переходит только от теплого тела к холодному.

Путем сложных математических преобразований и рассуждений (см. в научной литературе) вы можете перейти от этого утверждения к утверждению, что химическая реакция совершается в направлении понижения химического потенциала исходных ве-

ществ до химического потенциала продуктов. При этом изобарный потенциал изменяется на величину $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

В отличие от первого закона термодинамики второй закон носит *статистический характер*, т. е. применим лишь к системам из большого числа частиц (их поведение описывается так называемыми законами статистики). Первый закон термодинамики справедлив и для одной частицы, и для любого их числа. Например, можно говорить об энергии связи между атомами и в одной единственной молекуле, и в 1 моль молекул. Расчеты по закону Гесса можно проводить и для нескольких реагирующих молекул, и для их мольных количеств.

Второй же закон относится только к системам, состоящим из очень большого числа частиц. Температура определяется средней кинетической энергией большого числа частиц. Давление газа определяется числом ударов молекул о стенку сосуда в единицу времени. Невозможно говорить о температуре одной или нескольких частиц. Бессмысленно судить о давлении в сосуде, содержащем столь же малое число частиц. Нельзя говорить о направлении самопроизвольного перехода теплоты в системах, состоящих из одной или десяти молекул. Точно так же невозможно судить об уровнях порядка в системах, содержащих, скажем, по 5 или 10 молекул, и говорить о направлении самопроизвольного перемещения частиц газа в двух разделенных перегородкой частях сосуда. Нахождение одной частицы по одну или другую сторону перегородки равновероятно. В системе, имеющей две частицы, более вероятно состояние, когда одна частица находится в одной части сосуда. Но нет ничего невероятного, если обе они какое-то время проведут вместе в одной части сосуда. Более вероятно состояние, когда десять частиц распределяются по пять в каждой части сосуда.

Чем больше частиц, тем легче и точнее предсказать на основе теории вероятности их распределение по частям сосуда. Невероятен случай, когда 1 моль газа самопроизвольно соберется в одной части сосуда. Бесконечно более вероятно равномерное распределение молекул по обоим частям сосуда.

Таким образом, энтропия, направление самопроизвольного перемещения молекул, изобарный потенциал, состояние равновесия — все эти понятия относятся только к системам с очень большим числом частиц.

Закключение о том, что везде и всегда любая самопроизвольная реакция проходит с уменьшением изобарного потенциала, является следствием, вытекающим из второго закона термодинамики,

и может считаться его химическим выражением. Другие многочисленные формулировки второго закона термодинамики связаны с областями его применения. Так, в физике и технологии (и, отчасти, в химии) более приняты утверждения, что *невозможен процесс полного превращения теплоты в работу или невозможно создать такую машину (вечный двигатель второго рода), которая бы только за счет охлаждения источника теплоты производила работу.*

Заключение о возможности самопроизвольного прохождения процесса при $\Delta G < 0$ не означает, что в действительности процесс будет протекать. Это связано с тем, что термодинамика принимает во внимание только конечное и начальное состояния и не учитывает, что могут быть многочисленные промежуточные состояния, переход к которым сопровождается ростом ΔG (рис. 53). Или же могут существовать механические преграды, различного рода сопротивления прохождению реакции, резко снижающие скорость процесса или даже практически его останавливающие.

Поэтому при исследовании возможности осуществления процесса кроме термодинамических данных необходимо учитывать и кинетические и искать способы ускорения (а иногда и замедления) реакции.



Рис. 53. Изменение изобарного потенциала в самопроизвольной химической реакции

1. При каких соотношениях ΔH и ΔS реакция возможна ($\Delta G < 0$):

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 1) $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ | 3) $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ |
| 2) $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ | 4) $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ |

В каких случаях температура влияет на возможность прохождения процесса? Когда член $T\Delta S$ принимает решающее значение для предсказания возможности реакции?

2. Проанализируйте уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. В каких случаях $\Delta G = \Delta H$? Нарисуйте вид зависимости ΔG от температуры. Чему равен угол наклона прямой? Попытайтесь сформулировать условия, при которых ΔG линейно зависит от температуры.

3. Обсудите соотношения:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V = \Delta F + \Delta nRT$$



Перечислите все возможные случаи, когда $\Delta G = \Delta F$.

4. В уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ укажите члены, подчиняющиеся первому и второму законам термодинамики, т. е. которые могут быть отнесены только к одной молекуле и только к их большому числу. Обсудите смысл состояния, когда $\Delta G = \Delta H$.

5. Исследуйте возможность прохождения реакции

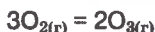


при комнатной температуре (298 К) и при некоторой более высокой температуре (например, 1500 К). Как влияет температура на равновесие реакции? Термодинамические характеристики участников реакции (298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	S , Дж/К·моль
$\text{H}_{2(\text{r})}$	0	130,5
$\text{O}_{2(\text{r})}$	0	205,0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-241,7	188,7

Не забудьте ΔH реакции выразить в Дж/моль (или S в кДж/К·моль)! Нарисуйте график зависимости ΔG реакции от температуры.

6. Осуществите термодинамический анализ реакции

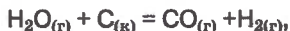


если (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	S , Дж/К·моль
O_2	0	205,0
O_3	142,2	238,8

Как изменяется устойчивость озона при повышении температуры? При какой температуре — более высокой или более низкой — следует получать озон из кислорода? Обсудите строение молекул кислорода и озона (можно считать молекулу линейной).

7. Рассчитайте ΔG_{298} и ΔG_{1000} для реакции



если (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	S , Дж/К·моль
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-241,7	188,7
$\text{C}_{(\text{к})}$	0	5,7
$\text{CO}_{(\text{r})}$	-110,5	197,5
$\text{H}_{2(\text{r})}$	0	130,5

Сформулируйте выводы о возможности реакции и влиянии на нее температуры.

8. Какая из двух реакций

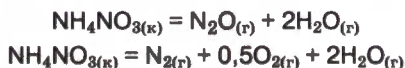




возможна при обычных условиях (298 К)? Как влияет температура на реакцию? Известно (298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{NH}_{3(\text{r})}$	-46,2	192,6
$\text{HCl}_{(\text{r})}$	-92,1	186,8
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$	-314,2	95,8

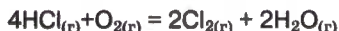
9. Разложение нитрата аммония возможно по двум схемам:



Какая реакция более вероятна? Как влияет температура на вероятность прохождения реакции? Дано (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})}$	-365,4	151,0
$\text{N}_2\text{O}_{(\text{r})}$	82,0	219,9
$\text{N}_{2(\text{r})}$	0	191,4
$\text{O}_{2(\text{r})}$	0	205,0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-241,7	188,7

10. Один из способов получения хлора заключается во взаимодействии хлороводорода с кислородом:

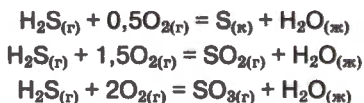


Термодинамические характеристики участвующих веществ (298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{HCl}_{(\text{r})}$	-92,1	186,8
$\text{O}_{2(\text{r})}$	0	205,2
$\text{Cl}_{2(\text{r})}$	0	223,0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-241,7	188,7

Возможна ли реакция при комнатной температуре (ΔG_{500})? Как влияет повышение температуры на равновесие (например, ΔG_{500})? При какой температуре ΔG реакции равно нулю? Укажите окислитель и восстановитель в этой реакции при температурах выше и ниже температуры $T_{\Delta G=0}$. Что можно сказать о силе окислителя и восстановителя при этой температуре?

11. Окисление сероводорода кислородом возможно по следующим уравнениям:



Какая из реакций наиболее предпочтительна при комнатной температуре (298 К)? Какая реакция проходит в природе?



Термодинамические характеристики веществ (298 K):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	-20,9	205,7
$\text{O}_{2(\text{r})}$	0	205,0
$\text{S}_{(\text{к})}$	0	31,9
$\text{SO}_{2(\text{r})}$	-296,9	248,1
$\text{SO}_{3(\text{r})}$	-395,8	256,7
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	70,1

Если бы эти реакции протекали одновременно, их называли бы параллельными. Как влияет повышение температуры на вероятность прохождения реакций (ΔG_{400})? Как узнать температуру, при которой все три реакции смогут протекать параллельно с одинаковой вероятностью?

12. Какая из двух реакций возможна при обычных условиях:

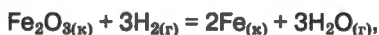


Термодинамические характеристики веществ (при 298 K):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{S}_{(\text{r})}$	272,9	167,7
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-241,7	188,7
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	-20,9	205,7
$\text{SO}_{2(\text{r})}$	-296,9	248,1

Примечание: в газовом состоянии сера состоит в основном из молекул S_8 . Для простоты расчетов примем состав газовой серы за S .

13. Обсудите возможность прохождения реакции:



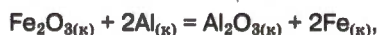
если (при 298 K):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-822,2	87,4
$\text{H}_{2(\text{r})}$	0	130,5
$\text{Fe}_{(\text{к})}$	0	27,2
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-241,7	188,7

Рассчитайте ΔG_{298} и прокомментируйте знак. При какой температуре происходит изменение знака ΔG ?

Где используется реакция именно так, как она выражена уравнением? Перепишите уравнение в противоположном направлении. Что это за реакция (она имеет огромное значение в промышленности и в быту)? Как с ней бороться?

14. Вычислите ΔG реакции алюминотермии:



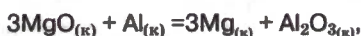


если (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-822,2	87,4
$\text{Al}_{(\text{к})}$	0	28,3
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-1675,7	50,9
$\text{Fe}_{(\text{к})}$	0	27,2
$\text{Fe}_{(\text{ж})}$	13,1	34,3

Каково влияние температуры на реакцию? Повторите расчет с $\text{Fe}_{(\text{ж})}$!

15. Можно ли применять металлический алюминий для восстановления магния из его оксида по реакции:



если (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{MgO}_{(\text{к})}$	-601,4	27,1
$\text{Al}_{(\text{к})}$	0	28,3
$\text{Mg}_{(\text{к})}$	0	32,7
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-1675,7	50,9

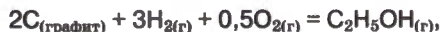
16. Как узнать, устойчива ли кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ к потере воды на воздухе («выветривание»):



Известно (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$	-4080,0	564,0
$\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{к})}$	-1129,4	135,0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,7	188,7

17. Осуществим ли синтез этилового спирта из простых веществ



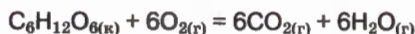
если (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$	-234,6	282,4
$\text{C}_{(\text{графит})}$	0	5,7
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	130,5
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205,0

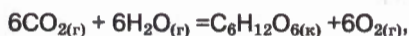
Вы получили значение ΔG при 298 К. Каков знак ΔG ? Почему спирт не получают прямым способом из графита, водорода и кислорода?

Как сказывается повышение температуры на вероятность реакции? Рассчитайте ΔG при, например, 100 °С и сформулируйте вывод.

18. Какая из двух реакций с участием глюкозы самопроизвольна:



или



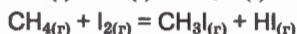
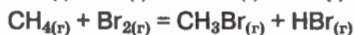
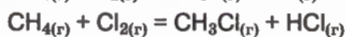
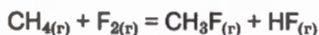
если (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{к})}$	-1274,4	212,1
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,5	213,7
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,7	188,7
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205,0

Как называются эти реакции?

Как влияет повышение температуры на вероятность их прохождения (например, при +50 °С)?

19. Обсудите реакцию первой стадии галогенирования метана:



Известно, что (при 298 К):

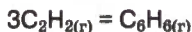
	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	-74,8	186,3
$\text{F}_{2(\text{г})}$	0	202,7
$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	0	223,0
$\text{Br}_{2(\text{г})}$	30,9	245,4
$\text{I}_{2(\text{г})}$	62,4	260,6
$\text{CH}_3\text{F}_{(\text{г})}$	-246,9	222,8
$\text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{г})}$	-86,2	234,4
$\text{CH}_3\text{Br}_{(\text{г})}$	-37,4	245,9
$\text{CH}_3\text{I}_{(\text{г})}$	14,6	253,8
$\text{HF}_{(\text{г})}$	-270,7	173,7
$\text{HCl}_{(\text{г})}$	-92,1	186,8
$\text{HBr}_{(\text{г})}$	-36,3	198,6
$\text{HI}_{(\text{г})}$	26,6	206,4

Сравните ΔG_{298} реакций и сформулируйте выводы. Ответьте также на следующие вопросы. Почему энтальпии образования брома и иода не равны нулю? Как изменяются энтальпии и энтропии галогеноводородов при переходе вниз по подгруппе и почему? Как зависит энтропия веществ от размеров молекул?

Как изменяется термодинамическая возможность реакции при переходе по подгруппе галогенов? Какой из галогенов обладает самой высокой способностью к реакции с метаном?



20. Возможно ли превращение ацетилена в бензол:



Если (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})}$	226,0	200,8
$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{r})}$	82,9	269,2

Как влияет температура на процесс (например, при 100 °С)?

21. Ацетилен может реагировать и с водородом, и с хлором:



Какая из этих реакций термодинамически более предпочтительна, если (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})}$	226,0	200,8
$\text{H}_{2(\text{r})}$	0	130,0
$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{r})}$	-84,7	229,4
$\text{Cl}_{2(\text{r})}$	0	223,0
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_{4(\text{r})}$	-150,8	362,7

Обсудите строение всех участвующих в реакциях молекул. Нарисуйте схемы молекул. Перечислите все связи, которые имеются в каждой молекуле.

Лабораторная работа № 3

Опыт 1. В пробирку с 3—5 мл воды насыпьте 2—3 г нитрата аммония. Должно произойти охлаждение раствора. Объясните причину(ы) самопроизвольного прохождения процесса, сопровождающегося поглощением теплоты. Ваши выводы и рассуждения подкрепите термодинамическими расчетами процесса:



Известно (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})}$	-365,4	151,0
$\text{NH}_4^+_{(\text{р-р})}$	-132,3	114,3
$\text{NO}_3^-_{(\text{р-р})}$	-207,4	147,2

Нарисуйте энтальпийную диаграмму реакции и аналогичную для ΔG . Как влияет температура на растворимость NH_4NO_3 ?





Опыт 2. В пробирку с 1 мл воды прибавьте 1—2 капли концентрированной серной кислоты.

Осторожно! Пробирка должна быть горлышком обращена от вас, но не к другим!

Сильно нагрелся раствор? Почему категорически запрещается приливать воду к кислоте? Объясните все возможные причины разогревания раствора серной кислоты при его образовании.

Если вас интересуют термодинамические характеристики веществ, участвующих в реакции



воспользуйтесь ими (при 298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$	-814,2	156,9
$\text{H}^+_{(\text{р-р})}$	0	0
$\text{SO}^{2-}_{4(\text{р-р})}$	-911,	18,0

Опыт 3. Нагрейте в пробирке немного (2—3 г) медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до изменения цвета с синего на белый. Произошло обезвоживание кристаллогидрата. Охладите вещество до комнатной температуры и высыпьте его в другую пробирку с несколькими каплями воды. Как изменился цвет вещества? Оно нагрелось или охладилось? Подтвердите свои выводы термодинамическим расчетом, предполагая, что при нагревании произошло полное обезвоживание кристаллогидрата. Известно (298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$	-2279,4	300,41
$\text{CuSO}_{4(\text{к})}$	-770,9	109,2
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	70,1
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,7	188,7

Вы могли бы провести этот эксперимент, определив довольно точно количество выделяющейся при растворении безводного CuSO_4 теплоты. Опыт очень простой, и вы найдете его описание в любом практикуме по общей химии для вузов.

Опыт 4. Какой из металлов: Mg, Ca, Zn, Al, Fe или Cu — способен реагировать с водой? Возьмите по маленькому кусочку каждого из металлов и опустите в пробирки с водой. Что вы наблюдаете?

Составьте уравнения реакций, предположив, что в реакциях образуются гидроксиды.

Рассчитайте ΔG реакций, воспользовавшись термодинамическими характеристиками веществ (298 К):



	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{Mg}_{(\text{к})}$	0	32,7
$\text{Ca}_{(\text{к})}$	0	41,6
$\text{Zn}_{(\text{к})}$	0	41,6
$\text{Al}_{(\text{к})}$	0	28,3
$\text{Fe}_{(\text{к})}$	0	27,2
$\text{Cu}_{(\text{к})}$	0	33,1
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	70,1
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	130,5
$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	-924,7	63,2
$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	-985,1	83,4
$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	-644,6	75,3
$\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{к})}$	-1294,3	70,1
$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	-561,7	87,9
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	-444,3	83,7

Каковы результаты расчетов? Какие гидроксиды теоретически могут образовываться в реакции металла с водой?

Примечание: Магний взаимодействует с водой при нагревании.

Почему металлы не обнаруживают взаимодействия с водой, хотя термодинамически реакция разрешена?

В реакции железа с кислотами неокислителями (например, HCl) и с водой, не содержащей растворенного кислорода, образуется железо в двухвалентном состоянии, т. е. можно ожидать образования гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Интересно, разрешено ли с термодинамической точки зрения образование $\text{Fe}(\text{OH})_3$, для которого $\Delta H_{\text{обр}} = -826,6 \text{ кДж/моль}$ и $S = 104,6 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$. Если разрешено, то почему же в неокислительных условиях $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не образуется?

Опыт 5. Вы сможете поставить простейшее калориметрическое исследование, если в кабинете химии найдется термометр для измерения температур в интервале $+15 \dots +30^\circ \text{C}$ с ценой деления, желательно, $0,1^\circ \text{C}$. Подберите два стеклянных стакана вместимостью 150—200 мл, вставляющихся один в другой с зазором между стенками 5—10 мм. На дно большого стакана положите теплоизолирующую прокладку толщиной 4—6 мм (бумага, поролон, кусочки пробки и т. п.). В большой стакан поместите малый, а между стенками вставьте теплоизолирующие прокладки так, чтобы стаканы не соприкасались. Изготовьте картонную или пенопластовую крышку с отверстием для термометра. На кончик термометра наденьте маленький кусочек резинового шланга, чтобы термометр не касался дна стакана.

Отмерьте цилиндром 90 мл 1М раствора соляной кислоты и вылейте ее во внутренний стакан. Закройте калориметр крышкой и вставьте



термометр. В другой цилиндр налейте 10 мл 5М раствора КОН или NaOH. Подождите 5—10 мин, пока температуры растворов не сравняются. Отметьте температуру раствора кислоты. Приподняв крышку, вылейте раствор щелочи в раствор кислоты и следите за столбиком термометра. Отметьте максимальную температуру раствора.

Рассчитайте тепловой эффект реакции. Объем раствора после сливания кислоты и щелочи стал равным 100 мл. Повышение температуры вы знаете. Теплоемкость раствора примите равной теплоемкости воды (1 калория — количество теплоты, необходимой для повышения температуры 1 см³ воды на 1 °С при обычных условиях, 1 кал = 4,184 Дж). Рассчитав количество выделившейся теплоты, определите, какому количеству образовавшейся воды оно соотносится. Напишите уравнение реакции. Определите количества исходных веществ. Какое вещество было взято в недостатке? Количество этого вещества и будет показывать количество образовавшейся воды. Теперь сделайте перерасчет теплового эффекта на 1 моль воды. Это и будет энтальпия нейтрализации (знак?).

Как доказать, что в данном случае вы нашли энтальпию реакции между ионами водорода и гидроксида?

Такие же эксперименты проведите с азотной, серной и уксусной кислотами. Напишите уравнения реакций в молекулярном, сокращенном молекулярно-ионном и ионном виде. Сформулируйте выводы.

Сравните экспериментальные данные с расчетными по термодинамическим таблицам, из которых имеем:

	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	S , Дж/К · моль
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	70,1
$\text{H}^+_{(\text{p-p})}$	0	0
$\text{OH}^-_{(\text{p-p})}$	-230,0	-10,9
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{p-p})}$	-485,2	180,1
$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{p-p})}$	-485,6	87,6

Объясните причины расхождений.

Рассчитайте также ΔG реакций. Сильно ли различаются значения ΔH и ΔG ? Почему? Каково влияние температуры на реакцию?

Какова энтальпия диссоциации воды? Как сказывается повышение температуры на диссоциацию воды?

§ 19. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Любая химическая реакция, любой переход из одного состояния системы в другое протекает *в течение некоторого интервала времени* или, как говорят, с некоторой *скоростью*. Представление о малой или высокой скорости процесса условно и связано с нашей обыденной оценкой длины интервалов времени. Очень медленные реакции мы не замечаем. И поэтому считаем, что они не проходят. А очень быстрыми (взрывного типа) пока не умеем управлять.

Ветвь химии, изучающая скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов, а также путь химической реакции, или, как говорят, ее механизм, называется химической кинетикой.

Скорость химической реакции показывает число химических взаимодействий исходных веществ, приводящих к образованию новых веществ — продуктов реакции. Измеряется скорость реакции изменением концентрации любого вещества — исходного или продукта — за единицу времени и в единице объема или на единице площади поверхности.

Вспомните, как измеряется скорость движения пешехода или автомобиля: мы отмечаем начальную точку положения объекта и, нажимая кнопку секундомера, начинаем отсчет времени. Второй раз кнопку нажимаем, когда объект прошел определенное расстояние. Если начальному положению тела отвечает его положение l_1 и время t_1 , а конечному положению l_2 и t_2 , то скорость тела равна $v = (l_2 - l_1)/(t_2 - t_1)$. Обратите внимание, как обычно из конечного

значения чего-либо (положение, время) вычитается его начальное значение.

Совершенно точно так же измеряется и скорость химической реакции. Пусть за промежуток времени от t_1 до t_2 концентрация некоторого вещества изменилась с c_1 до c_2 . Тогда средняя скорость реакции в данном интервале времени равна

$$v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

Скорость можно измерять не только изменением концентрации продукта реакции, для которого концентрация во времени возрастает $c_2 > c_1$ и скорость положительна $v > 0$, но изменением концентрации исходного вещества, для которого концентрация во времени понижается $c_2 < c_1$ и скорость отрицательна $v < 0$. Но скорость не может быть отрицательной, чтобы ее сделать положительной, ставится знак «минус». Поэтому в общем случае:

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Средняя скорость реакции тем ближе к *истинной скорости*, чем меньше промежуток времени $t_2 - t_1$. В математике бесконечно малое изменение какой-либо величины принято обозначать символом d («дэ»). Истинная скорость реакции измеряется отношением бесконечно малого изменения концентрации dc за бесконечно малый промежуток времени dt :

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

Ниже знаком «минус» мы будем отмечать измерение скорости по исходному веществу. Заметим также, что в экспериментах мы измеряем среднюю скорость и только математическими приемами вычисляем истинную скорость при стремлении Δc и соответственно Δt к бесконечно малым значениям (т. е. к нулю).

На рисунке 54 показано соотношение между средней и истинной скоростями реакции, когда скорость измеряется по уменьшению концентрации исходного вещества. По вертикальной оси отложена концентрация вещества, а по горизонтальной оси (всегда!) — время. В момент $t = 0$ концентрация вещества равна c_0 , как только реакция начинается, концентрация понижается. В момент времени t_1 она равна c_1 , а в момент t_2 равна c_2 . При уменьшении промежутка времени измерения концентраций до dt получаем значение истинной скорости $v = dc/dt$.

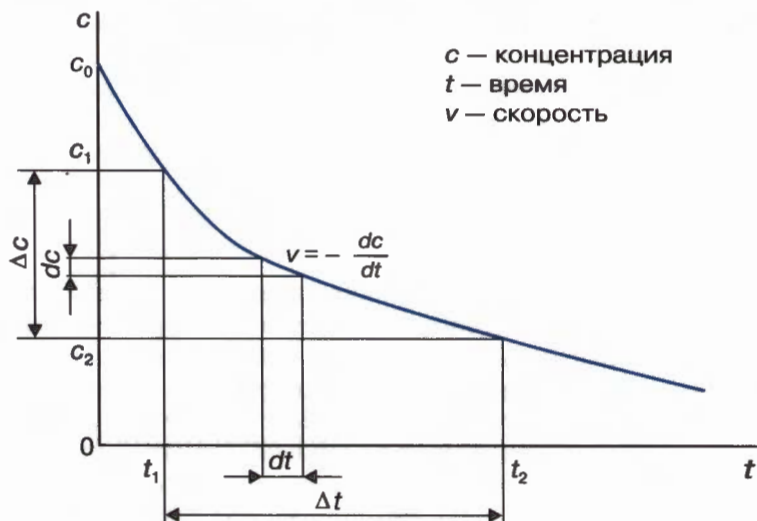
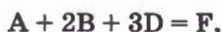


Рис. 54. Средняя и истинная скорости реакции

Скорость химической реакции зависит от многих факторов. Важнейший из них — *концентрация реагирующих веществ*.

Проведем мысленный эксперимент, отвечающий результатам многочисленных опытных проверок. Рассмотрим некоторую гипотетическую реакцию:



проходящую в газовом состоянии или в растворе при постоянной температуре.

Очевидно, что число соударений частиц при увеличении концентрации реагирующих веществ должно возрасти и должна возрасти скорость реакции. Вопрос заключается в том, как возрастет скорость реакции при увеличении концентрации, скажем, в 2—3 раза. Можно ли представить зависимость скорости от концентрации в виде уравнения, позволяющего рассчитывать скорость для любых концентраций?

Другой очень важный вопрос: можно ли, зная вид стехиометрического уравнения реакции, судить о зависимости скорости от концентрации? Сразу же скажем, что для большинства реакций стехиометрическое уравнение не может дать сведений о зависимости скорости реакции от концентрации. Даже утверждение, что с увеличением концентрации какого-либо реагирующего вещества скорость реакции возрастает, оказывается неверным. Есть реак-

ции, на скорость которых увеличение концентрации реагирующего вещества не оказывает влияния. Есть реакции, скорость которых возрастает при увеличении концентрации веществ, не записываемых в уравнении реакции и, казалось бы, не участвующих в процессе (это — катализаторы).

Более того, реакция



вообще согласно написанному уравнению проходить не может: ведь вероятность одновременного столкновения шести частиц крайне мала! Однако в реальных условиях протекают и реакции по более сложным уравнениям (это говорит о том, что реакция в целом проходит через ряд более простых стадий).

Мы можем предсказывать зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ только на основании *экспериментально полученных результатов* и выведенного из них уравнения. Посмотрим, как следует поставить эксперимент и обработать его результаты. Воспользуемся уже знакомой нам методикой.

В реакции:



согласно уравнению, участвует три исходных реагирующих вещества: А, В и D. Следовательно, для нахождения зависимости

$$v = f(c_A, c_B, c_D),$$

где c — концентрация вещества, следует определить зависимости скорости от концентрации для каждого из трех веществ: А, В и D. Поэтому проведем три серии опытов.

1. При постоянных концентрациях веществ В и D, изменяя концентрацию А, определяем время прохождения реакции и вычисляем скорость реакции. Легко найти относительную скорость реакции, вычислив обратное время ($v = 1/t$) и сравнив получающиеся скорости с некоторой, принятой за единицу.

Предположим, эксперимент показал, что в первом опыте при увеличении концентрации вещества А в 2 раза скорость реакции возросла в 2 раза. Во втором опыте при увеличении концентрации А в 3 раза скорость возросла в 3 раза и т. п. Следовательно, обнаруживается прямо пропорциональная зависимость скорости реакции от концентрации реагента. Запишем это так:

$$v \sim c_A^1 \quad (c_B = \text{пост}, c_D = \text{пост})$$

2. Теперь изменяем концентрацию вещества В при постоянных концентрациях веществ А и D. Предположим, обнаружено, что

при увеличении концентрации вещества В в 2 раза скорость не изменилась. То же имеет место при увеличении его концентрации в 3, 4 и т. д. раз. Следовательно, скорость не зависит от концентрации вещества В, которая имеет нулевую степень:

$$v \sim c_B^0 \quad (c_A = \text{пост}, c_D = \text{пост})$$

3. Изменяем концентрацию D при $c_A = \text{пост}$ и $c_B = \text{пост}$. При увеличении c_D в 2 раза скорость возросла в 4 раза, при увеличении c_D в 3 раза скорость возросла в 9 раз, при увеличении c_D в 4 раза скорость возросла в 16 раз. Скорость возрастает в число раз, равное следующему выражению:

$$v \sim c_D^2$$

Объединяем три пропорциональные зависимости (их число должно совпадать с числом переменных):

$$v \sim c_A^1 \cdot c_B^0 \cdot c_D^2$$

Чтобы заменить символ зависимости на знак равенства, введем коэффициент пропорциональности k :

$$v = k \cdot c_A^1 \cdot c_B^0 \cdot c_D^2$$

Коэффициент пропорциональности k называется константой скорости химической реакции. Ее значение определяется по известному значению скорости реакции при заданных концентрациях реагентов А, В и D:

$$k = \frac{v}{c_A^1 \cdot c_B^0 \cdot c_D^2}$$

Численно константа скорости равна скорости, если все концентрации равны 1 или же их произведение равно 1.

Каковы размерности скорости и константы скорости?

Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость реакции, но не зависит от концентраций реагирующих веществ и времени. Реакции, проходящие при строго одинаковых условиях, можно сравнивать по их константам скоростей.

Выведенное на основе экспериментальных данных уравнение математически выражает зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ и показывает, что *скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени некоторых чисел, определяемых опытным путем. Это — современная формулировка закона действующих масс (действия масс)*,

Действующие массы — это очень старое название концентраций реагирующих (действующих) веществ.

Уравнение, устанавливающее экспериментально определенную зависимость скорости от концентраций реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением реакции*.

Определив экспериментальную зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, можно использовать ее для вычисления скорости при других концентрациях и предсказывать изменение скорости при изменении концентраций реагирующих веществ.

Например, предскажем, как изменится скорость нашей мысленно изученной выше реакции:



при разбавлении раствора в 2 раза, т. е. при уменьшении концентрации в 2 раза. Пусть v_1 — скорость при некоторых первоначальных концентрациях c_A , c_B и c_D :

$$v_1 = k c_A^1 c_B^0 c_D^2$$

Пусть v_2 — скорость при концентрациях $c_{A/2}$, $c_{B/2}$ и $c_{D/2}$. Тогда

$$v_2 = k \left(\frac{c_A}{2} \right)^1 \cdot \left(\frac{c_B}{2} \right)^0 \cdot \left(\frac{c_D}{2} \right)^2 = k \frac{c_A \cdot c_B \cdot c_D}{2^3}$$

Поэтому

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{2^3} = \frac{1}{8}$$

Следовательно, скорость реакции уменьшится в 8 раз. Проведите аналогичный расчет, предполагая, что раствор разбавлен в 3 раза.

Точно так же легко предсказать, как уменьшится скорость газовой реакции при изменении давлений отдельных компонентов или общего давления. Предположим, что для реакции с тем же кинетическим уравнением общее давление повышено в 3 раза. Скорость возрастет:

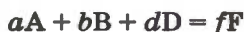
$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (3p_A)^1 \cdot (3p_B)^0 \cdot (3p_D)^2}{k \cdot p_A^1 \cdot p_B^0 \cdot p_D^2} = 3^3 = 27,$$

где p — давление каждого компонента в газовой смеси (парциальное давление).

Следовательно, увеличение общего давления в 3 раза приводит к увеличению парциальных давлений компонентов в то же число раз, что скажется в 27-кратном увеличении скорости.

Таким образом, мы видим, что степени, в которые возводятся концентрации реагирующих веществ в кинетическом уравнении, не совпадают со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции.

В общем случае для реакции:



экспериментально найденная зависимость скорости от концентрации выражается кинетическим уравнением:

$$v = k c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_D^\delta,$$

где показатели α , β и δ могут быть любыми небольшими целыми и дробными числами, чаще всего близкими или равными 0, 1 и 2.

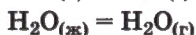
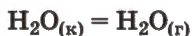
Показатель степени концентрации данного вещества (или его парциального давления) в кинетическом уравнении реакции (α , β , δ) называется порядком реакции по данному веществу. Так, у изученной нами реакции порядок по веществу А равен единице, по веществу В — это реакция нулевого порядка, по веществу D — порядок реакции равен двум.

Иногда говорят об *общем порядке реакции, который равен сумме порядков по отдельным компонентам.* У изученной реакции общий порядок равен $1 + 0 + 2 = 3$. Это реакция третьего порядка.

В качестве примеров реакций различного порядка можно привести следующие процессы.

Реакции нулевого порядка:

а) испарение вещества:



б) разложение кристаллического вещества:

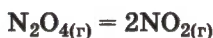


Реакции первого порядка:

а) та же реакция разложения N_2O_5 , но проходящая в газовой фазе:



б) распад N_2O_4 в газовой фазе:



обычно проходит при большом избытке воды. Поэтому концентрация воды в ходе реакции не изменяется — порядок реакции по воде нулевой. Кинетическое уравнение реакции:

$$v = k \cdot c_{\text{сахароза}}$$

Кинетическое уравнение реакции выражает зависимость скорости от концентраций и не дает сведений о зависимости концентрации реагентов от времени. Если вы знакомы с простейшими приемами интегрирования, вам будет понятно, как получить *зависимости изменения концентрации во времени*.

Рассмотрим только реакции нулевого и первого порядков, как наиболее часто встречающиеся в природе.

Если реакция протекает по *нулевому порядку*, то для нее:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^0 = k$$

Если вы не знаете, что такое интегрирование, — это не страшно. О правилах интегрирования вам может рассказать ваш учитель математики. Интегрирование вы усвоите сразу же на первом курсе, когда будете учиться в институте.

После интегрирования получаем уравнение:

$$c = c_0 - kt,$$

где c — концентрация вещества в момент времени t (от начала реакции); c_0 — начальная концентрация вещества; k — константа скорости.

В реакциях нулевого порядка концентрация линейно уменьшается со временем (рис. 55).

Если реакция протекает как реакция первого порядка, то

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc$$

После интегрирования получаем уравнение

$$\ln c = \ln c_0 - kt,$$

где все обозначения те же.

Для реакции первого порядка характерна линейная зависимость натурального логарифма концентрации от времени (рис. 56).

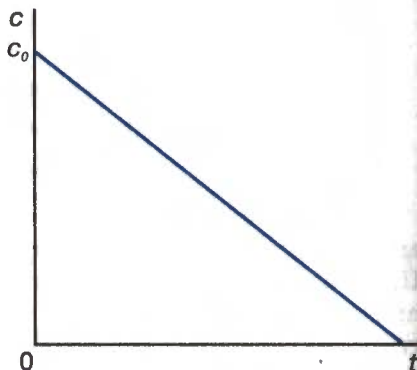


Рис. 55. Изменение концентрации со временем в реакции нулевого порядка

Полученную формулу легко преобразовать для расчета константы скорости:

$$v = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = 2,303 \frac{1}{t} \lg \frac{c_0}{c}$$

Наряду с константой скорости для характеристики реакций пользуются величиной, называемой временем или периодом полупревращения $t_{1/2}$. *Время полупревращения — промежуток времени, в течение которого прореагировала половина взятого (исходного) количества вещества.*

При помощи периода полупревращения оценивают устойчивость веществ в различных условиях. Период полупревращения некоторых веществ типа ДДТ в зависимости от условий (температура, влажность, кислотность, окислительная способность почвы) может достигать десятков лет. Вылитые заводом в озеро отходы производства могут иметь период превращения до сотни лет.

Пусть $t = t_{1/2}$. Тогда ко времени $t_{1/2}$ концентрация вещества стала равной $c = c_0/2$. Подставим эти величины в уравнение константы скорости реакции первого порядка:

$$k = 2,303 \frac{1}{t_{1/2}} \lg \frac{c_0}{c_0/2} = 2,303 \frac{1}{t_{1/2}} \lg 2$$

и получим

$$t_{1/2} = \frac{0,69}{k}$$

Таким образом, период полупревращения для реакции первого порядка равен числу 0,69, деленному на константу скорости.

Для реакции первого порядка период полупревращения не зависит от начальной концентрации исходного вещества, и константа скорости реакции первого порядка обратно пропорциональна периоду полупревращения.

Благодаря тому что для реакции первого порядка время и концентрация связаны зависимостью:

$$kt = -\ln \frac{c_0}{c},$$

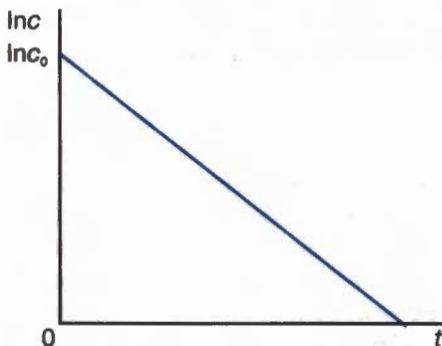


Рис. 56. Изменение концентрации со временем в реакции первого порядка

при изменении обеих концентраций в одинаковое число раз время прохождения реакции не изменяется. Из этого следует, что если для одной и той же реакции в одном опыте концентрация через некоторый промежуток времени уменьшится в 2 раза, то и в других за тот же промежуток времени она уменьшится также в 2 раза. Это означает, что в одинаковые промежутки времени реагируют одинаковые доли взятого количества исходного вещества. Так, если за первый час в реакцию вступило 10% взятого количества вещества, то за следующий час прореагируют 10% от оставшихся 90% исходного вещества.

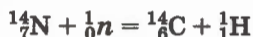
Другая особенность реакций первого порядка состоит в том, что благодаря отношению c_0/c совершенно не обязательно для определения константы скорости подставлять в формулы значения концентраций, а можно подставить численные значения любых свойств, зависящих от концентраций, — объем газа, его давление, плотность раствора, показатель поглощения света и т. п.

Реакции первого порядка представляют особый интерес, так как для них действительны те же законы, что и для процессов радиоактивного распада.

Задание. Вспомните, какие изотопы называются стабильными и нестабильными. Прочитайте, каких изотопов следует особенно опасаться при авариях атомных электростанций. (Каковы периоды полураспада радиоактивных иода, цезия, стронция, полония? В чем состоит их опасность для организма? Через сколько лет можно будет без опасений ходить по чернойбыльской земле?)

Задание. Автор одной научной книги написал, что активность со временем уменьшается по экспоненциальному закону, а другой — по закону геометрической прогрессии. Кто из них прав?

Рассмотрим один очень интересный пример — поведение изотопа углерода $^{14}_6\text{C}$. Этот изотоп углерода постоянно образуется в верхних слоях атмосферы под действием нейтронов космических лучей на атомы азота



Период полураспада (то же самое, что и полупревращения) $^{14}_6\text{C}$ равен $t_{1/2} = 5570$ лет, но содержание его в атмосфере Земли сохраняется постоянным в связи с постоянным соотношением скоростей образования $^{14}_6\text{C}$ и его распада.

В составе углекислого газа углерод $^{14}_6\text{C}$ участвует во всех биологических процессах, и его содержание, т. е. отношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, постоянно в веществе живых организмов или растений. После смерти живого организма новые порции изотопа $^{14}_6\text{C}$ перестают поступать в мертвые ткани, и с этого момента содержание этого изотопа непрерывно уменьшается в соответствии с законом химической кинетики реакций первого порядка: каждые 5570 лет количество $^{14}_6\text{C}$ в смеси с $^{12}_6\text{C}$ уменьшается вдвое.

О содержании $^{14}_6\text{C}$ в этой смеси узнают по числу β -частиц (электронов), испускаемых при распаде ядер $^{14}_6\text{C}$. 1 г углерода (смеси изотопов), свежевыделенного из живого организма или растения, испускает 16 β -частиц в минуту. Если прошло 5570 лет после гибели организма, выделенный из него углерод будет показывать 8 распадов в минуту, если же прошло 11140 лет (два периода полураспада), то 4 распада и т. д. (рис. 57).

Если вещество бывшего живого организма обнаруживает другие числа распадов, то содержание $^{14}_6\text{C}$, а следовательно, и время смерти организма определяется расчетом или графически (рис. 57).

Чтобы определить, когда было срублено дерево, по найденному при раскопках его куску, древесину сжигают в токе кислорода. Образовавшийся CO_2 поглощают раствором гидроксида кальция и исследуют активность карбоната кальция. Предположим, образец показал 12,5 распадов в минуту в пересчете на 1 г углерода. По графику определяем возраст образца — 2000 лет.

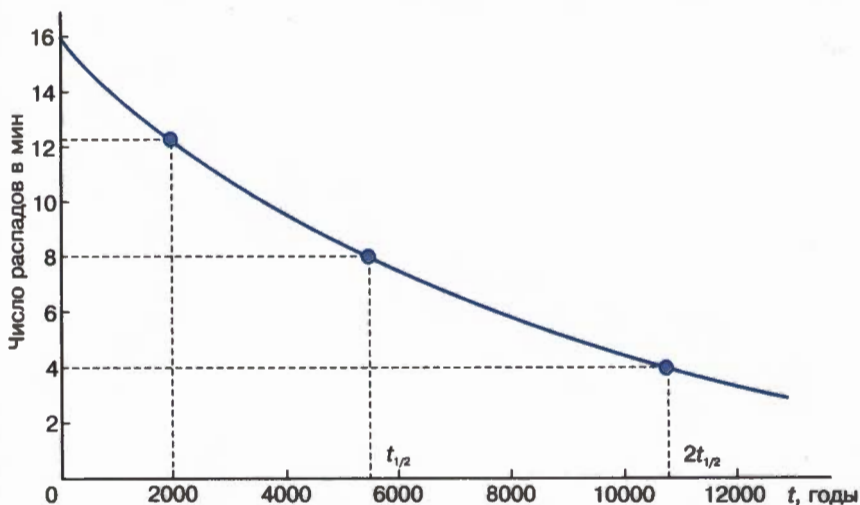


Рис. 57. Скорость радиоактивного распада ядер изотопа углерода ^{14}C

Те же результаты получаем расчетом. Находим константу скорости распада:

$$k = \frac{0,69}{t_{1/2}} = \frac{0,69}{5570} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ год}^{-1}$$

Концентрации углерода c и c_0 заменяем пропорциональными им числами распадов:

$$k = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ год}^{-1} = 2,303 \frac{1}{t} \lg \frac{c_0}{c} = 2,303 \frac{1}{t} \lg \frac{16}{12,5},$$

отсюда $t = 1990$ лет.

Эта методика пригодна для определения возраста прекративших жизнедеятельность останков от 400 до 40 000 лет.

По содержанию продуктов распада урана определяют возраст некоторых горных пород. Конечным продуктом распада урана является свинец. Чем больше в породе свинца, тем больше ее возраст. По соотношению содержаний $^{238}_{92}\text{U}$ и $^{206}_{82}\text{Pb}$ можно судить о времени жизни минерала в горной породе.

Этим методом установлено, что возраст некоторых горных пород составляет несколько миллиардов лет, возраст нашей планеты 6,6 миллиарда лет, а возраст метеоритов совпадает с возрастом Земли.

В результате ядерных реакций, вызываемых космическими лучами, в атмосфере Земли постоянно образуется радиоактивный изотоп водорода тритий ^3_1H .

Тритий распадается по уравнению с выделением β -частицы электрона:



Период полураспада трития равен $t_{1/2} = 12,26$ года.

Вследствие постоянства отношения скоростей образования и распада трития (природное радиоактивное равновесие) содержание трития в природной воде постоянно. Но как только вода или какие-либо растворы на основе воды выводятся из природных процессов (обычно говорят — выводятся из радиоактивного равновесия), активность их по тритию падает в соответствии с законом реакции первого порядка. Так, если активность образца составляет половину активности природной воды, то образец был приготовлен 12,26 лет тому назад.

Вино, хранящееся в бочке, показало, что его активность по тритию составляет 0,1 активности природной воды. Каков возраст вина? Легко его рассчитать:

$$k = \frac{0,69}{12,26} = 2,303 \frac{1}{t} \lg \frac{1}{0,1}, \text{ следовательно, } t = 41 \text{ год.}$$

Таким образом, виноград был сорван с ветвей и из него приготовлено вино немногим более четырех десятилетий тому назад.

Остановимся на одной особенности процессов радиоактивного распада, а также химических реакций первого порядка. Обратите внимание, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность обратного времени $1/t$. Тогда величина, обратная константе скорости реакции, будет иметь размерность времени. Величина, обратная константе скорости реакции первого порядка, $\tau = 1/k$, называется *средним временем жизни атома (или молекулы)*. Так, среднее время жизни атома трития равно:

$$k = \frac{0,69}{12,26}, \text{ отсюда } \tau = \frac{1}{k} = \frac{12,26}{0,69} = 17,8 \text{ лет.}$$

Это число означает, что в среднем атом трития живет 17,8 лет, но ничего не говорит о времени жизни одного данного атома. О периоде полураспада атома, его константе скорости или скорости распада одного атома говорить бессмысленно. То же самое ничего нельзя сказать о жизни и кинетике распада двух или десяти атомов. Но с увеличением числа атомов быстро возрастает вероятность того, что за интервал времени $t_{1/2}$ распадается половина их исходного количества и из неопределенных для малого числа атомов величин периода полураспада, константы скорости, среднего времени жизни мы получаем их точные значения.

Как и второй закон термодинамики, законы химической кинетики носят вероятностный, или статистический, характер, т. е. пригодны и точны только для большого числа частиц.

Плавная кривая на рисунке 58 представляет скорость распада большого числа частиц. При малом числе распадов кривая распада превращается в ломаную линию с тем более сильными отклонениями от плавной кривой, чем меньше распадов происходит в единицу времени.

Для увеличения плавности кривой и точности расчета кинетических данных следует или увеличить количество распадающего вещества, или же увеличить время наблюдения. Плавная кинетическая кривая — это точное приближение к наиболее вероятной скорости процесса.

Хотя химические реакции первого порядка и процессы радиоактивного распада описываются одними и теми же законами, природа их различна. Скорость химических реакций в отличие от

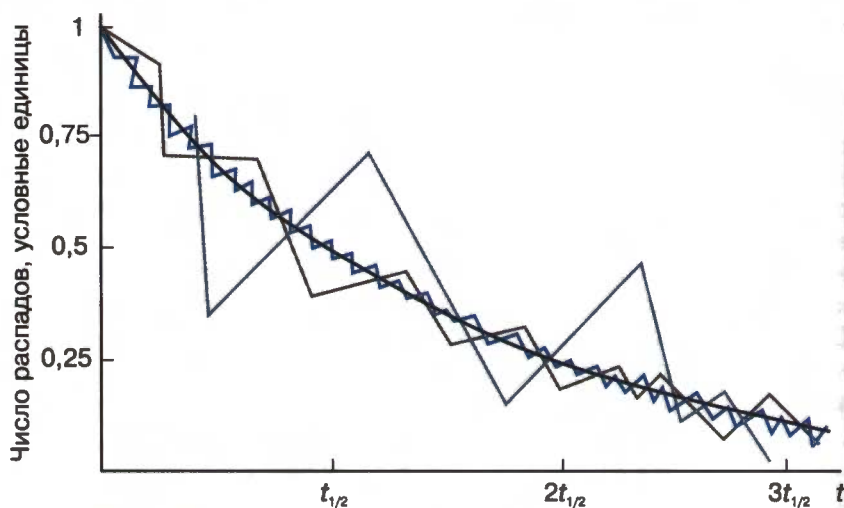


Рис. 58. Вид кривой распада в зависимости от числа частиц

процессов радиоактивного распада зависит от температуры, присутствия посторонних веществ, давления и других факторов. Пока не обнаружено влияние этих факторов на скорость радиоактивного распада. Это указывает на то, что распад атомного ядра не связан с присутствием других ядер. Но совершенно непонятно, почему одно ядро в данный момент распадается, а другое нет. Почему одно ядро из всей массы ядер распалось, а другое сохранилось сотни или миллиарды лет?

То же самое можно сказать о химических процессах. Пероксид водорода — термодинамически неустойчивое вещество ($\Delta G < 0$) и распадается по реакции первого порядка. Но почему к данному моменту времени распадается часть молекул, а не все? Что заставляет отдельные молекулы распадаться, а что сохраняет их более продолжительное время? Почему термодинамически неустойчивый кристалл может сохраняться неограниченно долго (например, алмаз), а кристалл другого термодинамически неустойчивого вещества может взорваться в любой непредсказуемый момент времени (например, кристаллы озона, пероксида водорода или иодида азота NI_3)?

Предполагают, что химические реакции первого порядка в газовой фазе и в растворах осуществляются через столкновение двух одинаковых частиц, одна из которых передает другой достаточное для ее распада количество энергии.

В заключение этого раздела поговорим о кинетике *простых*, или *элементарных*, *реакций*. Простая реакция — это такая

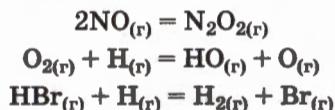
реакция, которая протекает именно так, как написано ее уравнение, т. е. через непосредственное взаимодействие частиц, указанных в уравнении.

Необходимым условием химического взаимодействия молекул является их столкновение и последующее перераспределение электронов по электронным оболочкам вновь образовавшихся частиц.

Число частиц, одновременным взаимодействием между которыми в момент столкновения осуществляется акт химического превращения, называется молекулярностью реакции. Реакции бывают мономолекулярные (одномолекулярные), бимолекулярные (двухмолекулярные) и тримолекулярные (трехмолекулярные). Молекулярности реакций выше трех неизвестны.

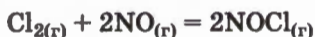
К мономолекулярным реакциям относят реакции разложения молекул (например, $I_{2(r)} = 2I_{(r)}$) и внутримолекулярных перегруппировок. Скорость мономолекулярных реакций описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка ($v = kc$).

Примеры бимолекулярных реакций:



Скорость бимолекулярной реакции описывается кинетическим уравнением реакции второго порядка ($v = kc^2$, или $v = kc_A \cdot c_B$).

Тримолекулярных реакций известно всего несколько — вероятность одновременного столкновения трех частиц крайне мала. Пример тримолекулярной реакции:



Скорость тримолекулярных реакций описывается кинетическим уравнением реакции третьего порядка.

В приведенных реакциях молекулярность и порядок реакции совпадают. Зная молекулярность реакции, т. е. зная, что реакция протекает так, как написано ее уравнение, можно сразу сделать вывод о порядке реакции и влиянии изменения концентраций на скорость реакции.

Если уравнение реакции точно отражает ее ход и выражает молекулярность реакции, то скорость этой химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

Такова исторически первая формулировка закона действия масс (1867 г.). Из-за того, что ранние исследования скорости химических реакций проводились на реакциях, у которых случайно порядки по отдельным веществам совпадали с их стехиометрическими коэффициентами, эта формулировка приобрела значение закона, который применялся ко всем реакциям. Поэтому в некоторых учебниках химии вы можете найти вопрос, как изменится скорость реакции образования аммиака



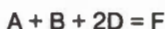
при увеличении общего давления в 2 раза, т. е. при увеличении концентрации всех реагирующих веществ в 2 раза. От вас ожидают ответ:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k(2c_{\text{N}_2}) \cdot (2c_{\text{H}_2})^3}{k(2c_{\text{N}_2}) \cdot (2c_{\text{H}_2})^3} = 2 \cdot 2^3 = 16$$

Этот ответ совершенно неправилен. Без знания кинетического уравнения, т. е. порядков реакции по компонентам, предсказать влияние изменения концентраций на скорость реакции невозможно. Помните об этом и остерегайтесь подобных некорректных, а иногда и провокационных вопросов!

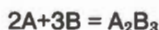


1. При изучении скорости реакций в газовой фазе



было обнаружено, что скорость реакции при увеличении концентрации А в 2 раза возрастает в 4 раза, не зависит от концентрации В и возрастает в 3 раза при увеличении концентрации D в 3 раза. Выведите кинетическое уравнение реакции. Укажите порядки реакции по компонентам и общий порядок реакции. Предскажите, как изменится скорость при увеличении общего давления в реакционной системе в 2 раза.

2. Для реакции в газовой фазе



получены следующие данные по зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ:

Концентрация, моль/л

вещество А	0,20	0,40	0,40	0,40	0,60
вещество В	0,20	0,40	0,20	0,60	0,60
Скорость реакции (некоторые условные единицы)	0,32	0,64	0,32	1,28	1,28

Выведите кинетическое уравнение реакции, укажите порядки по веществам А и В, общий порядок реакции и предскажите, как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в системе в 3 раза.



3. Тем, кто увлекается математикой, предлагаем найти способ расчета порядка реакции, если известно, что при увеличении концентрации вещества в 1,6 раза скорость реакции возросла в 2,9 раза. Как изменится скорость той же реакции при увеличении концентрации вещества в 2,1 раза?

4. При изучении реакции



было обнаружено, что время прохождения реакции зависит от концентраций A и B следующим образом:

Концентрация, моль/л

вещество A 0,1 0,2 0,1 0,2

вещество B 0,1 0,1 0,2 0,2

Время прохождения реакции, с 40 20 20 10

Выведите кинетическое уравнение реакции и рассчитайте время прохождения реакции при концентрациях веществ по 0,3 моль/л.

5. При концентрации вещества A, равной 0,1 моль/л, реакция этого вещества с веществом B проходит за 10 с. При концентрации 0,2 моль/л проходит за 5 с. Каков порядок реакции по веществу A? За какое время пройдет реакция при концентрациях вещества A, равных 0,4; 0,3 и 0,05 моль/л?

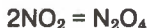
6. При увеличении концентрации вещества в 2 раза время реакции сократилось в 4 раза. Каков порядок реакции? Как повлияет увеличение и уменьшение концентрации того же вещества в 3 раза на время прохождения реакции?

7. Непростая задача: при увеличении концентрации вещества в 3,5 раза время прохождения реакции сократилось в 6,7 раза. Каков порядок реакции? Как изменится время прохождения реакции при уменьшении концентрации в 1,3 раза?

8. При изучении скоростей химических реакций концентрации веществ измерялись в молях на литр, а время в секундах. Укажите, в каких единицах выражаются скорость и константа скорости для реакций нулевого и первого порядков.

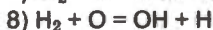
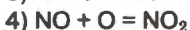
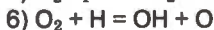
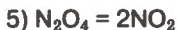
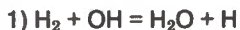
9. Выведите формулу периода полупревращения для реакций нулевого порядка.

10. Газовая реакция



проходит как бимолекулярная. Укажите порядок реакции и определите, как изменится скорость реакции при увеличении давления в 2 раза (или в 2,5 раза).

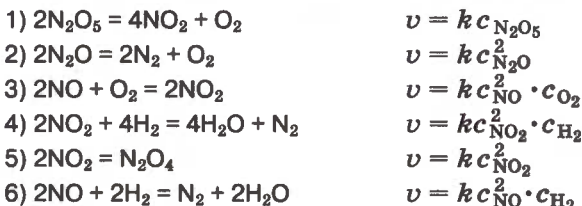
11. Определите изменение скорости простых (элементарных) газовых реакций при увеличении давления в 2 раза:





То же самое — но для обратных реакций. То же самое — но при увеличении давления в 2,5 раза.

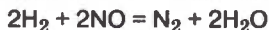
12. Предскажите, как изменится скорость газовых реакций при увеличении концентрации каждого из реагирующих веществ в 2 раза и при увеличении общего давления в системе в 2 раза:



Обратите внимание на то, что в этой задаче подобраны реакции с участием оксидов азота. Эти реакции чрезвычайно интересны теоретически и очень важны для природных процессов, так как они протекают в атмосфере. Оксиды азота выбрасываются в нее при работе двигателей автомобилей и самолетов, заводами по производству азотной кислоты и азотных удобрений. Избыток азотных удобрений в почве приводит также к увеличению концентрации оксидов азота в атмосфере. Оксиды азота, проникая в верхние слои атмосферы, реагируют с озоном, уменьшая его концентрацию. Озон же спасает поверхность Земли от жесткого ультрафиолетового облучения, поглощая его. Повышение поступления УФ-лучей к поверхности Земли приводит к заметным климатическим изменениям, нарушению тысячелетиями сложившегося биологического равновесия и, самое неприятное, к различного рода заболеваниям человека (рак кожи, нарушение сердечной деятельности, психические отклонения и др.).

Проведите те же расчеты, но при увеличении давления в 2,5 раза.

13. В газовой фазе оксид азота (при 1000 K) реагирует по уравнению:



Измерена скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ:

c , моль/л						
NO	0,012	0,012	0,024	0,012	0,024	0,036
H ₂	0,002	0,004	0,002	0,006	0,006	0,002
v , моль/л·мин	0,20	0,40	0,80	0,60	2,40	1,80

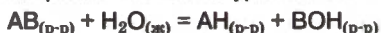
Выведите кинетическое уравнение реакции. Каковы общий порядок реакции и порядок по реагирующим веществам? Вычислите скорость реакции при концентрациях:

- $c_{\text{NO}} = c_{\text{H}_2} = 0,012$ моль/л;
- $c_{\text{NO}} = c_{\text{H}_2} = 0,024$ моль/л;
- $c_{\text{NO}} = 0,05$ моль/л; $c_{\text{H}_2} = 0,01$ моль/л.

14. Содержание радиоактивного углерода ^{14}C в останках мамонта отвечает 1 распаду в минуту. Углерод, выделенный из живого организ-



- ма, показывает 16 распадов в мин (в расчете на 1 г углерода). Период полураспада ^{14}C равен 5570 лет. Как давно погиб мамонт?
15. Каков период полураспада изотопа, если через 4 года после получения его осталось 12,5%?
16. Изотоп имеет период полураспада 10 мин. Какая его часть останется через 1 с, 1 мин, 1 ч, 1 сутки, 1 год?
17. В свободном состоянии нейтрон неустойчив. В среднем через 20 мин после образования он самопроизвольно распадается на протон и электрон. Чему равен его период полураспада?
18. В природные воды попали отбросы производства некоторой формулы АВ. Водой они разлагаются по уравнению:



Каков порядок этой реакции, если считать, что она проходит так, как написано уравнение?

§ 20. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

На скорость большинства химических реакций существенно влияет температура. При повышении температуры обычно скорость химических реакций увеличивается в соответствии с *правилом Вант-Гоффа*, утверждающим, что *при повышении температуры на каждые 10 °C скорость реакции и константа скорости увеличиваются в 2—4 раза*.

Почему при повышении температуры скорость химической реакции возрастает? Вы, наверное, ответите, что это связано с увеличением скорости движения молекул или увеличением числа соударений молекул. Однако из кинетической теории молекул следует, что при увеличении температуры на 10 °C и скорость движения молекул, и число их соударений возрастают только в 1,02 раза, а не в 2—4 раза, как наблюдается в экспериментах.

Докажите это утверждение, воспользовавшись *основным уравнением кинетической теории газов*

$$RT = \frac{1}{3} M U^2,$$

где — U скорость молекул (средняя), M — мольная масса.

Подумайте, как зависит скорость движения молекул от их массы. Сравните скорости движения молекул HCl и NH_3 . Предложите эксперимент, доказывающий вашу правоту.

Вспомним, что при сближении реагирующих частиц вследствие одинакового знака зарядов электронных оболочек частицы взаимно

отталкиваются. И, если они не обладают достаточной кинетической энергией, разлетаются после столкновения в разные стороны. Это происходит с огромным количеством взаимодействующих частиц.

Но те частицы, которые обладают некоторым минимальным избыточным, относительно среднего, запасом энергии, при сближении преодолевают силы отталкивания. Происходит перекрывание наружных электронных облаков частиц и образование новой частицы. *Те частицы, которые обладают таким избыточным количеством энергии — энергией активации, называются активными.* По-видимому, повышение температуры и сказывается на числе активных молекул, т. е. молекул, обладающих энергией, равной или большей энергии активации.

Количество молекул, обладающих той или иной энергией, определяется законом Максвелла — Больцмана распределения молекул по энергиям. На рисунке 59 показано распределение молекул по энергиям, точнее, по группам молекул, обладающих той или иной энергией. По горизонтальной оси (оси абсцисс) отложена энергия молекул, по вертикальной (оси ординат) отложена доля молекул n_E/N , обладающих той или иной энергией (N — общее число молекул, например в 1 моль молекул, n_E — число молекул, обладающих заданной энергией E).

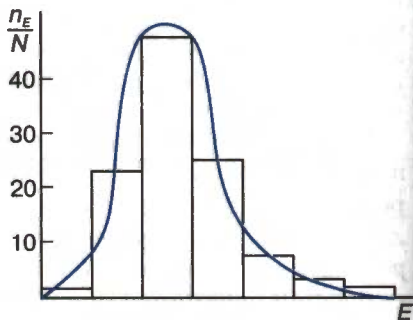


Рис. 59. Распределение молекул по энергиям

Прямоугольники на этом рисунке показывают числа молекул в различных группах, характеризующихся различной энергией. Основание прямоугольника — это интервал энергии, который приходится на данную группу молекул, а высота прямоугольника — доля молекул, обладающих энергиями, заключенными в заданном интервале энергий. Площади прямоугольников, получаемые умножением числа молекул на длину интервала энергии, представляют количество молекул, обладающих энергией данного интервала.

Чем меньше интервал энергии, тем уже прямоугольник и тем точнее описывается распределение молекул. В предельном случае, когда интервалы энергий бесконечно малы, прямоугольники превращаются в вертикальные прямые линии. Концы этих прямых образуют кривую, называемую *кривой распределения молекул по энергиям Максвелла — Больцмана*.

Эта кривая начинается из точки начала координат, имеет максимум, более растянута в сторону высоких энергий и не пересекается нигде с горизонтальной осью. (Почему?) Для нас очень важно то, что при повышении температуры кривая распределения смещается вправо из-за роста энергии молекул. При этом высота максимума понижается, он смещается вправо и становится более размытым (рис. 60).

Энергия, отвечающая максимуму кривой, — это наиболее вероятная энергия молекул. Она немного не совпадает со средней энергией молекул вследствие несимметричного расположения кривой по обе стороны от максимума. Средняя энергия молекул для обычных температур немного выше наиболее вероятной (на графике расположена правее).

Соударения эффективны только тогда, когда молекулы обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре. Таким молекулам отвечает часть кривой распределения значительно правее от максимума. Эти молекулы обладают энергией намного выше средней. Количество этих молекул на графике показано штриховкой. Эта область, с одной стороны, слева, ограничена энергией активации E_a , а с другой, справа, теоретически не имеет предела, так как могут существовать молекулы с бесконечно большой энергией, но таких молекул бесконечно мало.

Как видно из рисунка 60, при повышении температуры на 10°C количество молекул, обладающих энергией, равной или выше энергии активации, возрастает в 2—4 раза. Заштрихованные площади под обеими кривыми соответствуют количествам активных молекул при температурах T_1 и $T_1 + 10$.

Заштрихованная площадь под кривой $T_1 + 10$ примерно в 3 раза (2—4 раза) больше такой же площади под кривой T_1 . Увеличение количества активных молекул в 2—4 раза при увеличении температуры на 10°C хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым увеличением скорости химической реакции в то же число раз.

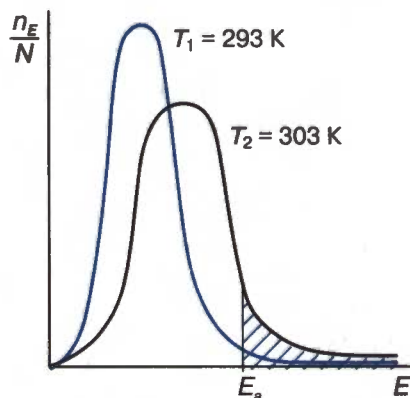


Рис. 60. Изменение кривой распределения молекул по энергиям и увеличение числа активных молекул при повышении температуры

Число активных молекул составляет очень малую часть от общего числа молекул. Так, в газообразном иодоводороде при стандартном давлении и температуре 556 К только одно столкновение из 10^{17} приводит к элементарной реакции:



Молекулярно-кинетическая теория газов, закон Максвелла — Больцмана распределения молекул по энергиям и теория Аррениуса позволяют определить отношение числа активных молекул к общему числу молекул N , т. е. долю активных молекул при температуре T :

$$\frac{n_a}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где E_a — энергия активации, R — газовая постоянная, e — основание натурального логарифма ($e = 2,7183$).

Из этого уравнения видно, что чем выше энергия активации для данной реакции, тем меньше молекул способно преодолеть энергетический барьер (равный E_a) и вступить в химическое взаимодействие. Из этого же уравнения видно, что чем выше температура, тем больше в реакционной системе активных молекул.

Очевидно, чем больше в реакционной системе активных молекул, тем выше скорость и константа скорости реакции

$$k \sim \frac{n_a}{N},$$

т. е. константа скорости химической реакции определяется долей активных молекул (числом эффективных столкновений). Поэтому

$$k \sim e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Подставив коэффициент пропорциональности C , запишем равенство

$$k = C \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Это — *уравнение Аррениуса*, показывающее, что при данной температуре константа скорости определяется энергией активации. Чем выше энергия активации, тем ниже константа скорости и сама скорость химической реакции.

При комнатной температуре обычно проходят реакции при $E_a = 60\text{—}105$ кДж/моль. Если $E_a < 60$ кДж/моль, реакция проходит чрезвычайно быстро, а если $E_a > 105$ кДж/моль, скорость ее

настолько мала, что считают реакцию неосуществимой (хотя термодинамически она разрешена, $\Delta G < 0$).

Чтобы вычислить энергию активации, следует определить по крайней мере две константы скорости k_1 и k_2 реакции при двух температурах T_1 и T_2 и составить систему уравнений Аррениуса.

$$\begin{cases} k_1 = C \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k_2 = C \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases}$$

Прологарифмируем уравнения, вспомнив, что $\ln e = 1$:

$$\begin{cases} \ln k_1 = \ln C - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 = \ln C - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

Подставим значение $\ln C$ из одного уравнения в другое и найдем энергию активации:

$$E_a = R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Переходя к десятичным логарифмам (коэффициент перевода 2,303) и подставляя численное значение газовой постоянной, получаем формулу для подсчета энергии активации (Дж/моль):

$$E_a = 8,314 \cdot 2,303 \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} = 19,14 \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}$$

Энергия активации называется *истинной энергией активации*, если она относится к той простейшей, элементарной реакции, которая протекает в соответствии с написанным уравнением. Чаще всего на практике, изучая зависимость скорости какого-либо процесса от температуры, вычисляют *эффективную энергию активации*, которая служит для нахождения констант скоростей (скоростей, времени прохождения реакции) при интересующих нас температурах.

В выведенной формуле под символом логарифма находится отношение констант скоростей процесса при двух температурах. Поэтому константы можно заменить любыми пропорциональными или количественными выражениями свойств при тех же температурах. Например, объем выделившегося газа, коэффициент светопоглощения, плотность раствора, его вязкость и т. п.

Если определить число капель воды или водного раствора, вытекающих из сосуда с малым отверстием за единицу времени, то

можно рассчитать энергию активации вязкого течения жидкости, а это дает возможность судить о структуре жидкости (для воды — оценить энергию водородной связи). Даже, измеряя число ударов сердечной мышцы при двух температурах, вычисляют энергию ее активации.

В одном из опытов по изучению скорости разложения тиосерной кислоты (она получается при приливании кислоты к раствору тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, так называемому в фотографии гипосульфиту)



было найдено, что одна и та же степень помутнения раствора (говорят — плотность суспензии серы) достигается при 20°C за 110 с и при 30°C — за 45 с.

Для вычисления энергии активации учтем, что константа скорости и время прохождения реакции связаны обратной зависимостью, поэтому

$$E_a = 19,14 \frac{303 \cdot 293}{303 - 293} \lg \frac{1/45}{1/110} = 65\,960 \text{ Дж/моль}$$

Зная эффективную энергию активации и значение константы скорости хотя бы для одной температуры, можно их вычислить и для других температур. Если вычисления проводятся для температуры *внутри* ранее изученного интервала температур, то такой прием называется *интерполяцией*, если же для температур *выше* или *ниже* температур изученного интервала — *экстраполяцией*.

Вычислим время образования того же количества серы, т. е. время той же степени помутнения раствора, при 40°C (313 К):

$$19,14 \frac{303 \cdot 313}{303 - 313} \lg \frac{1/t}{1/45} = 65\,960,$$

отсюда $t = 19,5 \text{ с}$

Известны реакции, зависимость скорости которых от температуры более сложна. На рисунке 61 показаны кривые типичной зависимости скорости от температуры (1) и зависимости, которая часто обнаруживается у каталитических реакций (2).

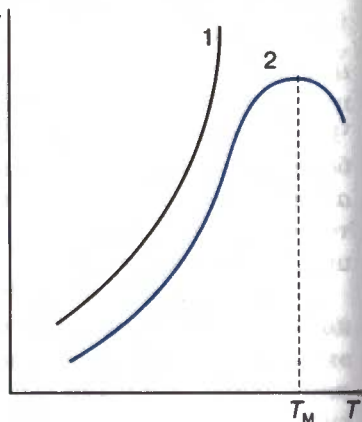


Рис. 61. Виды зависимостей скорости реакции от температуры:

- 1 — обычная реакция,
- 2 — каталитическая

Для этих реакций скорость возрастает до некоторой температуры T_m по обычным законам, но затем начинает резко падать. Объясняется это явление уменьшением активности катализатора при высоких температурах. Часто это наблюдается для реакций, проходящих в живых организмах: около температуры T_m биологический катализатор (фермент) распадается и процесс останавливается.



1. Этот вопрос рассчитан на тех, у кого развито математическое мышление, но, если подумать, ответить может, наверное, каждый. Посмотрите на рисунок 59. А теперь ответьте, как будет изменяться форма кривой распределения при стремлении температуры к 0 К и к бесконечно высокой температуре.
2. Этот вопрос также рассчитан на тех, кто обладает математическими способностями. Вы знаете, что наиболее вероятная энергия молекул и средняя энергия не равны. Как изменяется разница между этими энергиями при стремлении температуры к 0 К и к бесконечно высокой?
3. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3. Во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении температуры с 15 до 20 °С?
4. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3. При температуре 15 °С реакция проходит за 1 мин. Сколько времени будет проходить та же реакция при 25 °С?
5. Следующие несколько задач для тех, кто силен в математике.
 - а) Температурный коэффициент скорости реакции равен 3. Во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении температуры с 15 до 20 °С?
 - б) Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,5. Во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении температуры с 15 до 35 °С?
 - в) Температурный коэффициент скорости реакции равен γ . Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с T_1 до T_2 ?
6. В тексте приведен пример расчета по влиянию температуры на скорость разложения тиосерной кислоты. Рассчитайте время разложения тиосерной кислоты: а) при 25 °С; б) при 15 °С. Как называются эти приемы расчетов?
7. При 28 °С некоторая реакция заканчивается за 3 мин, а при 12 °С — за 16 мин. Вычислите энергию активации и определите, за какое время проходит реакция: а) при 20 °С; б) при 30 °С и в) при 10 °С.
8. Ниже приведены значения вязкости (Па·с) некоторых жидкостей при двух температурах:

	0 °С	20 °С
Вода	0,1789	0,1005
Бензол C_6H_6	0,0910	0,0650
Этиловый спирт C_2H_5OH	0,1780	0,1190
Глицерин $C_3H_5(OH)_3$	1210	150



Объясните, в чем состоит причина различия жидкостей по их вязкости. Почему при повышении температуры вязкость жидкостей понижается? Одинаково ли влияние температуры на вязкость различных жидкостей? Предложите способ вычисления вязкости при других температурах и рассчитайте вязкость при -10 , $+10$ и $+30$ °С.

9. Как рассчитать энергию активации реакции по известному значению температурного коэффициента скорости?
10. Подумайте, в каких условиях вы смогли бы определить энергию активации своей сердечной мышцы. Отчасти этот вопрос шутка, но попытайтесь. Это сделать можно, нужно быть только очень сообразительным и находиться в некотором состоянии. (Каком?) Вам понадобится также медицинский термометр и секундомер.

§ 21. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Мы изучили зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ и от температуры. Очень много других факторов влияет на скорость реакции. Например, форма сосуда. Цепные реакции (особенно проходящие в газовом состоянии веществ) при уменьшении диаметра сосуда резко замедляются и перестают проходить вообще.

Так, смесь паров бензина и воздуха (при некоторых определенных концентрациях веществ) взрывается в бочке или канистре. Но та же смесь, если ее пропускать через узкую трубку или через плотную металлическую сетку, не только не взрывается, но даже и не горит. Причина этого состоит в том, что цепная реакция прекращается на стенках сосуда. (А какую другую причину вы можете привести?)

Масса взятых веществ также влияет на скорость реакции. Например, некоторые кристаллические неустойчивые вещества ($\Delta G_{\text{обр}} > 0$) в количестве больше некоторой критической массы могут самопроизвольно распадаться, даже взрываясь, но в малых количествах сохраняются без следов разложения.

Многие посторонние вещества, введенные в зону реакции, могут ее замедлить или ускорить. Напомним, что первые называются *ингибиторами*, а вторые — *катализаторами*. Это явление чрезвычайно сложное, часто теоретически необъяснимое и непредсказуемое. Поэтому до сих пор нет единого точного определения катализа и катализатора. Считается, что катализатор реагирует с исходным веществом или с некоторым промежуточным продуктом, снижая тем самым энергию активации самой медленной стадии или направляя реакцию по иному пути с более низкой энерги-

ей активации. При этом катализатор, участвуя в реакции, при ее завершении возвращается в реакционную систему, чтобы участвовать в ускорении процесса с новыми порциями веществ.

Однако известно немало случаев, когда вводимое в сферу реакции вещество изменяет ее скорость, но при этом не участвует в каких-либо реакциях. Например, благородные, или инертные, газы (в том числе гелий или неон) влияют на скорость газовых реакций.

Чрезвычайно велика роль *растворителя* для реакций, проходящих в растворах. Первым открыл влияние растворителя на скорость реакции Н. А. Меншуткин. Он изучал реакцию между триэтиламином и иодидом этила с образованием иодида тетраэтиламмония



и обнаружил, что чем выше электропроводимость среды, тем выше скорость этой реакции.

Задание. С каким физическим свойством растворителя связана электропроводимость реакционной среды? Объясните, как образуется связь между молекулами.

Меншуткин также обнаружил, что с увеличением длины углеводородной цепи растворителя скорость реакции понижается.

Другим важнейшим фактором, влияющим на скорость реакции, является *природа реагирующих веществ* и их строение. Это влияние также чрезвычайно разносторонне и часто трудно объяснимо.

Впервые изучать влияние природы и строения веществ на скорость реакции начал Н. А. Меншуткин. Он изучал реакцию этерификации — взаимодействие спирта и кислоты с образованием сложного эфира



Он запаивал в стеклянных трубках смеси реагирующих веществ строго определенных концентраций и через некоторое время вскрывал. Количество непрореагировавшей кислоты определял титрованием щелочью и вычислял скорость реакции. Он обнаружил, что скорость образования эфира тем выше, чем короче длина углеводородной цепи. Наличие кратных связей уменьшает скорость этерификации. Тройная связь наиболее сильно понижает скорость реакции. Скорость этерификации вторичных спиртов меньше, чем первичных. Третичные спирты имеют ничтожно ма-

лые скорости этерификации. С увеличением атомности спирта скорость реакции уменьшается.

Если молекулы реагирующих веществ имеют одинаковое строение и отличаются составом, по крайней мере, на один атом, то это приводит к различию в энергии связи молекул. Более прочные связи обуславливают более высокие энергии активации, что приводит к замедлению химической реакции. И наоборот, если разрывается менее прочная связь, то скорость однотипной реакции будет выше.

Не только энергия активации влияет на скорость реакции. Огромную роль играют размеры и форма реагирующих молекул, а также расположение реакционноспособных атомов или групп атомов в молекуле. Далеко не всякое столкновение молекул с энергией, равной или большей энергии активации, приводит к химическому взаимодействию.

Мысленно представьте себе столкновение двух атомов водорода с противоположно направленными спинами. (Это тоже одно из условий эффективного столкновения!) Электронная плотность в атоме водорода распределена равномерно по шаровой поверхности, и поэтому безразлично, как столкнутся реагирующие атомы. Перекрытие произойдет в любом случае, если атомы обладают энергией активации, достаточной для преодоления сил отталкивания электронных оболочек.

Теперь представьте себе сближение атомов водорода и галогена. Электронная плотность наружных валентных p -орбиталей распределена неравномерно. Две p -орбитали заполнены парами электронов, и только одна p -орбиталь с единственным электроном способна перекрываться с орбиталью атома водорода. Если атом водорода подходит к этой орбитали, перекрытие возможно, но при наличии противоположных спинов и энергии, равной или большей энергии активации. Мы говорим, что во втором случае для успешного прохождения реакции требование надлежащей *ориентации* молекул при столкновении становится жестче.

Обозначим вероятность необходимой для взаимодействия ориентации молекул при столкновении W . Тогда

$$W = \frac{\text{Число способов ориентации, приводящих к взаимодействию}}{\text{Общее число возможных способов ориентации}}$$

Натуральный логарифм величины W , умноженной на газовую постоянную, называется *энтропией активации*:

$$S_a = R \ln W$$

Из этого выражения определим вероятность необходимой ориентации:

$$\ln W = \frac{S_a}{R}$$

Откуда по определению логарифма получаем:

$$W = e^{\frac{S_a}{R}}$$

Чем больше вероятность необходимой ориентации для прохождения реакции, тем выше ее скорость и соответственно константа скорости, что можно записать так:

$$k \sim e^{\frac{S_a}{R}}$$

Но мы также знаем, что константа скорости зависит от энергии активации:

$$k \sim e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Константа скорости зависит от энергии активации и энтропии активации:

$$k \sim e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{S_a}{R}}$$

Введя коэффициент пропорциональности Z , получаем

$$k = Z e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{S_a}{R}}$$

Полученное уравнение называется *основным уравнением химической кинетики*.

Заметим, что коэффициент Z для бимолекулярных реакций — это число столкновений молекул в единице объема за единицу времени (1 см^3 , 1 с). Только очень незначительное число столкновений из-за влияния энергетического и энтропийного факторов приводит к реакции между сталкивающимися частицами.

Интересно заметить, что энтропия активации учитывает не только определенную ориентацию реагирующих частиц, но и продолжительность контакта в момент столкновения. Если время контакта частиц очень мало, частицы не успевают осуществить перераспределение электронных плотностей и, отталкиваясь, расходятся без изменений.

Полученное уравнение объясняет некоторые стороны явления катализа. Катализатор понижает энергию активации и повышает энтропию активации, т. е. повышает вероятность ориентации двух частиц и время их контакта.



1. Подумайте, могут ли быть реакции с отрицательными значениями энергий активации и энтропии активации.
2. Коэффициент Z для бимолекулярных реакций, или число столкновений частиц в объеме 1 см^3 за 1 с , может быть вычислен по формуле

$$Z = 2n^2\sigma^2\sqrt{\frac{\pi RT}{M}},$$

где n — число молекул в единице объема; σ — диаметр молекулы; M — молярная масса; R — газовая постоянная.

Как изменяется число столкновений в ряду однопипных молекул при переходе вниз по подгруппе, например $\text{HF}—\text{HCl}—\text{HBr}—\text{HI}$?

3. Если вы не смогли ответить на предыдущий вопрос, подумайте, как влияют по отдельности молярная масса молекулы HF и ее диаметр на число столкновений между молекулами при переходе вниз по подгруппе.
4. Проверьте расчетами ваши выводы. Подсчитайте молярные массы молекул галогеноводородов и значение $1/\sqrt{M}$. Примите для молекулы фтороводорода значение $1/\sqrt{M}$ за единицу и вычислите относительно этой величины значения $1/\sqrt{M}$ для остальных молекул галогеноводородов. Сформулируйте выводы.

Теперь перейдите к нахождению зависимости влияния диаметра молекулы на число столкновений.

Диаметр молекул (в м) равен:

$$\begin{array}{ll} \text{HF} - 2,6 \cdot 10^{-10}; & \text{HCl} - 3,1 \cdot 10^{-10}; \\ \text{HBr} - 3,3 \cdot 10^{-10}; & \text{HI} - 3,5 \cdot 10^{-10}. \end{array}$$

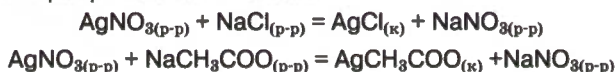
Примите квадрат диаметра молекулы фтороводорода за 1 и вычислите относительные изменения в числе столкновений в ряду галогеноводородов.

Мы провели два однофакторных анализа поставленной задачи и обнаружили по отдельности влияние молярной массы и диаметра молекулы на число столкновений.

Два фактора в изучаемой зависимости могут одновременно изменяться в одну сторону — оба или уменьшаться, или возрасти. Но часто случается, что один фактор изменяется в одну сторону, а другой — в противоположную. С каким случаем мы имеем дело в изучаемой зависимости?

Теперь рассчитайте значение $(1/\sqrt{M}) \cdot \sigma^2$ для всех молекул. Значение для HF примите равным 1 и найдите относительные значения этой величины для остальных галогеноводородов. Сформулируйте выводы.

5. При сливании водных растворов нитрата серебра с одним из растворов — хлорида натрия (или соляной кислоты) и ацетата натрия (или уксусной кислоты) — образуются осадки хлорида серебра и ацетата серебра соответственно:





Концентрации растворов одинаковы. Предскажите, какой из осадков будет образовываться с большей скоростью.

6. Для ответа на предыдущий вопрос напишите уравнения реакций в ионном виде. Строение ацетат-иона изобразите структурной формулой и укажите стрелкой то место, к которому должен подойти ион серебра, чтобы образовалась «молекула» ацетата серебра — зародыш будущего кристалла.

Прodelайте то же самое и для процесса образования кристалла хлорида серебра.

Сравните энтропии активации этих двух процессов и теперь предскажите, какой из процессов будет проходить быстрее.

Как будут изменяться скорости образования галогенидов серебра при переходе вниз по подгруппе галогенов?

§ 22. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ. КАТАЛИЗ

В большинстве случаев химическое уравнение показывает, какие исходные вещества реагируют между собой, какие получают-ся и каково количественное соотношение всех участвующих веществ (при условии, что между исходными веществами другая реакция не проходит). Только химическое уравнение простой элементарной реакции дает информацию о том, как реакция проходит (молекулярность, механизм) и каково точное количественное соотношение между всеми веществами реакции.

Большинство химических уравнений не дает указаний на то, как реакция протекает. Большие стехиометрические коэффициенты реакции свидетельствуют о том, что такие реакции протекают через ряд простых реакций, а само уравнение процесса представляет собой алгебраическую сумму уравнений простых реакций, т. е. различных стадий реакции.

Ниже мы остановимся на двух типах сложных реакций: последовательных и параллельных.

Последовательными реакциями называют реакции вида



где вещество А является исходным веществом, вещество D — продуктом, вещества В и С — промежуточными, играющими одновременно роль и продуктов, и реагентов для соответствующих отдельных стадий:



Очевидно, что суммирование этих трех уравнений простых последовательных реакций дает суммарное уравнение



совершенно не отражающее механизм процесса.

Если одна из стадий обладает значительно меньшей скоростью, чем остальные, то общая скорость реакции образования конечного продукта определяется именно этой стадией, называемой *лимитирующей (ограничивающей) стадией процесса*.

Лимитирующей стадией процесса будет та, у которой более высокая энергия активации.

На рисунке 62 показаны диаграммы реакций, когда лимитирующей стадией является первая (рис. 62, а), $E_{aI} > E_{aII}$, и когда лимитирующей стадией является вторая (рис. 62, б), $E_{aI} < E_{aII}$. Не забывайте, что число стадий и значения их энергий активации в соответствии с законом Гесса не влияют на величину изменения энтальпии при переходе из состояния А в состояние С.

Самое важное — помнить, что общий порядок реакции определяется порядком самой медленной, лимитирующей стадии, обладающей наивысшей энергией активации.

Вы знаете — *катализатор ускоряет химическую реакцию*. Если реакция протекает через ряд последовательных стадий, то *катализатор следует подбирать только для самой медленной стадии*, но не для всей реакции в целом.

К классу последовательных реакций относятся реакции, протекающие через образование *активного комплекса*. Суть теории активного комплекса (или *теории переходного состояния*) состоит в том, что взаимодействующие частицы при столкновении

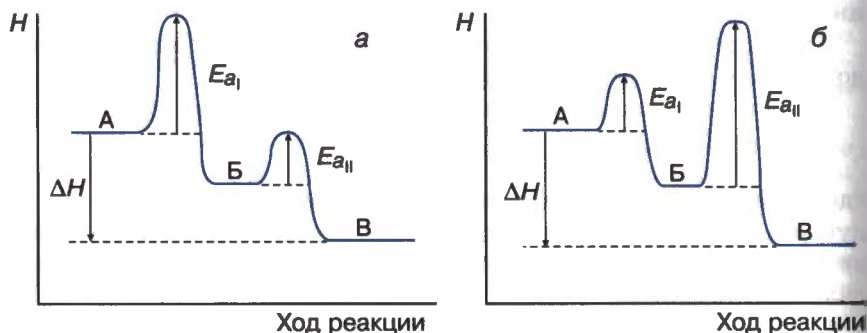


Рис. 62. Энтальпийные диаграммы двух последовательных реакций. Лимитирующие стадии: а — первая, б — вторая

объединяются в комплекс. С этого момента происходит перераспределение электронной плотности, приводящее к неустойчивому состоянию комплекса и его распаду на продукты.

Реакция образования иодоводорода



протекает через стадию образования активного комплекса H_2I_2 (рис. 63).

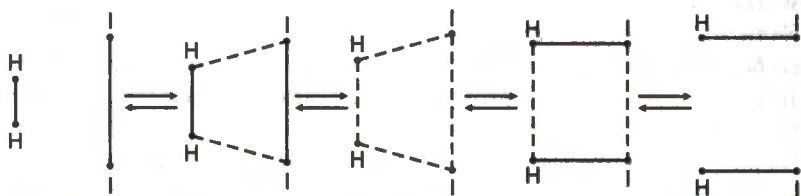


Рис. 63. Модель реакции образования молекулы иодоводорода, протекающей через активный комплекс « H_2I_2 »

Для образования активного комплекса очень важно первоначальное взаимное расположение молекул при столкновении. Очевидно, что при перпендикулярном расположении молекул « $\perp$ » комплекс образоваться не сможет. В теории активного комплекса существует правило, что в обратной реакции повторяются все стадии прямой реакции, но в противоположной последовательности.

Задание. Закрыв учебник, нарисуйте схему процесса распада иодоводорода HI.

Параллельными называются реакции, протекающие одновременно по нескольким различным направлениям из одного общего для всех исходного вещества, но с образованием различных продуктов. В большинстве случаев скорости параллельных реакций различны. Реакцию, обладающую наибольшей скоростью, называют *основной (главной)*, а остальные — *побочными*. Основная реакция в наибольшей степени потребляет исходное вещество и дает наибольшее количество продукта. Основная реакция, являясь наиболее быстрой среди остальных, имеет самую низкую при данных условиях энергию активации.

Общий порядок реакции, в случае когда она представляет ряд параллельных реакций, определяется порядком самой быстрой стадии.

Предположим, в химической системе возможны две параллельные реакции:



характеризующиеся соответственно константами скоростей k_{AB} и k_{AB} , энергиями активации $E_{\text{a AB}}$ и $E_{\text{a AB}}$ и изменениями энтальпии ΔH_{AB} и ΔH_{AB} .

Если при данных условиях термодинамически возможны два (или более) направления реакции, то преобладание того или иного направления определяется соотношением скоростей и энергий активации этих реакций.

На рисунке 64 представлена энтальпийная диаграмма двух параллельных реакций, для которых $E_{\text{a AB}} > E_{\text{a AB}}$ и $\Delta H_{\text{AB}} > \Delta H_{\text{AB}}$, т. е. термодинамически более вероятно образование вещества В. Однако из-за меньшего значения энергии активации образуется вещество В. Если энергия активации $E_{\text{a AB}}$ много ниже $E_{\text{a AB}}$, в качестве продукта реакции получается практически чистое вещество В, хотя оно относительно менее устойчиво, чем вещество В. Если энергии активации $E_{\text{a AB}}$ и $E_{\text{a AB}}$ не слишком отличаются друг от друга, то в начале реакции получается смесь продуктов В и В, количества которых определяются исключительно соотношением энергий активации $E_{\text{a AB}}$ и $E_{\text{a AB}}$.

Однако вещество В, обладая большим запасом энергии, неустойчиво, и можно ожидать его превращения в вещество В, более устойчивое при данных условиях. Если процесс превращения вещества В в В характеризуется высокой энергией активации $E_{\text{a BV}}$, то количество вещества В практически не будет изменяться во времени. Однако, если энергия активации этого превращения $E_{\text{a BV}}$ невысока, постепенно вещество В превратится в вещество В и по прошествии некоторого времени образуется одно термодинамически устойчивое вещество В.

Заметим, что на примере этого процесса был рассмотрен случай двух параллельных реакций — I и II, причем реакция II проходит через две последовательные стадии.

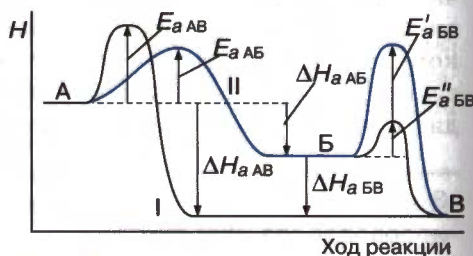


Рис. 64. Энтальпийная диаграмма двух параллельных реакций

Задание. Еще раз внимательно посмотрите на рисунок 64. Вам нужно научиться разбираться в подобного типа чертежах. Они используются не только в математике, но, как вы видите, и в химии, и в самых различных науках — биологии, геологии. Даже в науках гуманитарного направления — истории и др.

В большинстве реальных процессов происходит наложение параллельных и последовательных реакций. Из-за этого в химических процессах получаются смеси различных веществ. Чтобы получить какое-либо одно желаемое (чистое) вещество, нужно проводить процесс, помня о следующих условиях:

1. Данное вещество должно получаться термодинамически возможным (разрешаемым) путем.

2. Следует выбрать такие условия (температура, концентрация и др.), при которых скорость получения этого вещества была бы намного выше скоростей других, нежелательных реакций.

На рисунке 65 представлена энтальпийная диаграмма одновременного прохождения параллельных и последовательных реакций. Переход

$$A = C$$

может совершаться непосредственно по пути I, но его энергия активации велика, и процесс проходит в основном по пути II, который составляется из двух последовательных стадий, каждая из которых имеет не слишком высокие энергии активации.

К указанным выше двум условиям получения желаемого вещества можно прибавить еще два.

3. Следует попытаться ввести в систему вещество, которое бы ускоряло данную реакцию, не воздействуя на другие, нежелательные реакции. Это вещество, как вы знаете, называется *катализатором*.

4. Можно попытаться ввести в систему вещество, которое бы замедляло нежелательные реакции. Это вещество, как вы также знаете, называется *ингибитором*.

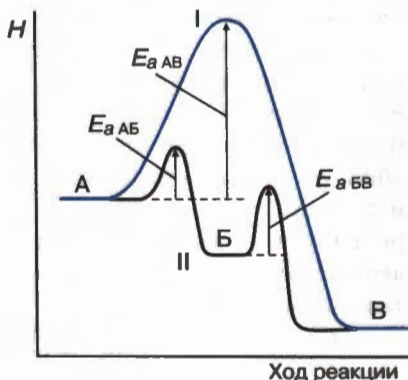
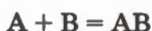


Рис. 65. Два пути реакции: I — одна стадия с высокой энергией активации, II — две стадии с меньшими энергиями активации

Заметим, что подбор ингибиторов бывает часто и с теоретической, и с практической точки зрения намного сложнее, чем катализаторов (раньше ингибиторы называли отрицательными катализаторами).

Наши предыдущие рассуждения о параллельных и последовательных реакциях дают возможность в какой-то мере объяснить действие катализаторов. Введение катализатора в реакционную смесь ускоряет одну из многих возможных реакций. Одно из объяснений каталитического действия состоит в следующем.

Предположим, проходит реакция



Эта реакция имеет высокую энергию активации (рис. 66), поэтому проходит по пути I медленно. При добавлении в реакционную систему катализатора К реакция ускоряется, очевидно, за счет снижения энергии активации. Можно предположить, что катализатор К с одним из реагирующих веществ, например А, образует промежуточное соединение АК. Это соединение АК реагирует с другим исходным веществом В с образованием продуктов реакции и исходного катализатора К:

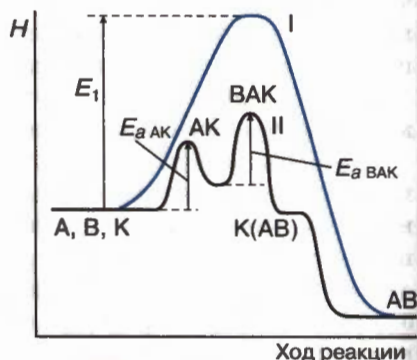
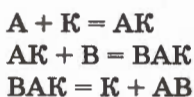


Рис. 66. Энтальпийная диаграмма реакции, проходящей без катализатора (I) и с катализатором (II)

Таким образом, катализатор К, взаимодействуя с исходным веществом А и давая промежуточное соединение АК, изменяет электронную плотность наружных электронных оболочек А и облегчает тем самым реакцию с веществом В. Образующийся переходный комплекс ВАК распадается на исходный катализатор К и обладающую избыточной энергией молекулу (AB)*, которые расположены на том же энергетическом уровне, что и исходные вещества. Далее молекула (AB)*, выделяя энергию, количественно равную изменению энтальпии в процессе $A + B = AB$, переходит в устойчивое состояние АВ.

Следовательно, в данном примере возможны два параллельных пути: I — не каталитический, медленный, проходящий через вы-

сокий энергетический барьер и II — со значительно меньшей энергией активации благодаря воздействию катализатора.

Пути I и II — параллельные, но путь II состоит из трех промежуточных стадий с более низкими энергиями активации. Несмотря на энергетическую равноценность обоих путей (вспомните закон Гесса!), реакция проходит по второму пути, как более быстрому.

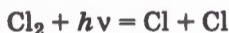
Заметим, что ускоряющее действие катализатора не обязательно должно состоять в понижении энергетического барьера. Катализатор, особенно гетерогенный, когда реакция проходит на его поверхности, может способствовать созданию необходимой для взаимодействия молекул *взаимной ориентации*.

Ряд химических процессов выделяется в особый класс *цепных реакций*. Эти химические реакции проходят через стадию образования активных частиц — чаще всего свободных атомов, неустойчивых молекул или *радикалов*, частиц, имеющих один неспаренный электрон. Активные частицы вступают в реакцию с исходными веществами. В результате образуются продукты и новые активные частицы. Такая последовательность реакции, в которой реагентами процесса служат продукты предыдущего процесса, называется *цепной реакцией* (рис. 67).

Типичным примером цепной реакции может служить взрывоподобный процесс взаимодействия хлора с водородом. При освещении смеси водорода и хлора в течение ничтожно малого времени процесс проходит с исключительно высокой скоростью — взрывоподобно.

Эта цепная реакция начинается с распада одной из реагирующих молекул на атомы. Подумайте, какая молекула — водорода или хлора — может распасться на атомы при освещении.

Энергия связи молекулы водорода равна 436 кДж/моль, а хлора — 243 кДж/моль. Конечно, под действием света происходит распад молекулы хлора, а не водорода:



Эта стадия называется *зарождением цепи*.

За этой стадией следуют непрерывно повторяющиеся реакции с участием не только атомов хлора, но и атомов водорода:

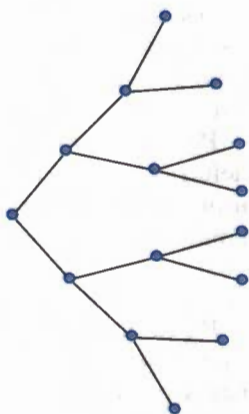
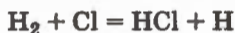


Рис. 67. Схема цепной реакции



Эти стадии проходят уже без воздействия света. Они называются *продолжением цепи*.

Кроме этих реакций в системе проходят реакции активных частиц (маловероятные реакции. Почему?)

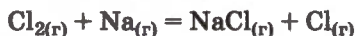


а также реакции активных частиц с молекулами примесей (они играют роль ингибиторов) или со стенками сосуда. Эти процессы приводят к *обрыву цепи*.

Несмотря на постоянно идущий процесс обрыва цепи, число последовательно протекающих реакций (длина цепи) может достигать 10 000—100 000.

Большая скорость цепных реакций объясняется высокой реакционной способностью активных частиц, вызывающих развитие цепной реакции. Эти частицы имеют одиночные неспаренные электроны (или не полностью насыщенные химические связи).

Реакция зарождения цепи может произойти не только под действием квантов света. Так, введение в смесь водорода и хлора ничтожного количества паров натрия или калия приводит к зарождению цепи и взрыву смеси газов:

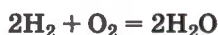


В реакционной системе реакции прямого взаимодействия молекул H_2 и Cl_2 практически не протекают из-за очень высокой энергии активации. Не обнаружены реакции соединения атомов водорода и хлора:



Это объясняется как низкими концентрациями атомов H и Cl , так и тем, что энергия возникающей молекулы HCl очень велика и молекула сразу же распадается на атомы. По этой же причине реакции обрыва цепи очень редко проходят при соударении атомов, а в основном на стенках сосуда или других частицах. Именно поэтому скорости цепных реакций сильно зависят от размера, формы и материала сосуда, давления и присутствия других газообразных веществ.

Нет никаких экспериментальных данных, подтверждающих возможность образования молекулы воды из молекул H_2 и O_2 , как обычно записывают уравнением:



В этом процессе вероятность одновременной встречи трех частиц очень мала и также очень мала вероятность такого расположения молекул в пространстве, которое привело бы к химическому взаимодействию. Образование воды из простых веществ проходит по цепному механизму.

Энергия связи в молекулах водорода и кислорода соответственно равна 432,0 кДж/моль и 493,6 кДж/моль. Поэтому можно ожидать, что диссоциация молекулы водорода, а не кислорода дает свободные атомы, которые вызывают развитие цепного процесса:



Далее атом водорода взаимодействует с молекулой кислорода с образованием неустойчивой молекулы OH и атомов кислорода:



Атомы кислорода реагируют с молекулами водорода с образованием опять же молекулы OH и атомов водорода:



Реакция, по которой происходит образование молекул воды, — это реакция между молекулами OH и молекулами водорода:



И в этом процессе образуется атом водорода, включающийся в цепной процесс.

Кинетическим закономерностям газовых цепных реакций подчиняются многие взрывные процессы, в частности один из важнейших процессов — деление атомных ядер под действием нейтронов. Нейтроны освобождаются при делении нестабильных ядер урана-235, урана-233, плутония-239. Это объясняется тем, что в ядрах атомов тяжелых элементов отношение числа нейтронов к числу протонов больше, чем в ядрах атомов элементов средней массы, образующихся при делении.

Каждый из нейтронов, выделившихся при делении ядра, при достаточно высокой плотности вещества может вызвать деление еще одного ядра с одновременным образованием в среднем более чем одного нейтрона. В результате число делений и число нейтронов будет лавинообразно возрастать (принцип атомной бомбы). Если этот процесс тормозить, уменьшая концентрацию делящихся атомных ядер в смеси, или вводить другие вещества, поглощающие нейтроны, то можно регулировать скорость процесса. Этот прием используется в атомных энергетических установках.

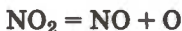
Для жизни на Земле огромное значение имеет озон. Проблема озона решается всей системой современных знаний из области химической кинетики и требует многостороннего рассмотрения и исследования.

Проблема озона разделяется на две противоположного характера в зависимости от того, где находится озон — у поверхности Земли или в верхних слоях атмосферы.

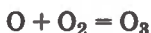
Измерение содержания озона в воздухе началось с середины позапрошлого века, после того как был предложен простой химический метод определения концентрации озона в воздухе: на бумагу наносится раствор иодида калия и крахмала, озон окисляет иодид-ион, выделяется иод, образующий с крахмалом темно-синее соединение. Если привести весь озон атмосферы к нормальным условиям, то толщина слоя озона составит в среднем 3 мм (на экваторе 2 мм и 3—4 мм в полярных областях).

В приземном воздухе озон играет отрицательную роль: он сильный яд, превосходящий по токсичности синильную кислоту, он обладает мутагенными и канцерогенными свойствами, он действует на кровь подобно ионизирующей радиации. Озон — сильнейший окислитель, он реагирует с органическими веществами живой природы, действует на легкие человека, на его кожу, раздражает глаза. Содержание озона у поверхности Земли непрерывно повышается, поэтому человечеству следует принимать все возможные меры для предотвращения его образования в воздухе, которым мы дышим.

Образование озона в воздухе городов связано с оксидом азота NO, который образуется в цилиндрах автомобильных двигателей при непосредственном взаимодействии азота и кислорода. Выброшенный в атмосферу NO реагирует с кислородом воздуха с образованием диоксида NO₂. Под действием ультрафиолетовых лучей Солнца диоксид диссоциирует с образованием исходного оксида азота и атомного кислорода:



Атомный кислород реагирует с молекулярным кислородом, и образуется озон:



Оксиды азота попадают в атмосферу не только из автомобильных моторов. Огромные их количества образуются в результате различных окислительно-восстановительных реакций с участием азотных удобрений (нитраты, мочевины или карбамиды (NH₂)₂CO).

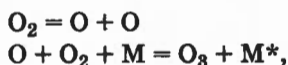
жидкий аммиак или его водный раствор), внесенных в почву в избытке, в неположенные сроки или в не соответствующие каждому удобрению почвы. Здесь же возникает не менее важная для человека новая проблема — образование нитритов и нитратов в овощах и фруктах. Азотные удобрения ускоряют рост растений и увеличивают урожай, но при их избытке съедобные растения становятся ядовитыми.

Общая масса озона в атмосфере оценивается в $3,29 \cdot 10^9$ т. Если привести весь озон атмосферы к нормальным условиям, то толщина слоя озона составит в среднем 3 мм (на экваторе 2 мм и 3—4 мм в полярных областях). На высотах от 10 до 50 км в стратосфере обнаружено повышенное содержание озона с максимумом концентрации озона на высотах 20—35 км, названных озоновым слоем, экраном или щитом Земли.

Области стратосферы, в которых содержание озона резко понижено, называют озоновыми дырами. Впервые озоновую дыру диаметром около 1000 км обнаружили над Антарктидой, затем над Арктикой и позже над многими другими местами Земли. Возможно, что озоновые дыры были всегда, просто их из-за отсутствия необходимых приборов не могли определить.

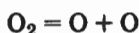
Роль озона в верхних слоях атмосферы имеет огромное значение для природы Земли. В стратосфере (10—15 км над поверхностью Земли) озон совершенно необходим для жизни, так как поглощает жесткую часть ультрафиолетового излучения Солнца, наиболее опасную для живых организмов и растений. У человека лучи этой области солнечного спектра вызывают рак кожи, приводят к заболеванию глаз и другим болезням.

Озон образуется в стратосфере при диссоциации молекул кислорода и дальнейшей реакции атомного кислорода с молекулами кислорода:



где М — молекулы N_2 , O_2 ; M^* — эти же молекулы в возбужденном состоянии.

В стратосфере озон образуется благодаря двум последовательным реакциям: диссоциации молекулярного кислорода под действием ультрафиолетового излучения ($\lambda < 240$ нм):



и реакции молекулярного и атомного кислорода с участием тяжелой молекулы М:



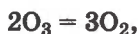
где M — молекулы N_2 , O_2 или др.; M^* — эти же молекулы в возбужденном состоянии.

Образование озона зависит от интенсивности солнечного света, и содержание озона подвергается четко выраженным колебаниям: день — ночь, времена года и др.

Жизнь появилась на Земле после накопления такого количества кислорода, которое было достаточно для образования озонового слоя, защитившего поверхность Земли от губительного ультрафиолетового излучения Солнца: чем короче длина волны, тем большей энергией обладают кванты света и тем более сильное воздействие оказывают они на различные процессы и объекты.

Защита жизни от ультрафиолетового излучения — главная, но не единственная роль озонового слоя. Озон способен поглощать инфракрасное (тепловое) солнечное излучение, что разогревает стратосферу. Поглощение озоном инфракрасного излучения важно для нашей природы также и потому, что при этом происходит улавливание теплоты, излучаемой поверхностью Земли в космическое пространство. При изменении толщины озонового слоя наступит изменение энергетических потоков и климата. Через озоновую дыру проникает солнечное излучение, и тропосфера разогревается. Давление теплого воздуха понижается, что может приводить к зарождению циклонов.

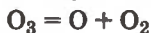
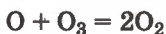
Термодинамически озон — неустойчивое соединение, и он уходит из верхних слоев (и нижних) многочисленными реакциями, но никогда не по реакции



отражающей лишь количественные соотношения компонентов.

Благодаря равенству скоростей распада и синтеза азота его количество в атмосфере до последнего времени сохранялось примерно постоянным. Однако сейчас оно стало резко снижаться (на 0,5% в год для средних широт и на 2,5% в Антарктиде).

Озон распадается от ультрафиолетового излучения ($\lambda < 900$ нм) по реакции с участием атомов кислорода:

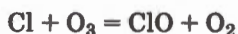


Но этот механизм объясняет уход из атмосферы всего одной пятой содержания озона. Поэтому было предложено несколько других механизмов.

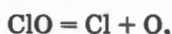
В 1974 г. был открыт хлорный механизм разложения озона, который до недавнего времени считали главным. Согласно ему, озон разрушают атомы хлора, которые образуются под действием ультрафиолетового излучения Солнца на галогеноуглеводороды (фреоны). Например:



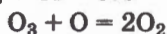
Образовавшийся атом хлора реагирует с молекулой озона, и образуется оксид хлора:



Оксид хлора под действием ультрафиолетового излучения Солнца легко диссоциирует на атомы хлора и кислорода:



которые уничтожают новые порции озона и дают новые порции веществ, повторяющих цикл уничтожения озона:

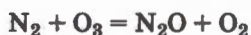


Одна молекула оксида хлора, играя роль катализатора, способна разрушить 10 000—100 000 молекул озона.

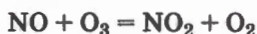
Фреоны типа CCl_2F_2 попадают в атмосферу из аэрозольных баллончиков с дезодорантами, духами, красками и т. п., из выброшенных компрессионных холодильников. Некоторые фторхлоруглероды используются для приготовления заменителей крови. Фреоны очень устойчивы к окислению в нижних слоях атмосферы.

В последнее время хлорный механизм распада озона вызывает сомнения у ученых. Фреоны производятся в основном в средних широтах Северного полушария, но самые мощные озоновые дыры обнаружены над Антарктидой. Фреоны тяжелее воздуха, и их проникновение в верхние слои атмосферы затруднено.

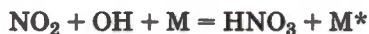
Описан азотный механизм разложения озона. Озон может реагировать с азотом даже при довольно низких температурах:



Оксиды азота (автомобили, реактивные самолеты, ракеты для запуска спутников, азотные удобрения) разрушают озон с образованием кислорода и диоксида азота:



Диоксид азота реагирует с молекулами гидроксила при участии тяжелых молекул M:



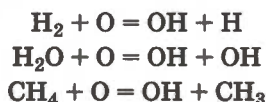
Образовавшаяся азотная кислота попадает с осадками в почву, откуда после многочисленных реакций в атмосферу выделяются оксиды азота (они играют роль катализатора распада озона).

Другой механизм образования озоновых дыр назван водородным. Суммарное уравнение реакции разрушения озона:

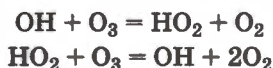


не описывает действительного прохождения процесса.

Молекулы водорода, воды и метана реагируют с атомами кислорода с образованием молекул гидроксила OH:



Далее возможны две реакции с озоном:



Наиболее сильные озоновые аномалии располагаются над местами выхода водорода в атмосферу. Водород может образоваться в реакции железа с водой при температурах несколько тысяч градусов, а также при взаимодействии воды с силикатами железа и углеродом.

Метан также относится к разрушителям озонового слоя. Поток природного метана в атмосферу (нефтедобыча, рисовые поля, жвачные животные, термиты) на три-четыре порядка превосходит поток фреонов. Пребывание молекулы метана в атмосфере оценивается продолжительностью 1—5 лет.

Даже кимберлитовые трубки, из которых добывают алмазы, могут быть источниками водорода и метана. Одна из кимберлитовых трубок в Якутии выбрасывала в сутки до 100 тысяч кубических метров водородно-метановой смеси.

Озон активно распадается во многих гетерогенных реакциях на частицах углерода (уголь), на металлах *d*-элементов (марганец, кобальт, железо, медь и др.) и их оксидах (катализаторы). Вулканы выбрасывают огромное количество пыли различного состава, соединения серы, азота, и даже хлора и фтора. Метилхлорид CH_3Cl , фтортрихлорметан, дифтордихлорметан и другие галогенуглеводороды обнаружены в вулканических газах. Лесные пожары также являются источником метилхлорида. Было отмечено

значительное снижение общего содержания озона в зоне вулканической деятельности. Во время сильных бурь в пустынях в воздух поднимается огромное количество пыли и песка, что также способствует снижению концентрации озона.

В верхних слоях атмосферы протекает реакция между водородом и оксидом углерода:



В реакции выделяется вода, которая участвует в реакциях образования озона, но одновременно создается сильный разрушитель озона — свободный углерод.

Магнитные поля Земли влияют на содержание атмосферного озона. Магнитное поле Земли затягивает из космоса заряженные космические частицы к полюсам и в места магнитных аномалий, где в стратосфере они принимают участие в диссоциации молекулярного кислорода с последующим образованием озона.

Кислород парамагнитен, т. е. втягивается в магнитное поле благодаря двум непарным электронам в его молекуле. На полюсах и в районах магнитных аномалий концентрация молекулярного кислорода повышена и повышено примерно на 30% содержание озона.

Мы столь подробно остановились на химии озона в связи с тем, что это серьезнейшая современная проблема, и чтобы показать огромную важность для химии наших и будущих дней изучения простейших (элементарных) реакций, протекающих так, как записано уравнение. Вы увидели, что практически все реакции в верхних слоях атмосферы бимолекулярны и второго порядка. Две наиболее важные задачи современной и будущей химии и химической кинетики — изучение механизмов простейших реакций и сложнейших реакций биохимии.

Задание. Предложите способы уменьшения выбросов в атмосферу оксидов азота. Почему из всех галогенов только хлор представляет наибольшую опасность для озона? Какими веществами можно заменить фреоны в холодильниках и аэрозольных баллончиках? Перечислите молекулы-катализаторы, разрушающие озон.

Задание. Опишите в общих чертах, как может сказаться разрушение озонового слоя на климате Земли. Какая связь может быть между содержанием озона в атмосфере и парниковым эффектом?



1. Совершенно сухой СО не горит в совершенно сухом кислороде. При добавлении в реакционную смесь даже ничтожного количества паров воды реакция проходит мгновенно. Объясните причину. Напишите уравнения всех проходящих реакций.

2. В последовательной реакции:



энергия активации реакции $A \rightleftharpoons B$ больше энергии активации реакции $B \rightleftharpoons C$. Укажите лимитирующую стадию. Какая реакция будет определять порядок реакции в целом?

3. В параллельной реакции:



энергия активации реакции $A \rightleftharpoons B$ выше энергии активации реакции $A \rightleftharpoons C$. Какого вещества будет получаться больше по истечении некоторого времени? Какая реакция будет определять порядок реакции в целом?

4. Почему серную кислоту не получают прямым взаимодействием простых веществ:



Почему для получения серной кислоты нужно:

1. Получить сернистый газ, например, сжиганием серы:



2. Дополнительно окислить SO_2 в SO_3 на катализаторе:



3. Перевести SO_3 в H_2SO_4 взаимодействием с водой:



Как называются эти реакции?

Рассчитайте термодинамические характеристики всех реакций и сформулируйте выводы. Нарисуйте энергетические диаграммы (ΔH , ΔG) реакций. Докажите соблюдение закона Гесса.

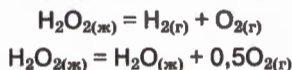
Известно:

	$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	S , Дж/К·моль
$H_{2(r)}$	0	130,5
$O_{2(r)}$	0	205,0
$S_{(r)}$	272,9	167,7
$H_2SO_{4(r)}$	-743,9	300,8
$SO_{2(r)}$	-296,9	248,0
$SO_{3(r)}$	-395,8	256,7

Примечание. а) Все расчеты мы условно проводили для газового состояния всех веществ; б) в газовом состоянии сера

состоит из молекул S_8 , S_6 , S_4 , S_2 и S . Для простоты расчетов примем, что в газе содержится только атомная сера.

5. Распад пероксида водорода можно представить двумя уравнениями

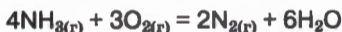


Как называются подобные реакции? Какая из них проходит в водном растворе? Термодинамические характеристики веществ:

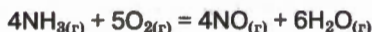
	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})}$	-187,8	109,4
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	130,5
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205,0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	70,1

Нарисуйте энергетические (ΔH , ΔG) диаграммы реакций, сформулируйте выводы. Докажите соблюдение закона Гесса. Как можно ускорить и замедлить процесс распада пероксида водорода? Опишите, как можно поставить эксперимент по определению порядка реакции.

6. Аммиак горит в кислороде с образованием азота:



Но аммиак в присутствии платины реагирует с кислородом с образованием оксида азота (II):

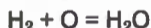


Какая реакция термодинамически более предпочтительна? Как объяснить, почему на платине реакция проходит по другому уравнению? Как называются подобные реакции? Нарисуйте две энергетические (ΔH , ΔG) диаграммы реакции. Термодинамические характеристики веществ (298 К):

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{NH}_{3(\text{г})}$	-46,2	192,6
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205,0
$\text{N}_{2(\text{г})}$	0	191,4
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,7	188,7
$\text{NO}_{(\text{г})}$	90,2	210,6

7. Энергия связи молекулы I_2 много меньше, чем молекулы Cl_2 . Почему реакция иода и водорода не цепная, как это имеет место в случае с хлором? Почему хлор в реакции с водородом не образует активный комплекс « H_2Cl_2 »? Все объяснения очень простые — внимательно прочитайте текст и немного подумайте.

8. Почему в процессе образования воды из простых веществ не обнаружена реакция:



Лабораторная работа № 4

Опыт 1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ можно изучить на примере разложения тиосульфата натрия (гипосульфита) в кислотной среде. В общем виде уравнение реакции записывается так:



Требуется найти зависимость скорости реакции от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 . Скорость химической реакции экспериментально определяется по времени помутнения раствора из-за образования частиц серы.

Самое трудное в этом эксперименте — добиться того, чтобы отмечать время образования в разных опытах одной и той же степени помутнения. Для этого можно воспользоваться следующим приемом. На наружную стенку пробирки нанесите масляной черной или синей краской вертикальную полоску. При проведении опытов вы смотрите на полоску через раствор реагентов и отмечаете время, когда сквозь мутный раствор разглядеть полоску оказывается уже невозможно.

Вместо пробирок можно взять маленькие стаканчики, колбочки и даже аптечные пузырьки, но ниже мы будем обсуждать эксперимент, предполагая, что работаем с пробирками.

Для эксперимента желательно подобрать две пробирки таких размеров, чтобы пробирка меньшего диаметра входила верхней частью в горло второй пробирки большего диаметра. Это делается для того, чтобы приливать к раствору в большой пробирке раствор из маленькой, вставляя маленькую в большую, и одновременно перемешивать растворы. Полоска наносится на стенку большой пробирки.

Заранее приготовьте по 50 мл 0,2М растворов тиосульфата натрия (кристаллический тиосульфат натрия содержит 5 моль воды на 1 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, его формула $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и серной кислоты.

При помощи пипетки (или маленького цилиндрика) налейте в пробирку с полоской 4 мл приготовленного раствора тиосульфата натрия, а в другую, меньшую пробирку столько же приготовленного раствора серной кислоты. Поставьте пробирки в штатив для пробирок и выдержите их 2—3 мин при комнатной температуре. Затем меньшую пробирку с раствором серной кислоты переверните у самого горла большой пробирки с раствором тиосульфата натрия и введите горло меньшей пробирки почти до дна большой. Таким способом осуществите быстрое перемешивание растворов. Еще два раза приподнимите и опустите меньшую пробирку и выньте ее. Начните отсчет времени или по секундомеру, или по своим часам, или же просто считая числа по порядку. Смотрите сквозь раствор на полоску и, когда она уже не будет



просматриваться через муть образовавшейся серы, отметьте время окончания опыта. Тщательно промойте большую пробирку.

Далее повторите опыт с постоянной концентрацией серной кислоты и изменяющейся концентрацией раствора тиосульфата натрия. Уменьшите концентрацию тиосульфата натрия в 2 раза. Для этого в большую пробирку налейте пипеткой 2 мл раствора тиосульфата натрия и 2 мл дистиллированной воды. Определите время прохождения реакции. Тщательно промойте большую пробирку.

Снова повторите опыт, но с концентрацией тиосульфата натрия в 3 раза меньше начальной (берется $\approx 1,33$ мл раствора тиосульфата и $\approx 2,67$ мл воды).

Желательно провести также опыты с концентрацией тиосульфата в 4 и 5 раз меньше начальной.

Составьте таблицу с исходными и полученными данными.

Постройте график зависимости времени реакции от концентрации тиосульфата. Сформулируйте выводы о зависимости скорости от концентрации.

Для тех, кто интересуется химией: рассчитайте относительные скорости реакции при различных концентрациях. Для этого вычислите обратное время прохождения реакции и примите его равным скорости. Самое низкое (или высокое) значение скорости примите равным 1 и относительно его вычислите относительные скорости реакции. Составьте продолжение предыдущей таблицы. Постройте график «скорость — время». Сформулируйте выводы. Как влияет изменение концентрации тиосульфата натрия в 2 раза? Попытайтесь рассчитать порядок реакции по тиосульфату натрия. Определив порядок реакции, рассчитайте скорость и время прохождения реакции при некоторой концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Повторите эксперимент, сохраняя концентрацию тиосульфата натрия постоянной и изменяя концентрацию серной кислоты. Эта часть эксперимента и обработка результатов осуществляются точно так же.

На основании найденных порядков реакции по тиосульфату натрия, a , и серной кислоты, b , напишите кинетическое уравнение реакции

$$v = k c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^a c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^b$$

Предскажите, как изменится скорость реакции при разбавлении раствора в 2 раза, и проверьте предсказание самостоятельно поставленным опытом.

Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры изучается точно так же. Отличие состоит лишь в том, что при некоторых постоянных концентрациях вещества реагировали бы при различных температурах. Если нет специального прибора для поддержания постоянной



температуры, называемого термостатом, можно воспользоваться сосудом, в который налита вода с известной температурой.

Возьмите стеклянный сосуд с высокими стенками (так называемый кристаллизатор) или любой другой, в который можно было бы поставить пробирки с растворами. В этот сосуд налейте воду комнатной температуры. Придумайте способ сделать так, чтобы пробирки с растворами не падали и не переворачивались, когда их погружают в воду. Будем считать, что температура воды сохраняется в течение опыта постоянной, т. е. сосуд с водой будет играть роль термостата. В воду следует поместить термометр; можно воспользоваться даже обычным термометром для измерения температуры воздуха.

Налейте в те же самые пробирки по 4 мл 0,1М растворов тиосульфата натрия и серной кислоты. (Вспомните, как приготовить эти растворы.) Поместите пробирки в воду термостата и через 3—4 мин измерьте и запишите температуру воды. Будем считать, что растворы в пробирках имеют температуру термостата.

Быстро вылейте содержимое малой пробирки в пробирку с полоской, перемешайте растворы и начните отсчет времени. Отметьте время «исчезновения» полоски. Промойте пробирки, наполните их растворами тех же концентраций и поместите в сосуд с водой. Заранее нагрейте в колбе (или даже в чайнике) воду почти до кипения и начинайте медленно и осторожно, при энергичном перемешивании приливать ее в сосуд с водой, постоянно следя за повышением температуры воды. Постарайтесь добавлением горячей воды добиться, чтобы температура воды в сосуде повысилась на 10 °С. Если она стала выше, чем требуется, добавьте холодной воды.

Когда желаемая температура будет достигнута, выдержите в ней пробирки с растворами еще 3—4 мин. После чего растворы слейте, перемешайте и найдите время «исчезновения» полоски.

Во сколько раз быстрее прошла реакция при повышении температуры на 10 °С? Попадает ли это число в интервал значений изменения скорости реакции в соответствии с правилом Вант-Гоффа?

Этот эксперимент те, кто интересуется химией, могут продолжить. Повысьте температуру растворов тем же способом еще на 10 °С и проверьте, соблюдается ли правило Вант-Гоффа.

В двух предыдущих опытах предлагалось повысить температуру сначала на 10 °С и потом еще раз на 10 °С. Это позволяло сразу же определить температурный коэффициент скорости реакции. Проведите опыты так, чтобы температура повышалась не на 10 °С, а на любое число градусов, которое вы получите при приливании горячей воды, например на 6,5 °С или на 9 °С и т. п. Проведите опыты при комнатной температуре и при 4—5 температурах более высоких. Составьте таблицу. Постройте графики зависимости «время реакции — темпе-



ратура» и «скорость реакции — температура». Рассчитайте температурный коэффициент скорости и энергию активации. Предскажите время прохождения реакции при какой-либо температуре, промежуточной между температурами двух опытов, и проверьте правильность предсказания дополнительным опытом.

Примечание. Если окажется, что при повышении температуры реакция проходит слишком быстро, работайте с более разбавленными растворами.

Опыт 3. Влияние катализатора на скорость реакции можно изучить тем же способом. В качестве катализатора используйте 1М раствор сульфата меди. Сначала определите время прохождения реакции («исчезновение» полоски) при концентрациях веществ, при которых реакция проходит не слишком быстро (например, 0,1М растворы тиосульфата натрия и серной кислоты). Затем проведите тот же опыт (при постоянной комнатной температуре), добавив в раствор серной кислоты 1 каплю раствора сульфата меди. Повторите опыты с 2, 3, 4 или 5 каплями раствора сульфата меди. Составьте таблицу исходных данных и результатов.

Как зависит скорость реакции от количества введенного в систему сульфата меди? Какой ион катализирует процесс? Постройте график зависимостей «время реакции — число капель раствора катализатора» и «скорость реакции — число капель раствора катализатора». Можно ли выразить по полученным результатам порядок реакции по сульфату меди?

Примечание. Реакция, конечно, не протекает так, как она была записана уравнением. Ведь реагируют не «молекулы» $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 ! При добавлении в раствор тиосульфата образуется слабая тиосерная кислота



Эта кислота неустойчива, и фактически мы измеряем скорость ее распада:



Эта скорость зависит от концентрации $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворе, которая зависит от концентраций ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и H^+ . Это мы и изучали, изменяя концентрации реагентов.

Опыт 4. В этом опыте вы можете получить данные по зависимости скорости реакции цинка (алюминия или железа) с кислотами в зависимости от концентрации ионов водорода. Приготовьте 1М растворы соляной и уксусной кислот и два желательно одинаковых кусочка цинка. Налейте в две пробирки по отдельности по 5 мл растворов соляной и уксусной кислот и положите в них по кусочку цинка.



Наблюдайте за скоростью выделения пузырьков водорода. Почему в одном из растворов водород образуется значительно медленнее? Постарайтесь ответить на вопрос, не продолжая чтение текста.

Хлороводородная кислота, раствор которой называют соляной, — сильная кислота, почти полностью находящаяся в водном растворе в состоянии диссоциации на ионы:



Уксусная кислота относится к слабым электролитам. Из-за того, что эта кислота слабая, только часть молекул CH_3COOH распадается на ионы:



и в растворе уксусной кислоты концентрация ионов водорода во много раз ниже, чем в растворе соляной кислоты. Поэтому-то в растворе уксусной кислоты цинк растворяется значительно медленнее.

Уравнения реакций веществ с кислотами в зависимости от их силы записывают по-разному.

Для раствора хлороводородной кислоты:



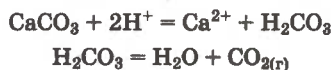
Для раствора уксусной кислоты:



Обратите внимание, формула слабой кислоты, как и любого другого слабого электролита (и неэлектролита), записывается в виде формулы молекулы.

Опыт 5. В этом эксперименте вы можете сравнить *скорости растворения цинка* (алюминия или железа) *в различных кислотах*: уксусной, серной и соляной. Приготовьте растворы одинаковых концентраций (1М) этих кислот. В три пробирки налейте по 5 мл по отдельности каждой кислоты и опустите в них по одинаковому кусочку металла. Наблюдайте за выделением водорода и расположите кислоты в зависимости от скорости выделения водорода. В растворе какой кислоты и почему скорость выделения водорода самая высокая? Напишите уравнения всех наблюдавшихся реакций.

Опыт 6. Этот опыт очень прост — он ставится как и предыдущий, но вместо металла следует взять одинаковые *кусочки мела* или *мрамора*. При действии кислоты на карбонат кальция образуется неустойчивая угольная кислота, распадающаяся на углекислый газ и воду:





По скорости выделения пузырьков углекислого газа можно судить о скорости реакции. В какой кислоте реакция с карбонатом кальция проходит крайне медленно? Почему?

Опыт 7. Попытайтесь *поджечь кусочек сахара* спичкой или пламенем газовой горелки. Наверное, вам это не удастся сделать. Насыпьте на поджигаемую поверхность щепотку пепла от сигареты и снова подожгите сахар. Он должен загореться. Это объясняется тем, что в пепле содержится некоторое вещество, катализирующее реакцию расплавленного сахара с кислородом.

Подумайте, из каких веществ состоит пепел табака сигареты. Испытайте эти вещества на их каталитическую активность в реакции горения сахара.

Напишите уравнение реакции (сахар в основном состоит из сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$).

Не кажется ли вам, что этот процесс может служить одним из многих доказательств огромной вредности курения для организма?

Опыт 8. Пероксид водорода неустойчив и самопроизвольно распадается:



Распад катализируется многими веществами, например порошком диоксида марганца, раствором перманганата калия, раствором дихромата калия и др. Для испытаний следует воспользоваться 3%-м раствором пероксида водорода. Налейте в несколько пробирок по 5 мл раствора пероксида водорода. В одну пробирку ничего не добавляйте, а в остальные внесите крупинку MnO_2 , по несколько капель растворов $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$. Испытайте другие вещества в качестве катализаторов разложения пероксида водорода.

Опыт 9. Количественно кинетику каталитического разложения пероксида водорода можно изучить, собрав прибор, изображенный на рисунке 68. На горло маленькой колбы 1, с боковым отростком 2, наденьте кусок широкой резиновой трубки 3, длиной 8—10 см. В другой конец этой трубки вставляется пробирка 4. Эта пробирка должна иметь возможность находиться в двух положениях — опущенном вниз дном I и поднятом вверх дном II. В кристаллизатор (или другой подходящий сосуд) 5 наливается вода и опускается газоотводная трубка 6, на конец которой опускается горлом вниз заполненный водой цилиндр 7 на 100—250 мл. Колба и цилиндр закрепляются в лапках штатива.

В колбу налейте 3 мл 3%-го раствора H_2O_2 и добавьте 30 мл воды. В пробирку (сухую!) положите 0,1—0,2 г диоксида марганца MnO_2 и соедините пробирку с резиновой трубкой так, чтобы дно пробирки с катализатором было опущено вниз. Убедитесь, что в цилиндре нет пу-

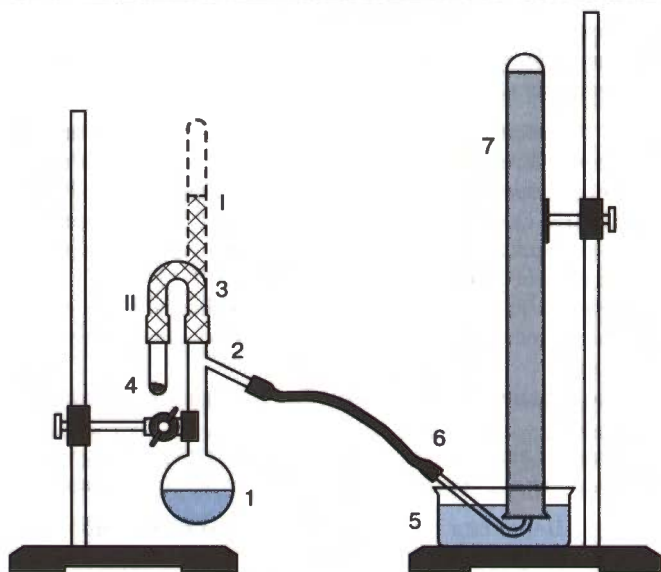


Рис. 68. Прибор для изучения скорости разложения пероксида водорода

зырьков воздуха. Переведите пробирку в перевернутое состояние, чтобы катализатор высыпался в раствор пероксида водорода. Одновременно начинайте отсчет времени (включите секундомер). Каждые 30 с записывайте объем выделившегося водорода. Опыт продолжайте, пока кислород не перестанет выделяться. В этот момент колбу можно нагреть, подставив под нее стакан с горячей водой. После охлаждения колбы до комнатной температуры запишите объем выделившегося кислорода — эти данные вам понадобятся, если захотите рассчитать концентрацию исходного раствора пероксида водорода.

Составьте таблицу с результатами измерений. Постройте график «объем выделившегося кислорода — время». По графику определите период полураспада пероксида водорода в условиях опыта и рассчитайте константу скорости реакции.

Укажите на главный недостаток этого прибора, который может внести наибольшую погрешность в вычисления.

По общему объему выделившегося кислорода определите концентрацию исходного раствора пероксида водорода и сравните ее с предполагавшейся при приготовлении раствора (≈ 3 или 30%). При вычислении объема кислорода при нормальных условиях используйте данные по температуре в комнате и атмосферному давлению. Желательно, чтобы вы учли давление паров воды, которое при 15°C равно 1701 Па,



при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ — 2333 Па и при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ — 3160 Па . Как найти давление пара при другой температуре, т. е. как осуществить интерполяцию или экстраполяцию?

Опыт 10. Изучите действие других веществ как катализаторов: MnO , CuO , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO , PbO_2 , PbO , Cr_2O_3 и т. д., а также $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , CrCl_3 (кристаллы или растворы солей).

Опыт 11. На рисунке 69 показана усовершенствованная модификация прибора. Опишите работу этого прибора, укажите отличия этого прибора от прибора, изображенного на рисунке 68. Почему прибор изображен дважды — в начале опыта и в конце опыта? Если вы поняли идею, соберите такой прибор. Если вы не найдете необходимых деталей, придумайте, как их заменить. Повторите эксперименты 9 и 10 с этим прибором.

Определите периоды полураспада пероксида водорода на различных катализаторах и сравните константы скорости реакций.

Сформулируйте выводы.

Опыт 12. Этот эксперимент рассчитан на самых самостоятельных учащихся, интересующихся химией, а также физикой и биологией. Возьмите маленькую консервную банку с высокими стенками. В центре дна изнутри пробейте гвоздем маленькую дырочку (диаметром не больше $0,5\text{ мм}$). Укрепите банку в штативе над стаканом или кристаллизатором. Вместо банки можно взять бюретку или большую пипетку с узким носиком. Влейте в банку точно отмеренное количество воды ($50\text{—}250\text{ мл}$). Включите секундомер и определите время вытекания жидкости. Теперь повысьте температуру на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и снова определите время вытекания того же количества воды. Не заглядывая ниже, подумайте, зачем было предложено провести этот опыт. Какие сведения можно получить, зная скорость вытекания жидкости при двух температурах?

Вы получили сведения о зависимости вязкости от температуры. Прочитайте в энциклопедии или в учебнике физики о вязкости. От каких факторов зависит скорость вязкого течения?

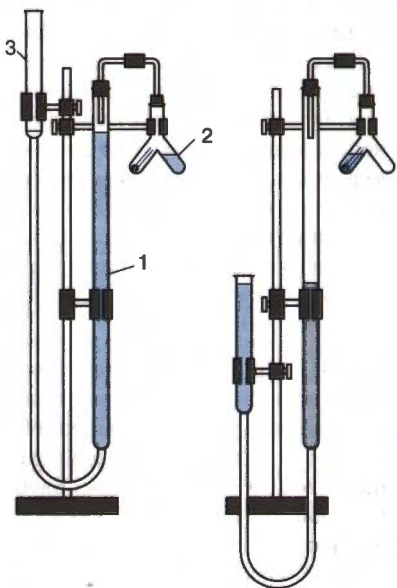


Рис. 69. Более совершенный прибор для изучения скорости разложения пероксида водорода



Рассчитайте энергию активации вязкого течения воды. Сравнение вязкостей жидкостей и энергий активации вязкого течения жидкостей дает возможность судить о силе межмолекулярных взаимодействий в структуре жидкости. Подобным же образом сравните вязкости и энергии активации вязкого течения других жидкостей — глицерина, этилового спирта, этиленгликоля (попросите у владельца автомашины немного антифриза), бензина и др. Выделите из перечисленных веществ те, у которых наиболее сильные водородные связи между молекулами. Сравните энергию активации вязкого течения воды с энергией водородной связи в жидкой воде.

Изучите, как влияет на вязкость и энергию активации вязкого течения воды добавление в нее сахара, поваренной соли, щелочи, соды, крахмала, желатина, медного купороса, мыла, стирального порошка и других веществ. Сделайте выводы о влиянии этих веществ на структуру жидкой воды. Как отличается поведение воды при введении в нее электролитов и неэлектролитов?

Предложите другие эксперименты для полного изучения явления вязкости жидкостей.

Опыт 13. Этот эксперимент также рассчитан на самых самостоятельных химиков, интересующихся биологией. Его можно поставить в домашних условиях. Предстоит изучить скорость брожения сахара в водном растворе под действием дрожжей. В колбу или бутылку налейте 100—200 мл воды, насыпьте ложку сахара и внесите кусочек (с горошину) дрожжей. Сосуд закройте пробкой с отводной трубкой и отрезком резинового шланга, конец которого опустите в стакан с водой. Отметьте время начала опыта. Когда начнут выделяться пузырьки газа, отсчитывайте их число в течение 1 (или 5) мин каждые 30 мин. Постройте график изменения числа пробующивающихся пузырьков со временем. Какую информацию можно получить из этих данных? Так как опыт довольно длительный, желательно предусмотреть проведение его при постоянной температуре.

Другой вариант того же опыта состоит в измерении объема газа, выделившегося к каждому данному моменту времени. Разработайте конструкцию прибора. Постройте график по результатам опыта. Какую информацию можно извлечь из данных этого опыта?

В чем заключается принципиальное различие этих двух экспериментов? Как определить энергию активации брожения? Какова роль дрожжей в этом процессе? Можно ли рассчитать порядок реакции или предсказать его? Можно ли заменить дрожжи другими веществами?

Что это за процесс, который вы изучали, прочитайте в книгах (учебниках) по биохимии. Предложите уравнение реакции.

Напишите реферат по проведенному исследованию.

§ 23. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

В начальный момент времени прохождения некоторой реакции $A + B = D + F$, когда концентрация веществ A и B максимальна, скорость реакции также максимальна. Но с течением времени концентрация реагентов уменьшается и скорость падает, однако в любой момент времени она определяется уравнением

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} c_A c_B$$

Скорость взаимодействия исходных веществ назовем *скоростью прямой реакции* $v_{\text{пр}}$, а ее константу — *константой скорости прямой реакции* $k_{\text{пр}}$.

Реакция между A и B приводит к образованию веществ D и F , молекулы которых при столкновениях могут вновь дать вещества A и B . Чем выше концентрации D и F , тем вероятнее их взаимодействие и переход в вещества A и B :



Скорость этого процесса назовем *скоростью обратной реакции* $v_{\text{обр}}$, а ее константу — *константой скорости обратной реакции* $k_{\text{обр}}$:

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} c_D c_F$$

В начальный момент времени, когда в реакционной системе нет веществ D и F , скорость обратной реакции равна нулю. С течением времени она повышается, при этом одновременно скорость прямой реакции понижается.

Наконец, наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, и после этого они сохраняются постоянными (если условия в реакционной системе не изменяются).

Изменение скоростей прямой и обратной реакций во времени представлено на рисунке 70, из которого видно, что кривые $v_{\text{пр}}$ и $v_{\text{обр}}$ сливаются в одну прямую линию, параллельную оси времени.

Такое состояние системы называется состоянием *равновесия*, а система — *равновесной*. При равновесии концентрации всех участников реакции постоянны и не изменяются со временем, хотя одновременно осуществляются прямая и обратная реакции.

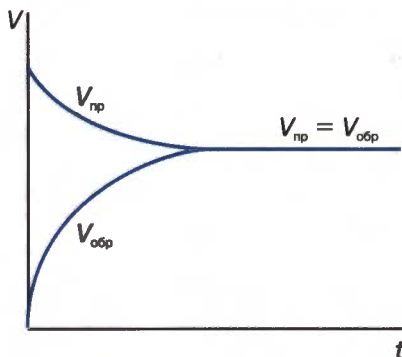


Рис. 70. Скорости прямой и обратной реакций и состояние химического равновесия

Реакции, которые протекают одновременно в двух противоположных направлениях и в начале реакции и при равновесии, называются *обратимыми*. (В химической термодинамике представление об обратимых реакциях сильно отличается от предложенного.) Скорость обратимой реакции равна разности между скоростями прямой и обратной реакций:

$$v = v_{\text{пр}} - v_{\text{обр}}$$

При равновесии скорость обратимой реакции равна нулю:

$$v = v_{\text{пр}} - v_{\text{обр}} = 0$$

Так как при равновесии

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}, \text{ то } k_{\text{пр}}c_Ac_B = k_{\text{обр}}c_Dc_F$$

Молярные концентрации веществ в равновесном состоянии системы принято обозначать *формулой вещества в квадратных скобках*. Таким образом, при равновесии

$$k_{\text{пр}}[A][B] = k_{\text{обр}}[D][F]$$

Перепишем это равенство в следующем виде:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[D][F]}{[F][B]}$$

Отношение двух постоянных величин $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$ есть также величина постоянная. Ее обозначают символом K и называют константой химического равновесия:

$$K = \frac{[D][F]}{[F][B]}$$

Смысл этого уравнения можно выразить так: *для одной и той же температуры отношение произведений равновесных концентраций (в степенях их стехиометрических коэффициентов) веществ в правой и левой частях уравнения химической реакции представляет постоянную величину, константу равновесия.*

Это — вторая формулировка закона действующих масс.

Если в реакции участвуют *кристаллические вещества* (и вообще вещества, концентрация которых постоянна), то это вещество *не входит в выражение константы равновесия*. Например, константа равновесия диссоциации (термического разложения) кристаллического карбоната кальция:



выражается просто равновесной концентрацией углекислого газа (или его равновесным давлением)

$$K = [\text{CO}_2] \quad (\text{или } K = p_{\text{CO}_2})$$

Действительно, какой бы величины куски CaCO_3 и CaO ни находились в реакционной системе, сколько бы этих веществ ни содержалось в смеси, их концентрация (моль/л) всегда будет одна и та же.

Вообще говоря, все химические реакции обратимы и все они протекают до состояния равновесия. Если в реакционной смеси химическим анализом не обнаруживаются продукты и если есть уверенность, что смесь равновесная, то говорят, что реакция не проходит, ее константа равновесия крайне мала, а «*равновесие смещено влево*», в сторону исходных веществ. Наоборот, если после осуществления реакции в реакционной смеси не удастся обнаружить исходных веществ, то говорят, что реакция прошла полностью, ее константа равновесия крайне велика, а «*равновесие смещено вправо*», в сторону продуктов реакции. Когда анализ показывает наличие в реакционной системе и продуктов реакции, и исходных веществ, вычисляют значение константы равновесия. При помощи этой константы характеризуют способность веществ реагировать и состояние реакционной системы.

Постоянство состава системы не означает состояния равновесия. Смесь H_2 и O_2 может при комнатной температуре сохранять бесконечно долго. Но при этих условиях она не находится в химическом равновесии. Достаточно преодолеть активационный барьер (например, внесением катализатора), как реакция осуществляется с чрезвычайно высокой скоростью.

Истинное химическое равновесие характеризуется следующими признаками:

1. При сохранении внешних условий состояние системы не изменяется во времени.
2. При изменении условий (введение дополнительных количеств реагирующих веществ, изменение давления или температуры) система приходит к новому состоянию равновесия.
3. К состоянию равновесия система может подойти с противоположных сторон.

Так, например, равновесное состояние в системе



характеризующееся (для одной и той же температуры) константой равновесия

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]},$$

может быть достигнуто как исходя только из веществ H_2 и I_2 , стоящих в левой части уравнения, так и только из чистого HI . В первом случае H_2 и I_2 будут реагировать до момента достижения смесью H_2 , I_2 и HI равновесного состава, во втором случае иодоводород будет распадаться на водород и иод до достижения того же равновесного состава смеси.

Численные значения концентраций H_2 , I_2 и HI могут быть очень различны в зависимости от исходных составов, но всегда для любого равновесного состояния соотношение концентраций H_2 , I_2 и HI (или любых других веществ) таково, что значение константы равновесия K постоянно.

Увеличением или уменьшением концентраций участвующих в реакции веществ можно изменять скорости прямой и обратной реакций и смещать равновесие в ту или иную сторону. Например, в реакционной равновесной системе (предположим, что реакция протекает в соответствии с ее уравнением)



увеличим концентрацию B в 3 раза.

До ее изменения скорость прямой реакции при равновесии равна

$$v'_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[\text{A}][\text{B}]^2$$

После увеличения концентрации B в 3 раза скорость стала равной

$$v''_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[\text{A}] = (3[\text{B}])^2$$

Отношение

$$\frac{v''_{\text{пр}}}{v'_{\text{обр}}} = \frac{k_{\text{пр}} [A] (3[B])^2}{k_{\text{обр}} [A] [B]^2} = 3^2 = 9$$

показывает, что скорость прямой реакции возросла в 9 раз. Это должно привести к увеличению концентрации продукта реакции D, т. е. к смещению равновесия вправо.

Если увеличить концентрацию D, например, в 2 раза, то скорость обратной реакции повысится в 4 раза:

$$\frac{v''_{\text{обр}}}{v'_{\text{пр}}} = \frac{k_{\text{обр}} (2[D])^2}{k_{\text{пр}} [D]^2} = 2^2 = 4,$$

т. е. равновесие сместится влево.

Задание. Докажите, что уменьшение концентраций исходных веществ приводит к смещению равновесия влево, а уменьшение концентраций продуктов приводит к смещению равновесия вправо.

Влияние изменения условий равновесной реакционной системы — концентрации, давления, температуры и других факторов — определяется *принципом Ле Шателье*: *если на систему, находящуюся в равновесии, производится воздействие, равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет воздействие.*

Посмотрим, как проявляется принцип Ле Шателье в равновесной системе: $\text{SO}_{2(\text{r})} - \text{O}_{2(\text{r})} - \text{SO}_{3(\text{r})}$. Для этой системы уравнение реакции может быть записано в виде прямой или обратной реакции. Пусть уравнение имеет вид:



При увеличении концентрации SO_2 или O_2 равновесие смещается вправо, так как усиливается прямая реакция и концентрации SO_2 и O_2 понижаются, т. е. происходит ослабление воздействия на систему.

При увеличении концентрации SO_3 равновесие смещается влево, т. е. усиливается распад SO_3 на SO_2 и O_2 . Это говорит о том, что система ослабляет оказанное на нее воздействие.

Более сложно предсказать, как влияет увеличение давления в системе. При увеличении давления должен усилиться процесс, приводящий к ослаблению воздействия. (Мы увеличиваем давле-

ние, а оно как бы не повышается — система противодействует воздействию и ослабляет его.)

Посмотрите на уравнение реакции и на ее стехиометрические коэффициенты: перед знаком равенства сумма стехиометрических коэффициентов газообразных веществ равна 3, а после знака равенства она равна 2. Следовательно, при прохождении реакции из 3 моль газообразных веществ, из трех объемов газов, получается 2 моль газообразных веществ, два объема газа. Таким образом, при смещении равновесия вправо объем системы уменьшается.

При увеличении общего давления в системе равновесие, согласно принципу Ле Шателье, должно сместиться в сторону ослабления воздействия, а это возможно, если равновесие сместится в сторону веществ, занимающих меньший объем, т. е. в сторону SO_2 .

Задание. Повторите все эти рассуждения для уменьшения давления в той же системе $\text{SO}_{3(\text{r})} - \text{SO}_{2(\text{r})} - \text{O}_{2(\text{r})}$.

Аналогично предсказывается влияние разбавления инертным газом равновесной газовой смеси.

Точно так же предсказывается влияние изменения температуры на равновесие. Оно смещается так, что если производится повышение температуры в равновесной системе, описываемой реакцией с выделением теплоты (или уменьшением энтальпии, $\Delta H < 0$), то равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением теплоты. Она ослабляет воздействие — вы повышаете температуру такой системы, а она как бы не повышается, система противодействует воздействию.

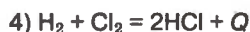
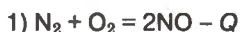
В реакции

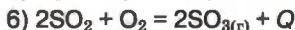
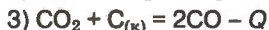
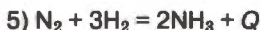
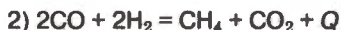


теплота выделяется. При повышении температуры равновесной системы (смеси $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$) равновесие смещается в сторону веществ, находящихся перед знаком равенства, в сторону исходных веществ, т. е. влево. Это означает, что усиливается обратная реакция, протекающая с поглощением теплоты:



1. Напишите выражения констант равновесия реакций и укажите, в какую сторону сместятся следующие равновесия при повышении температуры:





В какую сторону сместится равновесие тех же реакций при повышении давления в системе?

2. Ниже стрелкой показано направление смещения равновесия при изменении температуры:



Температура повышается



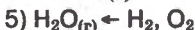
Температура повышается



Температура понижается



Температура повышается



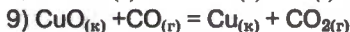
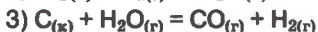
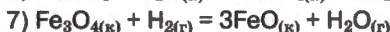
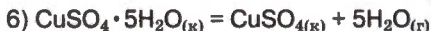
Температура понижается

Напишите термохимические уравнения реакций и укажите знак ΔH .

3. Как влияет изменение давления на равновесие следующих систем? Записанные через запятые формулы веществ указывают, что они находятся в равновесной газовой смеси. Не забудьте написать уравнения реакций и отвечающие им выражения констант равновесия.



4. Напишите выражения констант равновесия следующих гетерогенных процессов и предскажите влияние увеличения давления на равновесие:



5. Каково влияние изменения давления на равновесие следующих систем:



6. Эта задача для тех, кто хорошо владеет математикой, точнее, имеет острое мышление, так как задача очень простая.

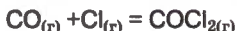
Начальные концентрации газообразных H_2 и I_2 равны соответственно 0,6 и 1,6 моль/л. После установления равновесия концентрация иодоводорода оказалась равной 0,7 моль/л. Вычислите равновесные концентрации H_2 и I_2 и константу равновесия.



7. Эта задача труднее предыдущей, но, если вы ее решите, вам будет немного обидно, что потратили столько времени на обдумывание.

В сосуд емкостью 0,2 л поместили 0,3 и 0,8 г газообразных H_2 и I_2 . После установления равновесия в сосуде обнаружено 0,7 г HI. Вычислите равновесные концентрации веществ в системе H_2 , I_2 , HI и константу равновесия.

8. В сосуде емкостью 8,5 л установилось равновесие



Состав равновесной смеси: 11 г CO, 38 г Cl_2 и 42 г $COCl_2$. Вычислите константу равновесия.

9. При некоторой температуре в равновесной газовой системе $SO_2-O_2-SO_3$ концентрации веществ оказались равными соответственно 0,035; 0,015 и 0,065 моль/л. Вычислите константу равновесия (это крайне просто) и начальные концентрации веществ, предполагая, что это были только O_2 и SO_2 (эта часть задачи заставит вас подумать).

10. При некоторой температуре константа равновесия реакции

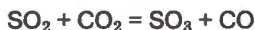


равна $2,5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$ (объясните, почему константа равновесия этой реакции выражается в таких единицах) и в равновесной газовой смеси $[NO_2] = 0,05 \text{ моль/л}$ и $[NO] = 0,04 \text{ моль/л}$. Вычислите начальные концентрации O_2 и NO, предполагая, что исходная смесь состояла только из этих веществ.

11. Задача для будущих химиков. По известным значениям констант равновесия газовых реакций (1000 К)



вычислите константу равновесия реакции:



В каких единицах измерения выражается эта константа равновесия? Каковы те теоретические предпосылки, которые позволили вам решить задачу? Сделайте для всего класса сообщение о способе решения задачи.

12. Для получения кислорода и воды, необходимых для жизни человека, предлагалось доставлять на Луну сжиженный метан. В лунных породах содержится до 40% минерала кремнезема SiO_2 . Используются следующие реакции. При нагревании диоксид кремния и метан дают диоксид углерода, водород и кремний. CO_2 и H_2 поступают в реактор, в котором образуются метан, возвращающийся в цикл, и вода. Из части образовавшейся жидкой воды электролизом получают кислород и водород. Кремний используют для солнечных батарей. Вода после использования и очистки, как и метан, возвращается в технологический цикл. Водород и неизрасходованный на дыхание кислород идут на заправку космических ракет.



Напишите уравнения всех реакций. Предскажите влияние температуры и давления на равновесие реакций.

Проведите термодинамическое обоснование предложенного проекта, воспользовавшись следующими данными:

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	-74,8	186,3
$\text{SiO}_{2(\text{к})}$	-910,9	41,8
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,7	188,7
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	70,1
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,5	213,7
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-110,5	197,5
$\text{Si}_{(\text{к})}$	0	18,8
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	130,5
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205,0

Постарайтесь рекомендовать режимы проведения реакций (температура, давление), учитывая смещение равновесия и скорость протекания реакции.

13. Графит и алмаз — аллотропные и полиморфные модификации углерода. Их термодинамические характеристики и плотность:

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$	$\rho, \text{г/см}^3$
$\text{C}_{(\text{графит})}$	0	5,740	2,53
$\text{C}_{(\text{алмаз})}$	1,828	2,368	3,51

Как влияют температура и давление на равновесие процесса превращения графита в алмаз? Каковы условия синтеза алмаза из графита?

14. Олово находится в той же подгруппе, что и углерод, и существует в двух аллотропных и полиморфных модификациях — белое и серое олово. При обычных условиях мы имеем дело с белым оловом, обладающим металлическими свойствами. При пониженных температурах белое олово переходит в серое, обладающее полупроводниковыми свойствами. В этом переходе олово рассыпается в порошок, и это явление называют «оловянной чумой». Из-за оловянной чумы пуговицы одежды солдат Наполеона при российских морозах рассыпались в пыль. Из-за оловянной чумы паянные оловом сосуды с горючим разрушались и в 1912 г. в Антарктиде погиб с четырьмя спутниками Роберт Скотт, английский полярный исследователь (на их гибель психологически повлияло и то, что за месяц до них на Южном полюсе был его первооткрыватель Р. Амундсен).

Термодинамические характеристики и плотность модификаций олова:

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$	$\rho, \text{г/см}^3$
$\text{Sn}_{(\text{белое})}$	0	51,54	7,29
$\text{Sn}_{(\text{серое})}$	-2,9	44,14	5,80

Предскажите влияние температуры и давления на превращение. Рассчитайте температуру, ниже которой олово термодинамически должно превратиться в порошок. Сравните свойства олова и углерода.

§ 24. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ

Изменение изобарного потенциала (энергия Гиббса) в реакции и ее константа равновесия связаны простым соотношением

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

где R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/К·моль; T — температура, К.

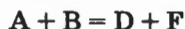
Эта формула позволяет по известному значению ΔG , которое связано с изменением энтальпии и энтропии:

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

рассчитать константу равновесия интересующей нас реакции при температуре T и, следовательно, состав равновесной реакционной смеси.

Формула $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$ в теоретической химии выводится сложным и длительным путем с применением высшей математики. Мы поступим по-другому.

Напишем уравнение какой-либо реакции:



и выражение ее константы равновесия, вспомним, что она есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K' = \frac{[D][F]}{[A][B]} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$$

Теперь для прямой и обратной реакций запишем выражения основного закона химической кинетики и подставим их в формулу константы равновесия:

$$K' = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{Z_{\text{пр}} \cdot e^{\frac{S_{\text{пр}}}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{пр}}}{RT}}}{Z_{\text{обр}} \cdot e^{\frac{S_{\text{обр}}}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{обр}}}{RT}}},$$

где индексы «пр» и «обр» означают, что данная характеристика реакции относится к прямой и обратной реакциям, Z — число столкновений молекул (в единице объема за единицу времени) в прямой и обратной реакциях, E — энергия активации прямой или обратной реакций, S — энтропия активации тех же реакций.

Отношение $Z_{\text{пр}}/Z_{\text{обр}}$ — величина постоянная. Перенесем ее в левую часть уравнения и будем считать, что $K' \cdot (Z_{\text{пр}}/Z_{\text{обр}})$ и есть константа равновесия K .

Вспомните правила действий с показательными функциями, и вам будут понятны следующие преобразования:

$$K = \frac{e^{\frac{S_{\text{пр}}}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{пр}}}{RT}}}{e^{\frac{S_{\text{обр}}}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{обр}}}{RT}}} = e^{\frac{S_{\text{пр}}}{R} - \frac{S_{\text{обр}}}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{пр}}}{RT} + \frac{E_{\text{обр}}}{RT}}$$

Нарисуйте энтальпийную диаграмму реакции, проходящей с выделением теплоты. На диаграмме вертикальными стрелками отметьте энергии активации прямой и обратной реакций. По закону Гесса определите изменение энтальпии реакции как разность энергий активации обратной и прямой реакций, не забыв, что $\Delta H < 0$.

Аналогично разность $-(S_{\text{обр}} - S_{\text{пр}})$ обозначим ΔS . (Постарайтесь объяснить, почему перед скобками поставлен знак минус.)

Получаем:

$$K = e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} = e^{\frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}},$$

где ΔH — изменение энтальпии в реакции, ΔS — изменение энтропии в реакции.

Прологарифмируем обе части уравнения:

$$\ln K = \ln e^{\frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}},$$

отсюда имеем:

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

Эта формула важна в химии и в других естественных науках.

Если ΔG выражается в джоулях на моль, формула приобретает вид:

$$\Delta G = -8,314 \cdot T \cdot 2,303 \lg K = -19,14 \cdot T \cdot \lg K$$

У этой формулы есть одна особенность: если определяется константа равновесия реакции с участием газообразных веществ, то в константу равновесия подставляются давления веществ, выраженные в атмосферах (1 атм = 101325 Па = 760 мм рт. ст.).

Эта формула дает возможность по известному значению ΔG реакции вычислить ее константу равновесия. Вспомните, чем выше отрицательное значение ΔG , тем сильнее проходит реакция, тем больше получается продуктов. А это означает то же самое, о чем мы уже говорили, — чем сильнее смещено равновесие вправо, тем выше константа равновесия. И наоборот, чем выше положительное значение ΔG , тем больше в равновесной смеси исходных веществ, меньше продуктов, меньше константа равновесия, а само равнове-

сие смещено влево. В случае если $\Delta G = 0$, константа равновесия равна 1, что означает, что равновесная смесь содержит исходные вещества и продукты в их стандартных концентрациях (по 1 моль/л). Принято по знаку ΔG говорить о смещении равновесия в ту или иную сторону; при $\Delta G > 0$ — влево, в сторону исходных веществ ($K < 1$), при $\Delta G < 0$ — вправо, в сторону продуктов ($K > 1$).

Можно привести огромное число примеров использования этой формулы не только в практических расчетах, но и в теоретических выводах.

Например, покажем влияние температуры на равновесие. Разделим на RT оба правых члена формулы

$$-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S, \text{ получим } \ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Не бойтесь иметь дело с натуральными логарифмами. Все рассуждения с их использованием совершенно те же, что и с десятичными (а коэффициент перехода можно даже запомнить. Он равен 2,303, т. е. $\ln K = 2,303 \lg K$!).

Из полученной формулы видно, что если реакция сопровождается выделением теплоты $Q > 0$ и уменьшением энтальпии $\Delta H < 0$, то член $\Delta H/RT$ будет положительным. А ведь только этот член определяет влияние температуры на константу равновесия! Очевидно, в этом случае повышение температуры, находящейся в знаменателе дроби, приведет к уменьшению логарифма константы и самой константы равновесия, т. е. к смещению равновесия влево.

Сравните с выводом по принципу Ле Шателье — при повышении температуры в равновесной системе, описываемой уравнением с выделением теплоты, равновесие смещается в сторону ослабления воздействия, в сторону противоположной реакции, идущей с поглощением теплоты, т. е. влево.

Задание. Повторите все предыдущие рассуждения для реакции, проходящей с поглощением теплоты. Вы увидите, что для реакции, идущей с поглощением теплоты ($Q < 0$) и увеличением энтальпии ($\Delta H > 0$), повышение температуры приводит к смещению равновесия вправо, в сторону продуктов реакции.

Константы равновесия реакций определяются довольно просто — достаточно найти каким-либо (химическим или физическим) методом концентрации компонентов в равновесной реакционной смеси. Предположим, что определено два значения константы равновесия,

K_1 и K_2 , при двух температурах, соответственно T_1 и T_2 . Составим систему из двух уравнений:

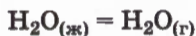
$$\begin{cases} -RT_1 \ln K_1 = \Delta H - T_1 \Delta S \\ -RT_2 \ln K_2 = \Delta H - T_2 \Delta S \end{cases}$$

В этой системе известны все величины, кроме двух — ΔH и ΔS . Но так как уравнений два, а неизвестных тоже два, их легко определить. Найдите ΔS по одному из уравнений и подставьте в другое. Вы получите:

$$\Delta H = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = 8,314 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot 2,303 \lg \frac{K_2}{K_1}, \text{ Дж/моль}$$

Итак, выведено соотношение, позволяющее по двум известным константам равновесия, K_1 и K_2 , при двух температурах, T_1 и T_2 вычислить изменение энтальпии в реакции. Пользуясь этим уравнением, можно вычислить константу равновесия при интересующей температуре, если известны изменения энтальпии и константа равновесия при некоторой другой температуре. Вместо отношения констант равновесия можно пользоваться значениями любых свойств, пропорциональных константам равновесия.

Сейчас вы увидите, какие важнейшие сведения можно получить, пользуясь этой формулой. Вычислим, например, изменение энтальпии при испарении жидкой воды. Этот процесс описывается уравнением:



Константа равновесия этого процесса:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}]}{[\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}]}$$

Но концентрация жидкой воды, т. е. число молей воды, содержащихся в 1 л воды, есть величина постоянная:

$$\frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55,5 \text{ моль/л}$$

Поэтому константа равновесия записывается без концентрации жидкой воды, а концентрация газообразной воды может быть заменена давлением пара воды. Тогда:

$$K = p_{\text{H}_2\text{O}}$$

При 20 °С давление водяного пара равно 2338 Па. Это значение взято из таблиц, но его нетрудно определить экспериментально

(достаточно известное число литров воздуха, насыщенного водяными парами, пропустить через поглотитель влаги и взвешиванием найти количество поглощенной газообразной воды).

Второе значение давления пара воды вам хорошо известно. Вспомните, при какой температуре кипит вода при нормальном атмосферном давлении 101325 Па. Вода кипит при 100 °С, и при кипении давление водяного пара в жидкости равно его давлению над жидкостью. Следовательно, при 100 °С $p_{\text{H}_2\text{O}} = 101325$ Па.

Подставим эти данные в формулу:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 8,314 \frac{293 \cdot 373}{373 - 293} \cdot 2,303 \lg \frac{101325}{2338} = 42,8 \text{ кДж/моль}$$

Чем уже был бы взят интервал температур, тем точнее было бы получено значение $\Delta H_{\text{исп}}$.

Точно так же можно определить энтальпию сублимации льда.

В качестве примера применения формулы:

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

рассмотрим равновесие между диоксидом азота NO_2 и его димером N_2O_4 . Эта реакция интересна во многих отношениях. Диоксид NO_2 — газ красно-бурого цвета. Цвет обусловлен одним неспаренным электроном атома азота. Этот электрон особенно легко поглощает и испускает квант света в видимой области спектра. Благодаря этому же электрону две молекулы NO_2 объединяются в димер N_2O_4 — бесцветный газ. По изменению цвета смеси NO_2 — N_2O_4 легко судить о смещении равновесия реакции:



при изменении температуры, общего давления или концентрации компонентов.

Энергия активации этой и обратной реакций невелика, поэтому равновесие быстро смещается в ту или иную сторону при изменении условий.

При повышении температуры красно-бурая окраска газовой смеси NO_2 — N_2O_4 становится все более темной, что говорит о смещении равновесия в сторону образования NO_2 и о том, что реакция в соответствии с принципом Ле Шателье сопровождается уменьшением энтальпии.

В школьном кабинете химии есть прибор, позволяющий продемонстрировать смещение равновесия при изменении температуры. В двух сообщающихся ампулах находится смесь NO_2 и N_2O_4 . Одна

ампула служит для сравнения, а вторая помещается в воду с различной температурой (рис. 71).

Подтвердим качественные выводы расчетами. Ниже приведены термодинамические характеристики оксидов:

	$\Delta H_{\text{обр, 298}}, \text{кДж/моль}$	$S_{298}, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{NO}_{2(\text{г})}$	33,4	240,2
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$	9,6	303,8

Изменение энтальпии в реакции при стандартной температуре:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{р-ции, 298}} &= \Delta H_{\text{обр}} \text{N}_2\text{O}_4 - 2 \Delta H_{\text{обр}} \text{NO}_2 = \\ &= 9,6 - 2 \cdot 33,4 = -57,2 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Знак изменения энтальпии совпадает с предсказанным по изменению окраски газовой смеси при повышении температуры.

Изменение энтропии

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{р-ции, 298}} &= S_{\text{N}_2\text{O}_4} - 2 S_{\text{NO}_2} = \\ &= 303,8 - 2 \cdot 240,2 = -176,6 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}\end{aligned}$$

Энтропия продуктов реакции меньше энтропии исходных веществ. Продукты реакции характеризуются меньшей степенью беспорядка по сравнению с исходными веществами. Если в качестве движущей силы реакции рассматривать только изменение сте-

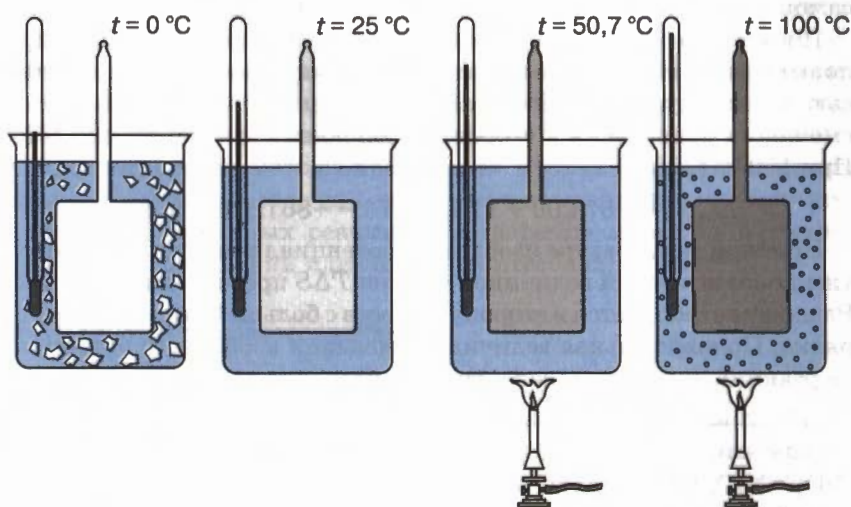


Рис. 71. Изучение смещения равновесия в системе $\text{NO}_2\text{—N}_2\text{O}_4$ при изменении температуры

пени беспорядка, не учитывая энергетического вклада, то реакция самопроизвольно должна была бы протекать в сторону образования диоксида азота, как вещества, имеющего большую степень беспорядка. Если же рассматривать только энергетические изменения как движущую силу реакции, то реакция должна самопроизвольно протекать в сторону образования веществ, обладающих меньшим запасом энергии, т. е. в сторону образования димера.

Зависимость изобарного потенциала от температуры описывается уравнением:

$$\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S = -57\,200 + 176,6\,T$$

При комнатной (стандартной) температуре 25 °C (298 K) изменение изобарного потенциала

$$\Delta G_{298} = -57\,200 + 176,6 \cdot 298 = -4573 \text{ Дж/моль}$$

При охлаждении (поместим стеклянный сосуд в тающий лед) окраска смеси $\text{NO}_2\text{—N}_2\text{O}_4$ становится бледно-бурой, почти бесцветной, что говорит о смещении равновесия в сторону бесцветного N_2O_4 .

Учитывая линейную зависимость изменения изобарного потенциала от температуры, рассчитаем его для 0 °C (273 K):

$$\Delta G_{273} = -57\,200 + 176,6 \cdot 273 = -8988 \text{ Дж/моль}$$

При понижении температуры изменение изобарного потенциала становится все более отрицательной величиной. Вероятность самопроизвольного протекания реакции димеризации возрастает.

Посмотрим теперь, как поведет себя реакционная система при повышении температуры. Поместим стеклянный баллон со смесью в кипящую воду. Окраска усилится, что свидетельствует о смещении равновесия в сторону образования красно-бурого NO_2 . При 100 °C (373 K)

$$\Delta G_{373} = -57\,200 + 176,6 \cdot 373 = +8672 \text{ Дж/моль}$$

При этой температуре изобарный потенциал реакции становится уже положительной величиной — член $T\Delta S$ превосходит член ΔH . Равновесие смещается в сторону веществ с большей степенью беспорядка. Положительная величина изменения изобарного потенциала реакции делает маловероятным протекание реакции вправо.

Задание. Рассчитайте константы равновесия системы $\text{NO}_2\text{—N}_2\text{O}_4$ при всех изученных температурах и получите дополнительные подтверждения сделанным выводам. Рассчитайте ΔG и K при 50,7 °C.

Резюмируя, повторим кратко *последовательность операций, необходимых для определения направления реакции.*

1. Выписать из справочных таблиц величины $\Delta H_{\text{обр}, 298}^0$ и S_{298}^0 для всех участников реакции. Если $\Delta H_{\text{обр}}$ даны в кДж/моль, то перевести их в Дж/моль.

2. Подсчитать $\Delta H_{\text{р-ции}, 298}$:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр. прод}} - \sum \Delta H_{\text{обр. иск. в-в}}$$

3. Подсчитать $\Delta S_{\text{р-ции}, 298}$:

$$\Delta S_{\text{р-ции}} = \sum S_{\text{прод}} - \sum S_{\text{иск. в-в}}$$

4. Подставить в уравнение $\Delta H_{\text{р-ции}}$ и $\Delta S_{\text{р-ции}}$:

$$\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{р-ции}} - T \Delta S_{\text{р-ции}},$$

найденные в пунктах 2 и 3.

5. Подсчитать $\Delta S_{\text{р-ции}, 298}$, подставив $T = 298$:

$$\Delta G_{\text{р-ции}, 298} = \Delta H_{\text{р-ции}} - 298 \cdot \Delta S_{\text{р-ции}}$$

и по знаку $\Delta G_{\text{р-ции}}$ сделать вывод о возможном направлении процесса при стандартной температуре и стандартных условиях.

6. Подсчитать $\Delta G_{\text{р-ции}}$ для интересующей температуры T К и по знаку $\Delta G_{\text{р-ции}, T}$ сделать вывод о возможности реакции при этой температуре T .

7. Вычислить константы равновесия при тех же температурах.

Для заключения о возможности прохождения реакции одних термодинамических данных часто оказывается недостаточно. Термодинамически вероятная реакция может оказаться кинетически заторможенной и осуществимой только в присутствии правильно подобранного катализатора.

Рассмотренный метод определения направления химических процессов используется для суждения о направлении окислительно-восстановительных реакций, растворения металлов в растворах кислот, оснований или солей, процессов коррозии и т. п.



1. Константа равновесия реакции:



при 360 °С равна 0,0162, а при 445 °С — 0,0240. Вычислите ΔH и ΔS процесса диссоциации иодоводорода.

2. Обсудите влияние температуры на равновесие синтеза аммиака:



если



	$\Delta H_{обр}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{H}_{2(g)}$	0	130,5
$\text{N}_{2(g)}$	0	191,4
$\text{NH}_{3(g)}$	-46,2	192,6

Какова наиболее благоприятная (низкая, высокая) температура синтеза аммиака для получения его максимального выхода?

Как влияет давление на равновесие этой реакции?

3. Обсудите влияние температуры на равновесие реакции:



если

	$\Delta H_{обр}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{SO}_{2(g)}$	-296,9	248,1
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,0
$\text{SO}_{3(g)}$	-395,8	256,7

Какова наиболее благоприятная (низкая, высокая) для максимального выхода SO_2 температура?

Как влияет давление на равновесие процесса?

4. Константа диссоциации воды, так называемое ионное произведение воды, K_w



при 20 °C равна $0,68 \cdot 10^{-14}$ и при 30 °C — $1,47 \cdot 10^{-14}$. Рассчитайте ΔH и ΔS процесса диссоциации воды. Какой неожиданный вывод вы сформулировали? Рассчитайте K_w при 15, 25 и 35 °C. Как называются подобного типа вычисления? Определите температуру, при которой $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$. В чем заключается значение этого числа для химии водных растворов?

§ 25. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ВОДЫ И ПРАВИЛО ФАЗ

Вода — единственное на Земле вещество, которое в природе встречается одновременно в трех *агрегатных*, или *фазовых*, состояниях, или просто *фазах*, частей системы, имеющих один и тот же состав, строение и одинаковые свойства. Переход вещества из одного фазового состояния в другое называется *фазовым переходом*.

При обычных условиях вода существует в виде кристаллов — льда, жидкой воды и газа — пара. Каждая из этих фаз воды существует только при определенных сочетаниях температуры и давления. Например, если при атмосферном давлении повысить температуру до 100 °C, то жидкая вода закипит и превратится в пар. Если давление будет ниже атмосферного, переход жидкости в пар

будет проходить при более низкой температуре. А если давление будет выше атмосферного, вода закипит при температуре выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точно так же лед плавится при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении. Но при изменении давления изменяется и температура плавления льда.

Если на графике с координатными p (вертикальная) и t (горизонтальная) осями нанести точки тех температур и давлений, при которых вода находится в кристаллическом (к), жидком (ж) и газообразном (г) состояниях, то получим *поля* существования фаз. Эти поля отграничиваются друг от друга кривыми. Поля, кривые и точки — это и есть *диаграмма состояния* (рис. 72).

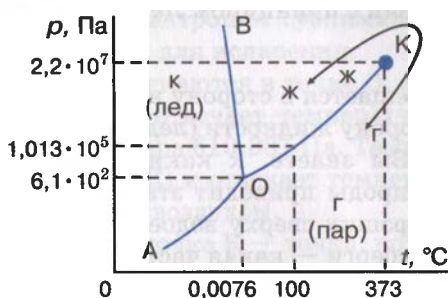


Рис. 72. Диаграмма состояния воды

Запомнить вид диаграммы состояния воды нетрудно. Вы знаете, что лед существует при низких температурах и высоких давлениях. Следовательно, поле льда занимает левую верхнюю часть диаграммы. Газообразная вода (пар) существует при низких давлениях и высоких температурах. Следовательно, ей отводится правая нижняя часть диаграммы. Кривая, разделяющая эти два поля, направлена к пересечению осей координат. Наконец, жидкая вода существует при некоторых средних температурах и давлениях, и поле жидкой воды вклинивается между полями льда и пара. Кривые на диаграмме состояния не только разделяют поля, но и описывают (даже математически) переход вещества из одного фазового состояния (из одного поля) в другое состояние (другое поле).

Кривая ОВ представляет те температуры и те давления, при которых происходит переход льда в жидкость (плавление льда) или, наоборот, жидкой воды в лед (кристаллизация, отвердевание, замерзание). Кривая ОВ наклонена в сторону оси давления. По характеру кривой вода отличается от большинства других веществ.

Эта кривая показывает зависимость температуры плавления льда от давления: чем выше давление, тем при более низкой температуре лед начинает плавиться. Поэтому-то из-под ледников вытекают ручьи с температурой воды ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В кристаллах льда молекулы воды расположены очень упорядоченно: структура льда подобна структуре алмаза. Каждая молекула воды связана с четырьмя другими (sp^3 -гибридизация, водо-

родные связи — это вы знаете). Однако в этой структуре значительное место занимают пустоты между молекулами воды. Когда вода плавится, алмазоподобная структура льда частично разрушается и отдельные молекулы воды попадают в эти пустоты. Это приводит к тому, что объем жидкой воды становится меньше объема исходного льда. Поэтому при повышении давления в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие:



смещается в сторону вещества, имеющего меньший объем, т. е. в сторону жидкости (лед плавится).

Вы знаете, к каким важнейшим последствиям для жизни природы приводит эта особенность воды. Благодаря этому в замерзших сверху водоемах зимой сохраняется жизнь. Вспомните айсберги — какая часть айсберга возвышается над водой?

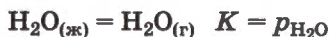
При фазовом переходе обе фазы находятся в равновесии. Следовательно, их изобарные потенциалы равны, поэтому $\Delta G = 0$. Тогда

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0, \text{ отсюда } \Delta S = \frac{\Delta H}{T}.$$

Таким образом, чтобы получить изменение энтропии в фазовом переходе, достаточно энтальпию перехода разделить на абсолютную температуру, при которой совершается превращение одной фазы в другую.

Кривая ОК изображает равновесные условия между жидкостью и паром, т. е. зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры (или зависимость температуры кипения воды от внешнего давления).

Вспомните, как, зная два значения давления пара при двух температурах, рассчитать энтальпию и энтропию испарения. Давление пара есть константа равновесия процесса испарения



Теперь достаточно составить систему двух уравнений:

$$\begin{cases} -RT_1 \ln p_1 = \Delta H_{\text{исп}} - T_1 \Delta S_{\text{исп}} \\ -RT_2 \ln p_2 = \Delta H_{\text{исп}} - T_2 \Delta S_{\text{исп}} \end{cases}$$

и вычислить $\Delta H_{\text{исп}}$ и $\Delta S_{\text{исп}}$. Исходные данные вам известны: при комнатной температуре 15°C давление пара над жидкой водой равно 1700 Па . Вода кипит при 100°C , что означает, что при этой температуре давление пара равно атмосферному, т. е. 101325 Па . Таким путем вы получите уравнение зависимости, которое описывает

ход кривой диаграммы состояния и из которого можно вычислить давление пара при любой интересующей нас температуре.

Кривая ОА показывает равновесные условия между льдом и паром и характеризует зависимость давления насыщенного пара льда от температуры. Процесс перехода льда, минуя жидкость, в пар называется *возгонкой* или *сублимацией*. Обратный процесс называется *конденсацией*. Энтальпия и энтропия сублимации могут быть определены точно так же, как и для испарения.

Три кривые диаграммы состояния пересекаются в точке О, называемой *тройной точкой*. Этой точке отвечает температура $0,0076^{\circ}\text{C}$ ($273,16\text{ K}$) и давление водяного пара $610,381\text{ Па}$. Температура плавления льда равна 0°C ($273,15\text{ K}$) и отвечает температуре равновесия льда с водой, насыщенным воздухом.

На этой диаграмме есть еще одна особая точка К — точка, которой заканчивается кривая давления пара над жидкостью. При перемещении по этой кривой в область все более высоких температур и давлений свойства газа и жидкости сближаются и наступает *критическое состояние*, при котором различия между жидкостью и газом исчезают. Этому состоянию отвечают строго определенные критическое давление и критическая температура. Выше критической точки К ни при каком давлении и температуре не происходит разделения веществ на жидкость и газ. (Что означает кривая со стрелками, огибающая критическую точку?) Критическое состояние открыл Д. И. Менделеев.

На примере диаграммы состояния воды познакомимся с правилом фаз Гиббса.

На любом поле диаграммы поставьте точку, соответствующую некоторым температуре и давлению, при которых существует данная одна фаза. Проведите из этой точки короткую горизонтальную прямую — стрелку — так, чтобы она своим концом не касалась и не пересекалась с кривой диаграммы. Если изменять температуру, двигаясь по этой стрелке, то существующая фаза не изменится (пока не будет пересечена кривая).

Теперь такую же прямую (стрелку) из той же точки проведите в вертикальном направлении. Передвижение вдоль этой прямой означает изменение давления (при постоянной температуре), которое не приводит к исчезновению данной фазы и появлению другой.

Из той же точки (или любой другой поля) можно провести прямую, направленную под любым углом к осям координат. Передвижение вдоль такой прямой (до ее пересечения с кривой) означает возможность одновременного изменения температуры и давления

при условии существования этой фазы. Таким образом, на поле можно одновременно изменять температуру и давление, не изменяя вида и числа фаз. Мы говорим, что система имеет две степени свободы. *Число степеней свободы C* — это число условий, которые можно изменять в определенных пределах без изменения числа и вида фаз.

Вы нагреваете воду от комнатной температуры до, предположим, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в разные дни, когда давление изменяется, но жидкость остается жидкостью, хотя одновременно изменяются и температура, и давление. В этих условиях система имеет две степени свободы, $C = 2$.

Теперь поставьте точку на кривой диаграммы, например на кривой равновесия лед = пар. Жидкая вода и лед могут находиться при некоторых различных температурах и давлениях, но каждой температуре отвечает свое определенное давление и, наоборот, каждому давлению соответствует своя строго определенная температура, при которых сосуществуют две фазы. Следовательно, на кривой система обладает одной степенью свободы, $C = 1$.

Теперь остановимся на тройной точке O , в которой сосуществуют одновременно и в равновесии три фазы — лед, пар и жидкость. Тройная точка характеризуется строго определенными температурой и давлением (поэтому-то ее выбрали для отсчета абсолютной температуры в кельвинах, $273,16\text{ K}$). Стоит незначительно изменить или давление, или температуру, как одна из фаз переходит в другую и система становится однофазной или двухфазной, — мы попадаем на поле диаграммы или на кривую. В тройной точке система не имеет ни одной степени свободы, $C = 0$.

Правило фаз Гиббса формулируется следующим образом: *число степеней свободы C равновесной термодинамической системы равно числу компонентов системы K минус число фаз Φ плюс число факторов n , влияющих на равновесие:*

$$C = K - \Phi + n$$

Компоненты системы — это те ее составные части, которые могут быть выделены из системы и могут существовать в индивидуальном виде. Вода — компонент системы, но ионы в воде или в водном растворе не считаются компонентами, так как не могут быть выделены и не существуют каждый индивидуально.

Факторы, влияющие на равновесие для системы воды, — это два фактора — температура и давление, $n = 2$. Большинство школьных опытов проводится при постоянном (атмосферном) давлении, поэтому $n = 1$.

Задание. Самостоятельно подсчитайте число степеней свободы на каждом поле диаграммы состояния воды, на каждой кривой и в тройной точке.

Сейчас постарайтесь выполнить следующий мысленный эксперимент. Выберите на поле льда диаграммы состояния воды любую точку, расположенную выше тройной и ниже критической точки. При постоянном давлении начнем нагревать лед от температуры выбранной точки. Нагревание при постоянном давлении будет на диаграмме состояния отображаться передвижением по горизонтальной прямой вправо в направлении поля жидкости. Подсчитайте число степеней свободы, которое имеет система при ее нагревании при постоянном давлении, т. е. на получающейся прямой.

Теперь, мысленно представляя себе результаты эксперимента, постройте график «время нагревания — температура». Ось времени — горизонтальная, температурная ось — вертикальная. Вы нагреваете лед, подавая в систему каждый данный момент времени равные количества теплоты. Лед еще не начал плавиться! Он только нагревается! Как двигается кривая на графике? Сколько степеней свободы у льда?

Одновременно мысленно следите за продвижением вдоль прямой на диаграмме состояния к полю жидкой воды. Наконец, температура льда достигла кривой зависимости температуры плавления от давления. Сколько фаз в системе, когда ее температура находится на кривой? Сколько степеней свободы? Какова температура смеси льда и воды при подводе в нее постоянно теплоты? На какой процесс уходит подводимая в систему теплота? Как выглядит теперь кривая на графике «температура — время»?

Льда становится меньше, а воды больше. Наконец, весь лед превратился в жидкую воду. Подводимая в систему теплота расходуется теперь на нагревание воды. Покажите, как передвигается температурная точка по диаграмме состояния воды и как одновременно изменяется температура живой воды на графике. Сколько фаз? Сколько степеней свободы?

Наконец, температура жидкости достигла кривой давления пара над жидкостью. Вода при постоянном давлении закипела. Теплота продолжает поступать в систему. На какой процесс она расходуется? Сколько в системе фаз и степеней свободы? Как выглядит этот участок кривой нагревания?

Вода испарилась (выкипела), но подача теплоты в систему продолжается. Происходит нагревание газообразной воды. Сколько

фаз и степеней свободы? Как двигается дальше температурная точка по диаграмме состояния и каков вид этого участка кривой нагревания? Сравните нарисованную вами кривую нагревания с той, которая представлена на рисунке 73 (кривая 1).

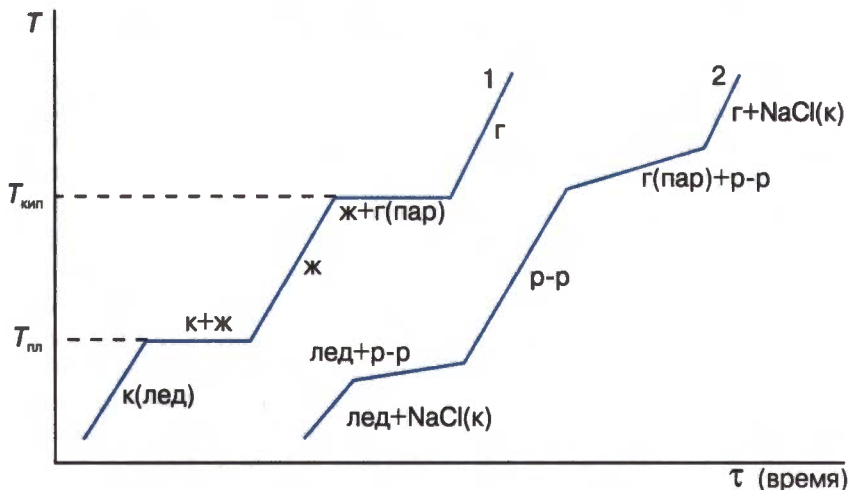


Рис. 73. Кривые нагревания чистой воды (1) и раствора (2)

В этом эксперименте особенно важны и интересны площадки на кривой нагревания. Площадка говорит о постоянстве температуры в системе и отсутствии степеней свободы, $C = 0$ ($p = \text{пост}$, и поэтому $n = 1$). Теперь понятно, почему смесь льда и воды нельзя нагреть выше 0°C , а кипящую воду выше 100°C . Система в этих состояниях имеет нуль степеней свободы. Это соответствует принципу Ле Шателье — на систему воздействуют введением теплоты, стараясь повысить ее температуру, а система яростно (в полном смысле слова!) сопротивляется. Можно повысить температуру смеси льда и воды или кипящей воды только повышением давления (тогда $n = 2$). Постоянство температур площадок позволяет в научных исследованиях определять температуры плавления, кипения и других фазовых переходов.

Задание. Представьте себе, что вы проводите такой же опыт с другими веществами. Перечислите факторы, которые могут влиять на наклон различных участков кривой и на длину площадок. Теперь самостоятельно проведите другой мысленный эксперимент. Возьмите лед или снег при температуре как можно более

низкой, смешайте его с кристаллической поваренной солью. Постройте кривую нагревания. Перечислите отличия этой кривой нагревания от кривой нагревания воды (рис. 73, кривая 2).

Объясните, почему зимой на лед дорог бросают поваренную соль. Как влияет соль на металл автомашин и растительность? Предложите экологически более безопасные составы для предохранения дорог от гололедицы и гололеда. Каков состав айсберга? Как полярники, зимующие на льдине, обеспечивают себя питьевой водой?

Обсудите преимущества и недостатки получения питьевой или чистой воды перегонкой (дистиллированная вода) и вымораживанием. Какой способ экономически более выгоден?

?

1. Нарисуйте кривую нагревания льда при давлении, точно равном давлению тройной точки воды.
2. Энтальпии плавления и испарения (при кипении) воды равны соответственно 6,009 и 40,656 кДж/моль. Покажите, что энтропии этих фазовых переходов равны соответственно 21,99 и 108,95 Дж/К·моль. Объясните, почему энтропия испарения так сильно отличается от энтропии плавления.
3. Почему на кривой нагревания раствора (рис. 73, кривая 2) отсутствуют площадки? Для объяснения воспользуйтесь правилом фаз Гиббса.

§ 26. ПРОЦЕССЫ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

В этом разделе вы познакомитесь с открытыми системами, которые реально описывают тот мир, в котором мы живем. Процессы в открытых системах неравновесны, и вы узнаете, что в неравновесных условиях при высокой энтропии и малом порядке в системе возникают упорядоченные структуры, в том числе живые организмы. Вы прочитаете о необычных, новых и пока еще мало известных неспециалистам идеях замечательного русского ученого И. Р. Пригожина, работающего в Бельгии.

О равновесных процессах вы знаете достаточно много: все, что говорилось раньше об изменении изобарного потенциала, относилось именно к равновесным процессам. Содержание углекислого газа в атмосфере равносильно с содержанием кислорода и сохраняется почти постоянным тысячелетиями. В настоящее время чем больше поступает в атмосферу углекислого газа из-за различных видов деятельности человека, связанных с использованием кисло-

рода (автомобильные и авиационные двигатели, тепловые станции, металлургические процессы и т. п.), тем больше его поглощается растениями и тем больше выделяется кислорода. Общее количество воды на Земле равновесно и сохраняется постоянным (хотя для жизни больших городов воды не хватает). Равновесны (в настоящее время) для развитых стран рождаемость и смертность людей. В природе количество птиц и насекомых находится в равновесном соотношении друг к другу.

Всего несколько десятков лет назад мы бы сказали, что все процессы природы проходят по теории равновесных процессов. Но открытия последних лет показали, что в природе наблюдается огромное число неравновесных процессов. Теория неравновесных процессов успешно объясняет происхождение сложнейших молекул и возникновение жизни. Создание новой информации человеком — яркий пример неравновесного глобального процесса.

Несмотря на грандиозное развитие науки, человек до сих пор не может достоверно ответить на вопрос: зачем и как на Земле возникла жизнь? Возможно, и в будущем человек не узнает ответа на этот вопрос. Но все же вопрос о том, как возникла жизнь, решается — человек начинает находить верные ответы. Этот раздел позволит вам обсудить возникновение жизни с самого начала развития жизненных процессов — разрозненных атомов и простейших молекул, находящихся в беспорядке.

Задание. Попробуйте объяснить, почему, несмотря на жестокий естественный отбор, на нашей планете сохранились древнейшие растительные и животные организмы, а в Африке живут первобытные племена.

Вы привыкли считать, что самопроизвольные процессы протекают с ростом беспорядка и увеличением энтропии. А как же образовались сложные органические молекулы и высокоорганизованные организмы? Ведь в этих процессах происходило понижение энтропии!

Прочитав этот раздел, вы увидите, что второй закон термодинамики и представления о неравновесном состоянии системы могут быть использованы для объяснения этого удивительного явления и процессов возникновения жизни, развития живых организмов и даже сообществ организмов.

В этом разделе говорится о совершенно новой научной области, объединяющей в себе знания и методы нескольких фундаменталь-

ных наук — философии, физики, математики, химии, биологии, медицины и др.

То, что вы здесь читаете, вы не сможете прочитать ни в одном другом школьном учебнике, даже в учебнике для высшей школы. Некоторым из вас покажется, что все это сплошные рассуждения, быть может даже пустые. Действительно, здесь не будет конкретных фактов и уравнений реакций и вам не придется решать расчетные задачи.

В этом разделе вам встретятся новые и незнакомые слова. Не просите вашего учителя химии дополнительно объяснить их смысл. Учитель не сможет вам помочь, но это не значит, что он плохой химик; причина в том, что этот материал он не мог изучать в институте, где учился, а найти нужную литературу очень трудно.

Сейчас вы ознакомитесь с тем, что не имеет строгих и окончательных научных представлений. Многие обсуждается учеными с разных точек зрения, и единого мнения о сути многих явлений не существует. Однако, без сомнения, можно сказать, что неравновесные процессы — новая синтетическая научная область, сближающая естественные и гуманитарные направления.

В этом разделе вы увидите, что многие понятия, которыми раньше пользовались только специалисты узких научных областей, теперь становятся междисциплинарными и используются в самых различных науках, в том числе и гуманитарных. Например, разве можно было вообразить, что такое малоизвестное в прошлом понятие гидродинамики, как «турбулентность», в наше время будет представлять общенаучный интерес?!

При чтении этого раздела вы еще раз убедитесь не только в пользе многостороннего рассмотрения изучаемого объекта, но и в его необходимости.

Примечание. Ниже мы будем иногда пользоваться термином «тепло», а не «теплота». Под теплотой мы понимали вид энергии, выделяющейся или поглощающейся в реакции. Термин «тепло» отсутствует в энциклопедическом словаре, тем не менее ниже мы будем его использовать, так как он применяется в переводах трудов бельгийского ученого И. Р. Пригожина. Понимайте этот термин так же, как вы его понимаете в бытовых ситуациях.

Прежде чем начинать обсуждение проблемы неравновесных процессов, нам следует ознакомиться с классификацией систем и их названиями. Эти названия широко используются и в естественных, и в гуманитарных науках. Вы не забыли, что такое система?

Система — это мысленно или реально обособляемые от окружающей среды тело или группа тел, части какого-то множества, находящиеся во взаимодействии, которое придает системе целостность. (Обратите внимание на требование обособленности системы от окружающей среды!) Система целостна, если удаление из нее хотя бы одного тела или одной части приводит к разрушению системы или образованию новой системы.

По возможности обмена энергией и веществом с окружающей средой системы разделяются на три вида.

Изолированная система не обменивается ни веществом, ни энергией с окружающей средой, не взаимодействует с ней. В некоторой степени термос (сосуд Дьюара) с плохо проводящей тепло пробкой приближается к изолированной системе. В изолированных системах самопроизвольно проходят процессы с возрастанием энтропии, и они совершаются до тех пор, пока энтропия не достигнет максимального значения. Изолированная система не обменивается с окружающей средой даже информацией.

Закрытая система обменивается с окружающей средой только энергией, но не веществом. (Нас такие системы сейчас интересовать не будут.)

Открытая система обменивается с окружающей средой веществом и энергией. Химический стакан с раствором, в котором протекает химическая реакция, — открытая система. Типичный пример открытой системы — живой организм.

К наиболее важному типу открытых систем относятся химические системы, в которых непрерывно протекают химические реакции, происходит поступление реагирующих веществ и энергии извне, образуются желаемые продукты реакции (с высокой степенью порядка или высокой энтропией), а отходы (с низкой степенью порядка и высокой энтропией) отводятся. Живые организмы можно также рассматривать как открытые химические системы, что позволяет исследовать процессы их развития и жизнедеятельности на основе законов термодинамики и кинетики неравновесных процессов.

Клетка живого организма и город — это открытые системы. Они существуют потому, что открыты, так как питаются потоками веществ и энергии из окружающей среды. Растущий кристалл также питается веществом (и отдает энергию), но кристалл можно изолировать от потока вещества, и он сохранится. Если же клетку или город изолировать от потоков веществ и энергии, т. е. пере-

крыть какую-либо связь с окружением (в том числе и информационную), они погибнут. Их нельзя изолировать от потоков, содержание которых они непрерывно перерабатывают.

Задание. Вспомните такие выражения, как «открытый и изолированный мир», «открытое и изолированное (за железным занавесом) общество». Попробуйте дать определение этим понятиям, исходя из типа систем. В виде каких систем можно рассматривать отдельные страны?

Процессы, проходящие в системах, можно разделить на равновесные и неравновесные.

Равновесные процессы — это процессы, приводящие систему в наиболее вероятное при данных условиях состояние, т. е. в равновесное состояние. К равновесному состоянию системы можно подойти с двух противоположных направлений. Как вы объясните это последнее положение?

Неравновесные процессы — это процессы, включающие неравновесные состояния.

То, что вы прочитали, не есть строгое определение с точки зрения логики, так как определяемое понятие (неравновесные процессы) выражается почти тем же понятием (процессы с неравновесными состояниями).

Задание. Что такое неравновесное состояние, вы знаете. Не смогли бы вы теперь попытаться составить строгое научное определение неравновесного процесса?

Напомним, что *неравновесное состояние* — это такое состояние системы, при котором она не пришла в состояние равновесия или была выведена из него. В неравновесной системе происходят процессы, которые стремятся вернуть систему в состояние равновесия, если нет препятствующих этому факторов (отвода или подвода энергии или вещества). Примеры самых общих неравновесных состояний: переход системы из неравновесного состояния в равновесное, переход системы из равновесного состояния в неравновесное, и, наконец, переход системы из одного неравновесного состояния в другое.

Более простыми для исследования являются свойства открытых систем вблизи состояния равновесия. Если отклонение открытой си-

стемы от равновесия мало и ее состояние изменяется медленно, то неравновесное состояние можно охарактеризовать теми же параметрами, что и равновесное: температурой и изобарным потенциалом. Степень неупорядоченности (беспорядка) таких открытых систем, как и систем в равновесном состоянии, характеризуется энтропией.

Классическая термодинамика (то, что мы изучали раньше), изучает равновесные процессы, а для неравновесных процессов устанавливает неравенства, которые указывают на возможное направление процесса.

Помните, мы говорили, что реакция возможна, если изобарный потенциал в системе участвующих в реакции веществ понижается, или что изменение изобарного потенциала в самопроизвольной реакции отрицательно, $\Delta G < 0$? А ведь это очень близко к представлениям неравновесной термодинамики. Действительно, мы рассчитываем изобарный потенциал (сумму) исходных веществ, находящихся в неравновесном состоянии (I), и вычитаем его из изобарного потенциала продуктов реакции, предполагая, что они будут находиться в равновесном состоянии. В неравновесной термодинамике могут быть сформулированы первое и второе начала термодинамики, аналогичные для классической (равновесной) термодинамики.

Отклонения термодинамических параметров от их равновесных значений вызывают в системе *потоки энергии и вещества*. Происходящие при этом процессы *переноса* приводят к росту энтропии системы. Рост (приращение) энтропии системы в единицу времени называется *производством энтропии*.

Явления переноса — это необратимые процессы, в результате которых в системе происходит пространственное перемещение вещества, электрического заряда, а также массы, импульса, энергии, энтропии или какой-либо другой физической величины. Явления переноса описываются кинетическими уравнениями.

Причины переноса — действие внешнего электрического поля, наличие пространственных неоднородностей состава, температуры или средней скорости движения частиц системы. Перенос физической величины происходит в направлении, обратном градиенту (см. ниже) этой величины. Перенос приближает систему к состоянию равновесия.

К явлениям переноса относятся: электрическая проводимость (перенос электрического заряда под действием внешнего электрического поля), диффузия (перенос вещества при наличии в системе градиента его концентрации), теплопроводность (перенос теплоты вследствие градиента температуры) и др. Поток тепла

пропорционален градиенту температур (закон Фурье), следовательно, градиент температуры есть та сила, которая создает поток тепла. Бывает, что градиент одной величины вызывает перенос другой физической величины.

Вы помните из курса физики, что такое градиент? *Градиент* — это мера изменения в пространстве какой-либо физической или химической величины на единицу расстояния. Например, градиент температуры горячей воды в стакане — это величина повышения температуры воды при перемещении термометра от дна стакана к поверхности воды, приходящаяся на 1 см высоты воды. Градиент температуры Земли — это величина повышения температуры Земли с продвижением в глубь Земли на единицу длины. Градиент концентрации раствора поваренной соли, полученного приливанием воды к находящемуся на дне стакана слою кристаллов, — величина понижения концентрации хлорида натрия при переходе от слоя воды вблизи кристаллов соли к поверхности воды.

При помощи градиента описывают изменение биохимических свойств организма по мере продвижения в заданном направлении, например изменение концентрации какого-либо белка при продвижении от центра желтка к его граничной поверхности в курином яйце. Градиент численности человека, приходящейся на определенную площадь поверхности Земли при удалении от центра города, используется в социологических исследованиях.

По сути, градиент может быть использован для характеристики изменения какой-либо величины во времени, а это есть скорость ее изменения. Например, изменение числа открытий в отдельной области науки или технологии за равные отрезки времени (1 год) в течение некоторого интервала времени (100 или 50 лет).

Чем выше градиент, тем сильнее перенос вещества или энергии из одной точки пространства в другую.

Если в систему поступает или из нее отводится энергия или вещество в достаточных количествах для прохождения процессов, возникает так называемое *стационарное состояние*, которое не изменяется со временем. При стационарном состоянии существенные признаки и величины системы сохраняются постоянными. Например, состояние потока жидкости стационарно, если скорость движения и другие характеристики (температура, концентрация) остаются в каждой точке пространства неизменными.

Стационарные системы обладают высокой устойчивостью, пока происходит приток энергии и вещества в систему и отвод образовавшихся продуктов и энергии.

Стационарное состояние отличается от состояния равновесия. При равновесии система имеет минимум энергии и производство энтропии равно нулю. В состоянии равновесия система обладает минимумом энергии, а в стационарном состоянии энергия системы поддерживается выше минимума. Поддержание стационарного состояния нуждается в непрерывном притоке вещества и энергии извне. Разумеется, стационарное состояние невозможно в изолированных системах.

Для подобного поддержания энергии и количества энергии на более высоком уровне система нуждается в притоке вещества и энергии извне, из другой, большей системы, поэтому в стационарном состоянии находится меньшая система, входящая в другую, большую систему.

Сейчас нас интересуют биологические стационарные системы. Эти системы развиваются в направлении усиления упорядоченности, т. е. к минимуму производства энтропии. Процесс упорядочения в такой системе возможен, если в ней протекают *сопряженные реакции* — одновременно и с ростом, и с понижением энтропии. В сопряженных процессах понижение энтропии в части системы возможно за счет ее общего повышения во всей системе в целом. Поэтому упорядочение и отвод энтропии сопряжены. Это и определяет термодинамическую возможность производства низкоэнтропийного упорядоченного продукта. Известно огромное число сопряженных реакций, в которых выделение энергии одной реакции служит движущей силой прохождения другой реакции.

Процесс упорядочения в стационарной системе характеризуется отрицательным изменением энтропии в местном (локальном) сопряжении с процессом положительного производства энтропии. Иногда этот процесс называют диспропорционированием энтропии. Диспропорционирование энтропии — сопряженные процессы.

Высокоэнтропийные продукты из стационарной открытой биологической системы удаляются, а низкоэнтропийные продукты продолжают развиваться и образуют новые системы. Для биологических систем, кроме того, важно, чтобы продукт одной стационарной системы становился исходным для следующей системы. Развитие последовательности стационарных систем составляет путь биологического развития (эволюции). Нарушение стационарных условий прекращает образование низкоэнтропийных структур, и система погибает.

Таким образом, согласно второму началу термодинамики в изолированной системе энтропия, возрастая, стремится к своему рав-

новесному максимальному значению, а производство энтропии — к нулю. В отличие от изолированной системы в открытой системе возможны стационарные состояния с постоянным производством энтропии, которая должна при этом отводиться от системы. Такое стационарное состояние характеризуется постоянством скоростей всех химических реакций и переноса веществ и энергии. При таком стационарном равновесии производство энтропии в открытой системе минимально (теорема Пригожина).

Теорема Пригожина относится к термодинамике неравновесных процессов и гласит, что стационарному состоянию системы (в условиях, препятствующих достижению равновесного состояния) соответствует минимальное производство энтропии. Если препятствий к достижению равновесия нет, то производство энтропии достигает своего абсолютного минимума — нуля. Для реальных систем теорема справедлива лишь приближенно, поэтому минимальность производства энтропии для стационарного состояния не является столь общим принципом, как максимальность энтропии для равновесного состояния.

Наиболее интересные свойства открытых систем обнаруживаются при их неравновесном состоянии. В процессах в таких открытых системах возможно осуществление устойчивых неравновесных (в частном случае — стационарных) состояний, далеких от состояния термодинамического равновесия и характеризующихся определенной упорядоченной структурой.

Эту структуру называют *диссипативной* по определению И. Р. Пригожина, так как ее осуществление требует непрерывного обмена веществом и энергией с окружающей средой. Таким образом, вдали от равновесия в системе может самопроизвольно (спонтанно) совершаться переход от хаоса (беспорядка) к порядку и могут возникать новые структуры.

Диссипация — это рассеяние, улетучивание чего-либо. Например, рассеивание атмосферы планет вследствие ухода молекул составляющих атмосферу газов в космическое пространство. Диссипация энергии — это переход части энергии упорядоченного процесса в энергию неупорядоченного процесса и в конечном счете в тепловую энергию (например, теплота трения) или переход энергии ветра в теплоту.

Почему же структуры названы диссипативными, ведь диссипация означает «рассеяние»? Наверное, потому, что эти структуры возникают при увеличении степени беспорядка в системе, когда происходит рассеяние вещества и энергии. Неожиданно в возрас-

тающем или установившемся хаосе возникает упорядоченное образование — диссипативная структура.

Диссипативная структура — форма упорядочения в условиях неравновесных процессов, когда система теряет устойчивость.

Одной из интересных особенностей диссипативных структур является их *когерентность*, т. е. согласованное протекание во времени нескольких процессов. Система ведет себя как единое целое, в котором существуют дальнедействующие силы. Система структурируется так, как если бы каждая молекула была информирована о состоянии системы в целом. Разве мы не наблюдаем того же в жизни муравейника, природы и даже человеческого общества? Понятие когерентности близко к понятию сопряженных процессов, о которых мы будем говорить немного ниже.

Накопление в открытых системах активных продуктов реакций или теплоты может привести к *колебательному* (самоподдерживающемуся) режиму реакций. Для этого необходимо, чтобы в системе происходило ускорение реакции под воздействием либо ее продукта (автокатализ), либо теплоты, выделяющейся при реакции. При этих условиях в химической открытой системе возникают незатухающие саморегулирующиеся химические реакции. Химики называют такие реакции колебательными. В колебательной реакции происходит периодическое изменение концентрации реагентов (химические часы). Эти реакции считаются диссипативными структурами. Колебательные системы и реакции относятся к числу нелинейных, так как их свойства зависят от проходящих в них процессов и описываются нелинейными уравнениями.

Колебательные реакции возможны в открытых системах вблизи стационарного сильно удаленного от равновесия состояния. В такой реакции колеблется скорость производства энтропии, знак которой положителен.

В неравновесных условиях протекают процессы самоорганизации различных типов. Одни из них приводят к установлению химических колебаний, другие — к появлению пространственных структур. В колебательных химических реакциях протекают процессы самоорганизации вещества и повышения упорядоченности.

Многие процессы природы схожи с химическими колебательными процессами. Например, рассмотренная в начале 30-х гг. XIX столетия итальянским математиком В. Вольтерра система «хищник-жертва». Увеличение численности жертв способствует усиленному размножению хищников, а рост численности хищников, наоборот, — снижению численности жертв. Хотя таким пу-

тем равновесие в природе и поддерживается, но благодаря запозданию в размножении животных оно приобретает форму *волн жизни* — колебаний численности животных. Подобный же подход можно использовать для описания ферментативных процессов, одновременно протекающих в организме, и для управления ими. А разве у человека ежесуточная смена «сон-бодрствование» не похожа на колебательную реакцию?

Термин «волны жизни» как колебания или флуктуации численности особей в популяции был введен российским биологом С. С. Четвериковым в 1915 г. Впоследствии этот термин был заменен понятием «популяционные волны».

Математически колебательные реакции и волны жизни описываются аналогично.

Изучение химических колебательных реакций представляет интерес не только для математиков, физиков, химиков и биологов, но и для экономистов и социологов. Более того, теория открытых систем, ее выводы и рекомендации используются в самых различных областях знаний и технологий, например в переработке информации, функционировании транспортных узлов, работе систем энергоснабжения и др. Подобные системы хотя и не являются термодинамическими, но описываются уравнениями, аналогичными рассматриваемым для физико-химических и биологических систем. Для всех этих систем существуют общие приемы описания и нахождения путей их оптимального (наилучшего) функционирования.

При изучении неравновесных процессов и чтении различной литературы вам часто встретится понятие «*флуктуация*». Флуктуация — случайное отклонение наблюдаемой физической величины от средних значений. Флуктуации происходят у любых величин, зависящих от случайных факторов и описываемых методами статистики (случайный процесс). Простейшей количественной мерой флуктуации величины служит ее дисперсия, т. е. средний квадрат отклонения величины от его среднего значения.

В XIX в. Л. Больцман выдвинул так называемую флуктуационную космологическую гипотезу, согласно которой весь наблюдаемый звездный мир, включая Солнечную систему, является одной из грандиозных флуктуаций во Вселенной, стремящейся к состоянию термодинамического равновесия («тепловая смерть» Вселенной). Примерно $2 \cdot 10^{10}$ лет тому назад произошла взрывная флуктуация в одной точке пространства, в результате которой из фотонов и нейтрино возникли электроны, протоны и нейтроны, а в дальнейшем из них — атомы элементов.

Земля существует около $4,5 \cdot 10^9$ лет, а жизнь на ней зародилась около $3,5 \cdot 10^9$ лет назад. Наша Вселенная расширяется, Солнце охлаждается. Это — необратимые процессы, но их необратимость относится к тому отрезку времени, в котором мы живем. После прекращения расширения Вселенной (если такое случится), возможно, начнется необратимое сжатие Вселенной. После охлаждения Солнце может вспыхнуть новой яркой звездой.

Еще один очень важный термин — *бифуркация*.

В биологии под бифуркацией понимают какое-либо раздвоение, например трахеи на два бронха. В географии это разделение реки на две ветви. В педагогике бифуркация (то же, что фуркация) — построение учебных планов школы по специализациям (естественные науки, гуманитарные науки и др.). Если учебные планы разделены на два направления, это бифуркация, если на несколько — полифуркация.

Задание. Попробуйте самостоятельно предположить, что понимается под бифуркацией в теории неравновесных процессов.

А как же образовалась наша Вселенная после Большого взрыва? Какие процессы проходили в материи, чтобы возникли космические объекты? После Большого взрыва Вселенная состояла из расширяющегося во все стороны потока частиц — протонов, нейтронов, электронов, нейтрино, фотонов и др. Эти частицы, объединяясь, производили атомы элементов, сначала легких, а затем все более тяжелых. Космический газ не смог находиться в состоянии равномерного неупорядоченного распределения частиц в пространстве, в нем начались процессы космической самоорганизации — образовывались облака в форме длинных нитей, в которых плотность материи (веществ, полей) стала выше, чем в соседних областях. В процессе эволюции Вселенной нити связывались в космические образования, напоминающие узлы. Из этих узлов сформировались впоследствии галактики с их скоплениями. В одной из них находится мельчайший космический объект — Земля с веществом очень высокой организации — живыми организмами.

Пусть система уходит все дальше от состояния равновесия, например, при увеличении концентрации компонентов или при изменении температуры. При достижении некоторого неравновесного состояния система теряет устойчивость. Это критическое состояние системы называется *точкой бифуркации*, потому что

далее система может изменяться в *двух различных направлениях*. В точке бифуркации система становится неустойчивой и выбор того или иного направления ее развития определяется случайной флуктуацией. Это одно из интереснейших объяснений того, как из хаоса (беспорядка) возникают упорядоченные структуры, и жизнь в том числе.

Бифуркация возникает, когда система отклоняется от равновесного или стационарного состояния, происходит срыв в ее поведении и она теряет устойчивость.

Теперь ознакомьтесь с поразительным примером, казалось бы, крайне далеким от общенаучных представлений — течением жидкости. Вы из курса физики знаете, что при определенной скорости жидкости ламинарное течение сменяется на турбулентное. Вы вспомнили, что ламинарное течение — это течение, при котором жидкость или газ перемещаются слоями без перемешивания. «Турбулентное течение — это течение, при котором частицы совершают *неупорядоченные, хаотические* движения, а скорость, температура, давление и плотность испытывают флуктуации» — так написано в энциклопедическом словаре. Обратите внимание на слова, выделенные курсивом.

Долгое время турбулентность отождествлялась с хаосом или шумом. Хотя в макроскопическом масштабе турбулентное течение кажется совершенно беспорядочным, но в микроскопическом масштабе оно высокоорганизовано. При турбулентном течении имеется когерентное (согласованное) поведение миллионов молекул. С этой точки зрения переход от ламинарного течения к турбулентному является процессом самоорганизации. Часть энергии, которая в ламинарном течении находилась в тепловом движении молекул, переходит в макроскопическое организованное движение.

Задание. Представьте себе людской поток в длинном коридоре. Когда этот поток ламинарен и когда турбулентен? Когда людской поток более организован?

Еще совсем недавно кто бы мог подумать, что в турбулентном потоке жидкости с завихрениями, мешающими плавному течению, порядок выше, чем в спокойном ламинарном потоке! Упорядоченные структуры в потоке возникают в системе, далекой от равновесия. В потоке воды их природу можно было бы объяснить водородными связями, но турбулентность образуется и в трубах,

пропускающих бензин, нефть и даже газ! Вихревые облака на небе — это тоже упорядоченные структуры, представляющие собой гигантскую флуктуацию, возникающую из флуктуации на молекулярном уровне. В расширяющейся неравновесной Вселенной потоки материи (веществ и полей) приводят к невероятным по размерам завихрениям типа Млечного Пути и спиралевидных галактик. Возникает масса других не решенных наукой вопросов: как двигаются электроны в металлической проволоке, как течет кровь по кровеносным сосудам (при ламинарном или турбулентном течении возникает опасность закупорки кровеносных сосудов), как перемещаются массы воды в реках и в океанических течениях, к каким последствиям может привести турбулентность потока космических частиц и т. п.

Еще одним поразительным примером процесса в неравновесной системе, приводящей к самоорганизации, могут служить так называемые *ячейки Бенара*. Они возникают в горизонтальном слое при нагревании жидкости, когда в ней образуется вертикальный градиент температуры.

Нижний слой жидкости нагревается, и возникает поток (стационарный) тепла, идущий снизу вверх. Когда градиент температуры достигает некоторого порогового значения, состояние покоя жидкости перестает быть устойчивым. Возникает конвекция, т. е. перемещение частей жидкости (или газа). Казалось бы, конвекция должна соответствовать понижению упорядоченности (порядка) в системе. Так считалось раньше.

Однако в соответствии с теорией неравновесных процессов при конвекции происходит согласованное (когерентное) движение участков жидкости (ансамблей молекул). Миллионы молекул жидкости передвигаются согласованно, и конвективное движение жидкости порождает сложную пространственную структуру, которую можно наблюдать в виде правильных шестиугольников, ячеек Бенара.

Ячейки Бенара представляют собой диссипативные структуры, в ячейке тепловой поток становится источником порядка (в классической термодинамике тепловой поток приводил к росту неупорядоченности системы).

Ячейки Бенара, как считают некоторые исследователи, являются моделью, воспроизводящей условия существования жизни на Земле. Земля получает от Солнца энергию, биосфера Земли перерабатывает эту энергию, что сопровождается местным увеличением порядка (живые организмы) и его общим понижением (ростом энтропии), и выбрасывает в космос образовавшуюся энтропию.

В ячейках Бенара огромное число молекул жидкости движется совместно в одном направлении, как будто ими кто-то управляет. С точки зрения нашего повседневного знания вероятность возникновения ячеек Бенара бесконечно мала, тем не менее мы их наблюдаем. Если окажется, что ядро Земли жидкое, то течение жидкости, возможно, имеет упорядоченный характер. Это могло сказаться на строении верхних частей земной коры и, возможно, проявляется в некоторых особых точках земной поверхности (магнитные аномалии, ощущение человеком страха и тревоги, отсутствие животных и даже необъяснимый Бермудский треугольник). А не образовались ли материи как следствие гигантских флуктуаций типа ячеек Бенара?

Как объяснить, почему сечение ячейки Бенара имеет вид шестиугольника, а не треугольника или квадрата?

В момент образования материи Вселенная находилась в крайне неравновесных условиях. Все дальнейшие процессы формирования Вселенной — это также неравновесные процессы. Без неравновесности в современной Вселенной материя и антиматерия содержались бы в равных количествах и наблюдались бы флуктуации, приводящие к местным избыткам то материи, то антиматерии. Но в нашей Вселенной материя преобладает. Следовательно, наша Вселенная — неравновесная система. Именно в этих неравновесных условиях в открытой системе (Земля) прошли процессы самоорганизации материи и возникла жизнь.

Теория открытых систем важна для понимания физико-химических процессов, лежащих в основе жизни, так как живой организм представляет собой устойчивую саморегулирующуюся открытую систему, обладающую высокой организацией как на молекулярном, так и на макроскопическом уровне.

Подход к живым системам как к открытым системам, в которых протекают химические реакции, открывает новые пути для исследования процессов самоорганизации на ранних этапах возникновения жизни. Основателем широкого привлечения теории неравновесных систем к живым организмам и объяснению происхождения жизни считают русского ученого, работающего и проживающего в Бельгии, нобелевского лауреата И. Р. Пригожина.

Сейчас эта новая наука стремительно приобретает все большее значение. Математический аппарат этой науки чрезвычайно сложен, и поэтому в учебниках химии нет никаких сведений о неравновесных процессах. Эта наука вплотную подошла к объяснению сущности происхождения жизни.

Система (вещество) в условиях неравновесности, особенно сильной, обладает высокой чувствительностью к малейшим изменениям условий, к флуктуациям и внешним воздействиям, даже слабым (например, гравитационное поле Земли или магнитное поле). При этих условиях система приобретает способность воспринимать различия, неощутимые в равновесных условиях. «Этим сильно неравновесная область разительно отличается от равновесной, где для перехода от одной структуры к другой требуются сильные возмущения», — утверждает И. Р. Пригожин.

Таким образом, в открытых системах источником порядка является неравновесность. Неравновесность есть то, что порождает «порядок из хаоса». Именно так и назвал И. Р. Пригожин одну из своих книг.

А как же из хаоса, беспорядочного распределения частиц, атомов или молекул, возникают скопления частиц, приводящие в конечном итоге к появлению живых организмов? Представим себе большой сосуд, заполненный молекулами, беспорядочно передвигающимися в пространстве. Система находится в равновесном состоянии (по крайней мере с химической точки зрения). Случайно две частицы, обладающие энергией, достаточной для преодоления взаимного отталкивания электронными оболочками (энергия активации), сближаются, происходит мгновенное смещение наружных электронных оболочек с образованием диполей и слабым электростатическим взаимодействием между частицами. Возникновение связи между атомами или молекулами сопровождается выделением энергии. Энергия остается на образовавшейся паре частиц, что делает ее нестабильной, и она может распасться на две исходные частицы.

Если в этот момент к объединенной паре частиц подлетит третья частица, которая примет избыток энергии, то возможно существование связанных вместе трех исходных частиц. Далее может произойти распад этого ассоциата частиц, но к нему может присоединиться четвертая частица, что уменьшит запас энергии этого скопления частиц. Далее судьба ассоциата частиц, как и раньше, может проходить по случайному выбору двух путей (бифуркация) — он или распадется, или присоединит еще одну новую частицу. Образование ассоциатов частиц происходит благодаря возникающим между ними слабым силам Ван-дер-Ваальса или другим видам межмолекулярных взаимодействий. В конце концов при подходящих условиях (концентрация частиц, температура, поля и другие факторы) и образуется живая система. Она возникла из хаоса (беспорядка)!

Живые системы открыты и неравновесны. По Пригожину, материя порождает необратимые процессы, а необратимые процессы организуют материю. Вдали от равновесия наблюдаются процессы самоорганизации, приводящие к образованию упорядоченных структур.

Закон возрастания энтропии в классической термодинамике описывает мир как постоянно переходящий (эволюционирующий) от порядка к хаосу. Однако природа показывает, что в ней непрерывно из простого возникает сложное. Как из хаоса возникает структура?

На рисунке 74 показана схема эволюции материи и вещества из состояния разрозненных фундаментальных частиц (для простоты: электронов, протонов и нейтронов) до состояния Вселенной, организмов и мысли. На этой схеме каждый новый уровень организации вещества возникает благодаря бифуркации нижележащего уровня. Возвращение назад возможно, но оно не приводит к новым



Рис. 74. Схема эволюции материи и вещества из фундаментальных частиц и уровни организации вещества

образованиям, и мы их просто не замечаем на фоне существующих на сегодняшний день уровней организации вещества и организмов.

По теории Дарвина, сначала происходит флуктуация вида, после чего вступает в силу отбор и начинается необратимая биологическая эволюция с непрерывным усложнением организмов (структур). Раньше считалось, что существует противоречие между теорией Дарвина и вторым началом термодинамики. Действительно, по Дарвину, в процессе биологического развития степень упорядоченности в системе возрастает. Согласно же второму закону термодинамики, в любой закрытой системе в процессе эволюции степень упорядоченности понижается, а степень хаотичности (энтропия) возрастает.

Это противоречие перестало быть противоречием, когда поняли, что существуют два принципиально различных процесса эволюции: процессы в закрытых системах ведут к тепловому равновесию (физическому хаосу), а процессы в открытых системах могут быть процессами самоорганизации.

Пригожин отмечает, что причина этого кроется в неравновесности, благодаря которой поток вещества или энергии становится источником порядка. При неравновесности у системы в точке бифуркации есть два возможных пути — из одного состояния хаоса перейти в другое, еще более хаотичное, или в состояние более упорядоченное (частицы связываются друг с другом сначала в небольшие агрегаты, а затем во все большие по размерам).

В состоянии равновесия материя, по Пригожину, «слепа», тогда как в сильно неравновесных условиях она обретает способность воспринимать различия во внешнем мире (например, слабые гравитационные и электрические поля) и «учитывать» их в своем развитии и функционировании.

Когда система достигает точки бифуркации, невозможно предсказать дальнейшее ее развитие. Если на систему вблизи точки бифуркации производится даже слабое воздействие, система как бы «колеблется» перед выбором одного из нескольких путей эволюции. Флуктуация заставляет систему выбрать ту ветвь, по которой будет происходить дальнейшая эволюция системы. Таких ветвей может быть несколько. Переход через бифуркацию в ту или иную сторону такой же случайный процесс, как бросание монеты. Даже небольшая флуктуация может послужить началом эволюции в совершенно новом направлении, которое непредсказуемо изменит все поведение системы. Флуктуация вынуждает систему выбрать ту ветвь своего развития, по которой будет проис-

ходить дальнейшая эволюция системы. Неизбежно напрашивается аналогия с социальными явлениями и даже историей.

И. Р. Пригожин называет ситуацию, возникающую после воздействия на неравновесную систему, *порядком через флуктуацию*.

Пригожин задает вопрос и на него же отвечает: «...закон возрастания энтропии описывает мир как непрестанно эволюционирующий от порядка к хаосу. Вместе с тем, как показывает биологическая или социальная эволюция, сложное возникает из простого. Как такое может быть? Каким образом из хаоса может возникнуть структура? В ответе на этот вопрос ныне удалось продвинуться довольно далеко. Теперь нам известно, что неравновесность — поток вещества или энергии — может быть источником порядка».

Не думали ли вы, почему сердце расположено в левой половине туловища, а не в правой? Почему большинство раковин улиток завито в одну сторону, например у нашего обычного прудовика или садовой улитки — вправо? Почему молекула самой важной для нашей жизни нуклеиновой кислоты ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) закручена в виде винта влево? И. Р. Пригожин считает, что дисимметрия многих природных объектов произошла из-за всего-навсего одного события, случайно отдавшего предпочтение одной из двух возможных структур. В точке бифуркации у неравновесной системы появляется произвольный и непредсказуемый выбор одного пути из двух (или нескольких) дальнейшего развития. Система случайно отдает предпочтение одному из двух возможных.

Вблизи точек бифуркации в системе происходят флуктуации — система стоит перед выбором одного из нескольких путей эволюции. В точке бифуркации имелся равновероятный выбор правосторонней и левосторонней структур ДНК. Система случайно сделала выбор (отдала предпочтение) левосторонней структуре ДНК, а далее начался автокаталитический процесс порождения левосторонними молекулами подобных себе молекул ДНК.

В то же время можно предположить борьбу правосторонних и левосторонних молекул, в которой победили левосторонние молекулы. И. Пригожин отмечает, что пока рано говорить о действительном ходе событий.

Отдельная раковая клетка в состоянии бифуркации должна выбрать один из путей — либо погибнуть, либо выжить. В результате флуктуации она, если выживает, становится способной к непрерывному и неограниченному размножению, и тогда опухоль разрастается.

Еще один пример И. Пригожина, удивительно ярко показывающий самоорганизацию в первоначально беспорядочной системе при постройке термитами термитника (гнезда), представлен на рисунке 75. На первой стадии строительства (*а*) термиты приносят и беспорядочно разбрасывают на каком-то участке комочки земли, которые они пропитывают пахнущим веществом. Начальной флуктуацией является случайное близкое расположение двух комочков земли (*б*). Более сильный запах этих двух комочков начинает привлекать все большее число термитов с новыми комочками земли, что усиливает запах кучки комочков. Так возникает скопление комочков и происходит рост термитника (*в*). Найдите в процессе строительства термитника точку бифуркации.

Существует и другое предположение — о коллективном разуме термитов. Это предположение И. Пригожин не принимает.

Идея о возникновении термитника, о появлении первых объединений частиц, об основании поселений и городов едина. И она выражается общей схемой (рис. 75). Чем больше объектов описывает данная научная идея и теория и чем различнее по своей сути эти объекты, тем ценнее идея и теория.

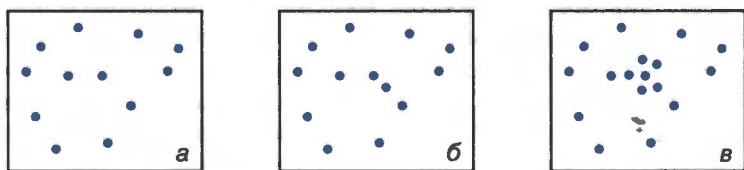


Рис. 75. Схема возникновения гнезда термитов (самоорганизация в первоначально беспорядочной системе)

Дарвиновская эволюция происходит из-за конкуренции за источники существования, и выживают организмы, наилучшим образом приспособившиеся к существованию в данной среде. В этой конкуренции новые организмы уничтожают старые, вытесняют их из природной среды.

В отличие от дарвиновской теории эволюционное упорядочение, по И. Пригожину, не требует исчезновения предшествующих организмов. Поэтому-то мы и живем вместе с вирусами, бактериями, крокодилами, обезьянами и первобытными племенами. Конечно, в ходе эволюции отдельные виды вымирали, но в целом новые виды не заменяли старые.

Повторим еще раз основные положения биологической эволюции и сравним эволюцию по Дарвину с эволюцией по теории неравновесных процессов.

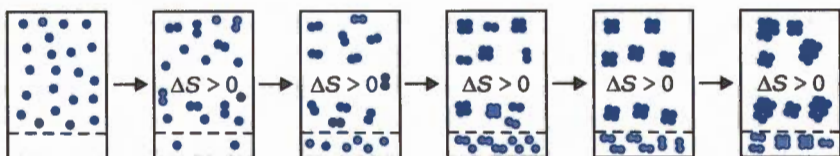
Второй закон термодинамики утверждает, что природные процессы протекают в направлении роста энтропии или понижения порядка в системе. Но мы знаем, что возникновение и развитие жизни связано с возникновением порядка и непрерывным его повышением. Как преодолеть требование второго закона термодинамики и существование жизни? Для ответа на этот вопрос мы привлекли к рассмотрению изолированные и открытые системы. Изолированные системы не обмениваются со своим окружением, т. е. с большей по размерам системой, в которой они находятся. Если в изолированной системе протекает какой-либо процесс, то он сопровождается повышением беспорядка или увеличением энтропии $\Delta S > 0$. Но в открытой системе могут проходить процессы упорядочения за счет того, что из открытой системы могут выбрасываться в окружающую ее систему высокоэнтропийные продукты, образующиеся в этой открытой системе (это называется стоком энтропии).

Эволюция жизни начинается в неорганическом мире в условиях неравновесия в системе. Химическое равновесие — смерть развивающейся системы, в том числе и живой системы. Жизнь представляет непрерывную борьбу с переходом в равновесное состояние.

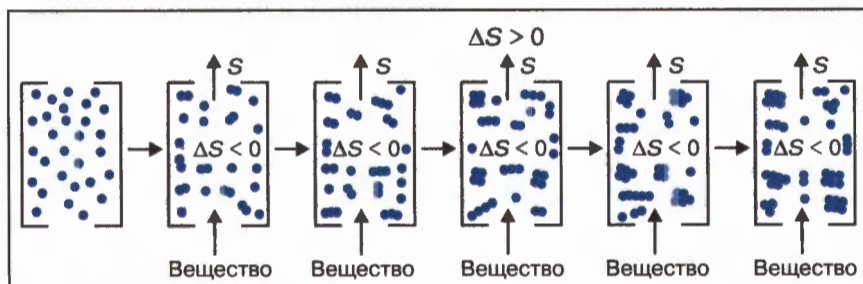
Атомам и молекулам энергетически выгодно объединяться в более сложные и более упорядоченные частицы из-за того, что энергия системы понижается благодаря выделению энергии при образовании химических связей. Биологически отдельным особям выгодно объединяться в сообщества. Почему люди объединяются? Что им это дает? Что дает человечеству объединение в различные по своим размерам группы?

Объединение биологических объектов от клеток и до человека есть проявление закона эволюции материи в сторону ее усложнения в условиях неравновесности системы.

На рисунке 76 схематически показано сравнение двух типов эволюции. Верхняя часть рисунка схематически показывает эволюцию по Дарвину. Прямоугольники изображают изолированные системы, а черные кружки изображают объекты окружающего нас мира. Это могут быть атомы, молекулы, более сложные частицы, биологические объекты и даже люди. Внизу каждого прямоугольника пунктиром отделено место для уходящих из эволюции объектов. Черные кружки объединяются, и происходит упорядочение организмов. Несмотря на то что объединение сопровождается упорядочением, в каждой изолированной системе благодаря проходящим в ней процессам энтропия возрастает.



Эволюция в изолированной системе (естественный отбор по Дарвину)



Эволюция в открытой системе, находящейся в изолированной системе

Рис. 76. Сравнение эволюции в изолированной системе с эволюцией в открытой системе

По мере развития системы простые объекты оказываются менее приспособленными к существованию, они уничтожаются естественным отбором, а остаются более упорядоченные и приспособленные к существованию объекты. В дарвиновском учении эволюционные изменения связаны с изменениями окружающей среды, и организмы изменяются, пока изменяется окружающая их среда.

Нижняя часть рисунка показывает эволюцию в соответствии с теорией неравновесных систем. В большом прямоугольнике, изображающем большую изолированную систему, помещены открытые прямоугольники меньшего размера, символизирующие открытые системы. В малый прямоугольник, т. е. в открытую систему, поступает вещество (и энергия), а из нее происходит отток энтропии (удаляется высокоэнтропийный продукт) в большую изолированную систему. В открытой системе энтропия понижается из-за развития высокоорганизованных организмов, но в большой системе энтропия в целом понижается.

Обратите внимание: несмотря на непрерывное упорядочение в системе, в ней (в малых прямоугольниках) сосуществуют и простые, и более сложные объекты! Открытая система стремится быть в таком состоянии, чтобы в ней проходили процессы, препятствующие росту энтропии, т. е. процессы образования упорядоченных структур.

Живые организмы — это высокоорганизованная, высокоупорядоченная материя, это — низкоэнтропийные системы. Противоречие возникновения и развития живых организмов исчезает, если рассматривать живой организм не как изолированную, а как открытую систему. Действительно, любой живой организм обменивается со средой, т. е. с большей системой, менее упорядоченным веществом и энергией. В открытых системах не обязательно подчинение второму закону термодинамики $\Delta S \geq 0$. Уменьшение энтропии в открытой системе перекрывается с некоторым избытком увеличением ее в окружающей системе.

Задание. Как вы думаете, почему отток (сток) энтропии из открытой системы в окружение численно несколько больше, чем ее понижение при развитии живого организма?

Теперь вам понятно, почему до сих пор в Африке и в Южной Америке существуют племена с первобытным образом жизни. Почему они не развились и столь сильно отстали от нас? Объяснение может быть таким: они живут в равновесии с природой — поглощают такое количество пищи, убыль которой постоянно компенсируется природой. Постоянный в течение тысячелетий климат не заставляет их придумывать согревающую одежду и конструировать теплые дома. Лекарства заменяются растениями, а непродолжительная жизнь человека поддерживается высокой рождаемостью.

Но стоит этому равновесию нарушиться — изменится климат, начинает не хватать пищи, возникают эпидемии, и первобытный человек в условиях возникшей неравновесности из шкур животных шьет себе меховые накидки, начинает перемещаться в новые районы, заниматься земледелием и животноводством... строить небоскребы, изобретать автомобили, телевидение и компьютеры. Наша цивилизация есть результат существования человека в неравновесных условиях. Эта неравновесность проявляется в самых различных аспектах жизни, и борьба человека с этим явлением природы ежедневно создает нечто новое в нашей жизни.

Равновесие исключает развитие системы. Когда наступает термодинамическое равновесие человека с окружающей средой, когда человек начинает жить в покое, а не в движении против сил, побуждающих его к равновесию, он погибает. Равновесие означает смерть любой развивающейся системы.

В эволюции в условиях неравновесности имеющиеся старые образования могут не исчезать, а приспосабливаться к новым усло-

виям среды, что мы и наблюдаем: вместе с нами сосуществуют древние бактерии, папоротники, насекомые, рыбы, черепахи и обезьяны. Кроме того, в живых организмах могут сохраняться многие ненужные, возникшие случайно и исчезнувшие или устаревшие для жизни признаки. Почему у человека две почки и двое легких, а не два сердца или два желудка (ведь два глаза и два уха ему не нужны!)? Зачем человеку аппендикс, ногти на пальцах ног, волосы? А как объяснить невероятную сложность биохимических процессов? А как объяснить избыточность и ненужность многих органов у различных животных (рыбы невероятной формы, сроки ног у сороконожки, хвосты павлинов или попугаев и т. п.)?

Когда вы приходите в зоопарк или смотрите фильм о природе Африки, не думайте, что человек произошел от той обезьяны, которую вы видите. Современная обезьяна и человек произошли от одного предшественника, и их эволюция (развитие) пошла по двум линиям, взявшим начало от одной бифуркации. И каждая из этих линий подверглась последующим многочисленным бифуркациям. Человек не произошел от неандертальца. Оба они произошли от единого предшественника. Можно сказать, что слон и человек произошли от амебы, но тогда, когда случилась бифуркация древнейшей амебы, она была не такой, как сейчас.

А не возникала ли у вас мысль, почему в джунглях (например, на о. Суматра) рядом живут волосатые человекообразные орангутанги и безволосые первобытные люди? Почему люди потеряли волосистой покров? В джунглях на них не падает прямой солнечный свет, им не приходится бегать (в отличие от постоянно прыгающих обезьян), в лесу не так уж и жарко. Волосы на теле им бы не помешали.

Быть может, мы имеем примеры нецелесообразного выбора природой результатов случайных бифуркаций? Нецелесообразностей в природе огромное число! Зачем кенгуру нужна сумка? Почему курица несет яйца, а не рождаются сразу птенцы? Почему именно пять пальцев на руках и ногах у человека и животных? Ведь иногда рождаются детеныши с большим или меньшим числом пальцев. Десять пальцев на руке — и как быстро мы бы работали с клавиатурой компьютера! Если хобот слона целесообразен, почему его нет у человека? Примеров можно привести множество.

Наиболее приемлемое объяснение — случайность выбора пути эволюции и сохранение жизни тем организмам, которые соответствуют природным условиям. Вся наша жизнь состоит из мелких бифуркаций. Поэтому-то мы не знаем, что будет с нами через год,

день, час — заболеем ли мы, поправимся или перестанем жить. В открытых неравновесных системах предсказание пути будущего развития невозможно, так как результат бифуркации случаен. Тем не менее с большей вероятностью сохраняются те результаты, которые лучше соответствуют состоянию окружения (температура, давление, наличие пищи, партнеров и т. п.). Эта неопределенность будущего начинается на уровне разрозненных частиц вещества, продолжается до уровня развития Вселенной и захватывает жизнь человека.

Непредсказуемость жизненных поворотов происходит при неуклонном и равномерном (?) ходе времени, изменить который невозможно. А может быть, времени нет и его придумал человек? Но это уже другой вопрос, и И. Пригожин пытается дать на него ответ. Бесконечна ли Вселенная в пространстве, бесконечно ли много в ней количества и видов материи (масса, энергия, мысль, информация и др.), бесконечно ли время существования Вселенной? Трудно предположить, что человечество когда-нибудь прекратит свое существование — всего за несколько тысячелетий и тем более за последние десятки лет человек достиг столь высоких научных высот, что через несколько веков ему будут не страшны какие-либо космические или вселенские катастрофы. Но почему в бесконечно долго существующей Вселенной жизнь проявляется только на Земле? Не будет ли перед человеком через тысячелетие стоять проблема космической экологии — как не загрязнить Галактику или Млечный Путь? Как бороться с выбросом в космос вредной информации, похожей на современные компьютерные вирусы? В других мирах жизнь находится в той же стадии развития, как на Земле? Вселенная — открытая или закрытая система? Станет ли Вселенная равновесной? Но даже если и наступит равновесие, человеку нет смысла волноваться — в равновесных системах возможны бифуркации, и из хаоса будут возникать материальные объекты!

При обсуждении процессов возникновения живых организмов помните, что необходимо, чтобы с химической реакцией, доставляющей энергию, могли сопрягаться химические реакции, способные к созданию низкоэнтропийного продукта, т. е. реакции, идущие с усложнением организации. Но и этого недостаточно. Для упорядочения в некотором месте системы необходимо, чтобы с этим процессом сопрягался процесс разупорядочения и высокоэнтропийные вещества отводились из системы. Поэтому в основе биологической эволюции лежит упорядочение, которое происхо-

дит благодаря «диспропорционированию» энтропии в сопряженных процессах.

Эволюция происходит благодаря результатам флуктуации, создающим местную упорядоченность и в результате этого организмы. Эволюция двигает природу в сторону уменьшения энтропии в открытой системе. Самопроизвольное упорядочение — это флуктуация энтропии, ее понижение. Однако всегда изменение энтропии в системе (окружающей данную открытую систему) равно сумме ее изменений в отдельных частях системы.

Таким образом, некоторую область, в которой совершается самопроизвольный процесс упорядочения, можно рассматривать как открытую систему, находящуюся в закрытой системе. Мы до сих пор не знаем, какой системой является наша Вселенная — открытой или закрытой. Если масса Вселенной столь велика, что свет, информация (сигналы) и тем более вещество покидать ее не могут, то такая система изолированная. Но тогда возникает вопрос, что же случится со Вселенной, когда ее энтропия станет максимальной?

Сейчас Вселенная расширяется. Будет ли она расширяться до бесконечности или же начнет через невообразимый интервал времени сокращаться и превратится в исходную точку? Но представить себе прекращение жизни через почти бесконечный интервал времени невозможно — за несколько тысячелетий человек достиг таких успехов, что каждый год приносит нам новые достижения, и в будущем человек, наверное, не позволит природе уничтожить жизнь.

Другое различие между теорией эволюции Ч. Дарвина и теорией эволюционного упорядочения по И. Пригожину заключено в ответе на вопрос: возможна ли эволюция в условиях неизменности внешней среды (постоянный климат, полный достаток в пище, отсутствие врагов и т. п.)? По Ч. Дарвину эволюция должна бы остановиться, а по теории неравновесных процессов она будет продолжаться (пока система открыта).

Самое удивительное, что никто из ученых и философов не может объяснить цель эволюции. Неужели у жизни нет цели? Упорядочение как производство низкоэнтропийного продукта (организмов) также не объясняет, для чего оно происходит.

Остановимся кратко на еще одном важном вопросе теории неравновесных процессов: как будет вести себя неравновесная система при введении в нее новых составляющих, способных размножаться и вовлекать во взаимодействие различные процессы, протекающие в системе. Вводимые в небольшом количестве в систему

новые составляющие приводят к возникновению новых реакций. Новые реакции начинают конкурировать со старыми. Если система структурно устойчива относительно вторжения новых составляющих, то новый режим функционирования не устанавливается, а сами эти новые составляющие погибают. Но если новые составляющие и флуктуации успешно приживаются (например, если новые составляющие размножаются достаточно быстро и успевают захватить систему до того, как погибнут), то вся система перестраивается на новый режим функционирования.

Задание. Вспомните, что такое параллельные реакции, и подумайте, какое отношение они могут иметь к обсуждаемому вопросу.

Простейшим примером такого явления может служить образование различных продуктов в результате полимеризации мономеров А и В. Какой полимер будет преобладать — АААА..., ВВВВ..., АВАВ... или другие?

По тем же причинам так опасны для человека новые вирусы, выведенные в лаборатории или проникшие к нам из космоса.

И. Пригожин пишет: «...Идеи о нестабильности флуктуации начинают проникать в социальные науки. Нынче мы знаем, что человеческое общество представляет собой необычайно сложную систему, способную претерпевать огромное число бифуркаций, что подтверждается множеством культур, сложившихся на протяжении сравнительно короткого периода в истории человечества. Мы знаем, что столь сложные системы обладают высокой чувствительностью по отношению к флуктуациям». Такой флуктуацией может стать даже индивидуальная активность одного человека. «Наш мир лишился гарантий стабильных, непреходящих законов», — заключает И. Пригожин.

Понятия открытых систем, неравновесных, стационарных состояний и диссипативных структур находят широкое применение в социальных проблемах. Открытие или технологическое новшество, появление нового продукта и даже неординарной или гениальной личности нарушают сложившееся социальное, технологическое или экономическое стационарное состояние общества (раньше говорили «равновесие»).

Открытия И. Пригожина в области неравновесных процессов и его подход к рассмотрению природных и социальных явлений сильно изменили наши обычные представления об окружающем

нас мире. Оказалось, что глобальным состоянием мира является нестабильность, неустойчивость, необратимость. Устойчивые состояния встречаются редко и длятся недолго.

И. Пригожин пишет: «Можно сказать, что понятие нестабильности было, в некотором смысле, идеологически запрещено. А дело заключается в том, что феномен нестабильности естественным образом приводит к весьма нетривиальным, серьезным проблемам, первая из которых — проблема предсказания. Если взять устойчивый маятник и раскачать его, то дальнейший ход событий можно предсказать однозначно: груз вернется к состоянию с минимумом колебаний, т. е. к состоянию покоя. Если же груз находится в верхней точке, то в принципе невозможно предсказать, упадет он вправо или влево... Вырисовываются контуры новой рациональности, к которой ведет идея нестабильности. Эта идея кладет конец претензиям на абсолютный контроль над какой-либо сферой реальности, а так же любым возможным мечтаниям об абсолютно контролируемом обществе. Реальность вообще не контролируема в смысле, который провозглашен прежней наукой».

Задумайтесь над этими словами. Вы видите, как представления о нестабильности, неравновесности, неустойчивости накладываются на привычные нам представления об обществе, его жизни и развитии.

Теория открытых неравновесных систем — новое поле деятельности будущих ученых различных наук. Земля — гигантская открытая неравновесная система, в которой проходят процессы самоорганизации. До сих пор окончательно не раскрыты удивительные предположения нашего ученого Владимира Ивановича Вернадского о процессах в биосфере, содержащие многие представления теорий открытых неравновесных систем и самоорганизации материи.*

* Если вас заинтересовала эта новая область науки, возникшая на границе гуманитарной и естественной областей, прочитайте следующую литературу:

1. Шредингер Э. Что такое жизнь? С точки зрения физики: Пер. с англ. — М., 1972.
2. Пригожин И., Стенгер И. Порядок из хаоса: Пер. с англ. — М., 2000.
3. Галимов Э. М. Феномен жизни: Между равновесием и нелинейностью: Происхождение и принципы эволюции. — М., 2001.
4. Винер Н. Кибернетика или управление и связь в животном и машине: Пер. с англ. — М., 1968.
5. Волькенштейн М. В. Биофизика. — М., 1988.
6. Полищук В. На общих основаниях: О жизни и деятельности В. П. Белоусова // Новый мир. — 1984. — № 4. — С. 183—207.
7. Эбелинг В., Энгель А., Файстель Р. Физика процессов эволюции: Пер. с нем. — М., 2001.



1. Задание кажется очень простым: перечислите как можно больше известных вам процессов (опыты, быт, природа), проходящих в равновесных и неравновесных условиях. (Предупреждаем — следует быть осторожным при каждом ответе!)
2. Будет ли бесконечно долго в вакууме раскачиваться маятник в состоянии невесомости, без трения и т. п.? Будет ли бесконечно долго крутиться в вакууме (без действия сил трения) колесо в состоянии невесомости?
3. Вы изучали зависимость скорости химической реакции от концентраций реагирующих веществ и от температуры на примере реакции взаимодействия тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$ с ионами водорода H^+ . Для этого вы перемешивали водные растворы тиосульфата натрия и серной кислоты и определяли время образования суспензии серы (мут). Сера в дисперсном (мелкокристаллическом) состоянии образовывалась через стадии тиосульфат-иона, атомной серы, ассоциатов нескольких атомов, ядра коллоидной частицы, самой коллоидной частицы (гранула, мицелла), кристаллического зародыша и, наконец, мельчайшего по размерам кристалла серы. Объясните, как из вещества в малоупорядоченном состоянии (ионы, атомы) образуется вещество в более упорядоченном состоянии. В своем объяснении и описании процесса воспользуйтесь представлениями теории неравновесных процессов. Укажите одно или несколько главных отличий процесса образования мелкодисперсной серы от процесса образования простейшего живого организма (клетки).
4. Алмаз образуется из графита или газообразных углеродсодержащих веществ при неравновесных условиях (высокие температуры и высокое давление). Опишите этот процесс, пользуясь представлениями неравновесных процессов.
5. Одна стенка сосуда с водородом и азотом нагревается, а другая охлаждается. Через некоторое время в сосуде устанавливается постоянная температура, точнее, постоянный градиент температуры. Концентрация водорода повышается у горячей стенки, а концентрация азота — у холодной стенки. Градиент концентраций при переходе от одной стенки к другой также становится постоянным. Как называется такое состояние системы? В каком случае порядок в системе выше — когда стенки сосуда находятся при одной и той же температуре или при различных? Опишите взаимоотношения между этой системой и окружающей средой (кто и что получает и отдает?).
6. И. Пригожин высказал мысль: «Мы можем общаться только с мирами, имеющими такое же направление времени». Почему? Представьте себе, что на Землю прилетел инопланетянин из мира с противоположным направлением времени. Как вы с ним будете общаться (это сценарий для фантастического фильма)?
7. И. Пригожин в одной из своих работ отмечает различие между обратимыми и необратимыми процессами: обратимые процессы не зависят от направления времени, а необратимые зависят от направления времени. Вы чувствуете необычность и научное значение этого утверждения? Если вы отвечаете утвердительно, то объясни-



те, почему процессы столь различно зависят от времени и его направления.

8. Вы видели, как светится луч Солнца в даже очень чистом воздухе комнаты? В воздухе беспорядочно носится огромное число пылинок, которые отражают и поглощают падающий на них свет, что мы и видим. Итак, воздух наполнен мельчайшими частицами твердого вещества. Казалось бы, это беспорядочное распределение пылинок может существовать неопределенно долго, но вы тем не менее постоянно наблюдаете, что на ваш стол оседает слой крупных пылинок, а в углу комнаты образуются комки пыли из паутины самопроизвольно объединившихся мельчайших и при обычных условиях (не в луче Солнца) невидимых частиц. Опишите происходящее в соответствии с теорией самоорганизации.
9. Эта задача вам уже встречалась. В одном свето-, тепло- и звукопроницаемом ящике находится горящая свеча, в другом — кошка (мышь или другое теплокровное животное). Как узнать, в каком ящике что находится? Почему эта задача помещена в этом разделе?
10. В городах с большим скоплением людей создаются технические, художественные и интеллектуальные ценности. Одновременно города выбрасывают за свои границы массу отходов и загрязняют окружающую среду. Рассмотрите систему «город — окружающая среда» с точки зрения создания порядка и беспорядка. Почему города возникают и существуют? Почему некоторые города перестают (как и цивилизации) существовать?
11. Когда вы идете из пункта А в пункт В по тропинке среди колоссящей ржи в тихую безоблачную погоду, вы ни о чем не думаете. Вам все известно и понятно. Вдруг неожиданно тропинка раздваивается. По какой следует двигаться дальше? Возникает проблема, заставляющая вас думать и искать необходимую информацию. Вы открываете карту, листаете путеводитель, расспрашиваете людей, идущих вам навстречу. Вы создаете новое знание. Новое знание — это упорядоченное новое духовное образование. Опишите рождение нового знания с точки зрения представлений неравновесных процессов.
12. Почему человечество крайне опасается последствий попадания на Землю вирусов из космического пространства (и даже из исследовательских лабораторий)?
13. Раньше я с семьей много путешествовал. Для стоянки мы выбирали тихое место, удаленное от лагерей других путешественников, ставили палатку, разводили бензиновый примус, слушали шорохи ветра и песни птиц. Но всегда рядом с нами, хлопая дверью, останавливался автолюбитель с кричащими детьми, примитивными песнями из кричащего и скрипящего радиоприемника. Через некоторое время вокруг собиралась шумная компания таких же путешественников. Нам приходилось собирать свои вещи и отъезжать подальше. Покинутый лагерь разрастался, а вокруг нас на новом месте возникал новый. Кругом было множество мест для стоянок, но люди всегда стремились создать компактную структуру для проживания. Почему? Попробуйте описать этот примитивный со-

циальный процесс (так возникали города!) в аспекте представлений неравновесных процессов. Что можно принять за флуктуацию, бифуркацию и диссипативную структуру?

14. В своей книге «Порядок из хаоса» И. Пригожин упоминает, что Эрвин Шредингер написал однажды, к возмущению многих философов, следующие строки: «...Существует тенденция забывать, что все естественные науки связаны с общечеловеческой культурой и что научные открытия, даже кажущиеся в настоящий момент наиболее передовыми и доступными пониманию немногих избранных, все же бессмысленны вне своего культурного контекста». Попытайтесь объяснить, почему это высказывание одного из великих физиков первой половины прошлого века, создателя квантовой теории атома и химической связи, вызвало возмущение философов?

15. И. Пригожин в своей книге «Порядок из хаоса» замечает, что, не будь И. С. Баха, у нас не было бы «Страстей по Матфею», а теория относительности рано или поздно была бы создана и без Эйнштейна. Попытайтесь проникнуть в эту замечательную мысль (ее высказал не сам Пригожин) и объяснить свою точку зрения.

Лабораторная работа № 5

Опыт 1. В этом опыте мы изучим смещение равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ. Для этого воспользуемся модельным процессом:



О смещении равновесия можно судить по изменению окраски растворов. Раствор хлорида железа разбавленный — имеет красновато-коричневый оттенок, концентрированный — темно-коричневый цвет. Раствор роданида аммония, правильнее — тиоцианата железа (III), и раствор хлорида аммония бесцветны. Единственным ярко окрашенным соединением в этой системе является тиоцианат железа. Его простейшая формула $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, а цвет его — кроваво-красный. По изменению его интенсивности мы и будем судить о смещении равновесия.

В качестве исходных вам нужно иметь концентрированные растворы FeCl_3 и NH_4CNS , а также NH_4Cl . В одну пробирку налейте 5 мл воды и добавьте 1 каплю концентрированного раствора FeCl_3 , в другую — столько же воды и концентрированного раствора NH_4CNS . (Рекомендуется работу проводить примерно с 0,005М растворами FeCl_3 и NH_4CNS .) Прилейте один раствор к другому. Смесь должна окраситься в интенсивно-красный цвет благодаря образованию $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

Полученный раствор разлейте по трем пробиркам, оставив в пробирке с раствором $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ немного его для сравнения. В каждую из трех



пробирок по отдельности добавьте примерно по 1 мл (10—40 капель) концентрированных растворов FeCl_3 , NH_4CNS и NH_4Cl . По изменению окраски раствора и на основе принципа Ле Шателье объясните наблюдавшиеся вами явления смещением равновесия.

Напишите выражение константы равновесия изученной реакции и, помня, что численное значение константы равновесия, разумеется, постоянно и не зависит от равновесных концентраций веществ, покажите, как сказывается изменение концентрации одного из веществ на концентрациях других участников равновесного процесса.

Тем, кто хорошо разбирается в химии или хочет в будущем стать химиком (или биологом), предлагаем следующую задачу, на которую даже специалист часто не знает ответа. Напишите уравнение изученной реакции в ионном виде, т. е. формулы сильных электролитов представьте в виде формул ионов. Сократите одноименные ионы правой и левой частей уравнения. А теперь попытайтесь объяснить проведенный ранее эксперимент по смещению равновесия. Предложите как можно больше различных объяснений и помните, что даже в учебниках химии для вузов вы не найдете нужных вам сведений.

Испытайте действие на равновесную систему $\text{FeCl}_3\text{—NH}_4\text{CNS—Fe(CNS)}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ других веществ. Эти другие вещества могут быть самыми различными. Но лучше, если сначала вы выскажете некоторое предположение, а затем целенаправленно проверите его опытом. Не бойтесь, если вы не найдете объяснения. Как это ни странно, этот простейший опыт по смещению равновесия и изменению окраски равновесной системы не имеет окончательного объяснения (поэтому и учитель не сможет вам здесь помочь).

Опыт 2. В химическом кабинете вашей школы, возможно, есть прибор для демонстрации смещения равновесия при изменении температуры. Это может быть одна стеклянная ампула (запаянная пробирка или колбочка) или две соединенные стеклянной трубкой ампулы, содержащие смесь газов: бесцветного N_2O_4 и красно-бурого NO_2 . Ампулу с равновесной газовой смесью поместите сначала в стакан с водой и льдом (0°C), а потом в кипящую воду (100°C). По изменению цвета смеси сделайте вывод о смещении равновесия и предскажите знак теплового эффекта и изменения энтальпии в изученной реакции. Сравните ваши выводы с результатами термодинамического расчета (см. § 24). Попытайтесь объяснить причину различной окраски оксидов NO_2 и N_2O_4 и высокую скорость установления равновесия в системе.

Опыт 3. В этом опыте вы будете наблюдать, как смещается равновесие удалением одного из продуктов реакции. Это один из очень распространенных способов получения или очистки веществ.



К 8—10 мл насыщенного раствора хлорида натрия в маленьком химическом стакане прилейте (Осторожно!) по каплям, перемешивая, 4—5 мл концентрированной серной кислоты. Убедитесь, что в растворе содержатся ионы H^+ , Cl^- , SO_4^{2-} (а также натрия). Если это так, то в растворе установилось равновесие:



Подумайте, как можно удалить из этой равновесной системы один из продуктов реакции.

Нагрейте содержимое стаканчика до кипения. Как узнать, есть ли в парах воды хлороводородная кислота?

Для этого поднесите к верху стакана колбочку с холодной водой, после того, как на стенках колбочки осядут капли конденсата, смойте их небольшим количеством дистиллированной воды. Испытайте полученный раствор на присутствие ионов Cl^- .

Продолжайте кипячение раствора в стаканчике. Отбирайте небольшие порции раствора и анализируйте их на присутствие ионов Cl^- . Вы замечаете (качественно), что содержание ионов Cl^- по мере кипячения уменьшается? Таким способом, удаляя HCl из системы, вы смещаете равновесие вправо. А как сместить его влево?

Опыт 4. Очистить хлорид натрия перекристаллизацией из раствора, насыщенного при более высокой температуре, затруднительно из-за незначительного повышения растворимости NaCl . Очистить от примесей хлорид натрия можно, используя тот факт, что растворимость электролита уменьшается при введении в раствор электролита с одним из общих ионов. Так, при введении в насыщенный раствор NaCl хлорид-ионов Cl^- равновесие:



смещается влево и из раствора выпадают кристаллы NaCl , содержащее меньшее количество примесей, чем в исходном.

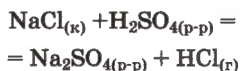
Соберите (под тягой) прибор для получения газообразного хлороводорода (рис. 77).

В круглодонную колбу с боковым отростком положите 10 г NaCl . Колбу закройте пробкой с капельной воронкой и краном. Влейте в воронку 20—25 мл 70%-ной серной кислоты. Откройте кран и перелейте кислоту в колбу. Вы можете предложить более простую конструкцию прибора.

Заранее приготовьте в стакане насыщенный при комнатной температуре раствор хлорида натрия. Для чего в 50 мл воды внесите 20 г соли и растворите ее при перемешивании. (Ускорить растворение можно нагреванием.) Отделите насыщенный раствор от нерастворившихся кристаллов декантацией (сливанием раствора) или фильтрова-

нием. Насыщенный раствор хлорида натрия налейте в стакан.

Нагрейте реакционную смесь. Образование хлороводорода можно представить уравнением:



Образующийся хлороводород направьте через широкую воронку на верхнюю часть раствора стакана. По мере насыщения раствора NaCl хлороводородом выпадают кристаллы NaCl . Когда хлороводород перестанет поглощаться раствором и кристаллы NaCl перестанут выпадать, выньте воронку из раствора и прекратите нагревание колбы.

Образовавшиеся в стакане кристаллы отделите от раствора (как?), высушите, взвесьте и рассчитайте выход продукта (в %).

Какие другие вещества можно очищать подобным методом?

Обсудите очень интересную особенность этого опыта — в колбе происходит выделение из водного раствора хлороводорода, а в стакане, наоборот, его поглощение водным раствором. Почему в находящихся рядом сосудах равновесия образования газообразного и растворенного хлороводорода смещены в противоположные стороны? Почему ΔG имеют разные знаки? Укажите все возможные (сначала главные, затем второстепенные) причины этого явления.

Чтобы вам было легче найти объяснение, схемой изобразите химическую систему в целом. Можно это сделать так. На листе бумаги в тетради нарисуйте два вертикально поставленных рядом прямоугольника и стрелкой изобразите переход HCl от первого ко второму. В каждый прямоугольник впишите формулы участников процесса, их относительные концентрации (здесь — больше, там — меньше), температуры (выше, ниже) и т. д.

Чем больше вы предложите научно обоснованных объяснений, тем выше будет оценка вашей работы.

Напишите отчет (сочинение на химическую тему) по проведенному экспериментальному и теоретическому исследованиям.

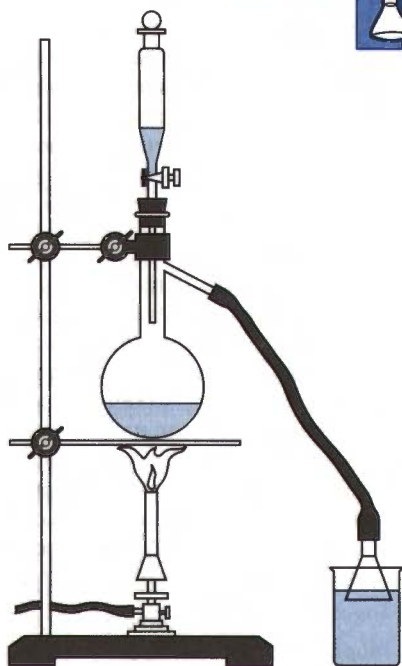


Рис. 77. Прибор для получения газообразного хлороводорода



Для будущих химиков. Обсудите такой вопрос: хлороводород, являясь в водном растворе сильным электролитом, находится в состоянии диссоциации на ионы (гидратированные) H^+ и Cl^- . В каком виде находится хлороводород в газовом состоянии? Вы ответите — очевидно, в виде молекул HCl . Тогда возникают новые вопросы: а где (в растворе, на поверхности, над поверхностью раствора) происходит соединение ионов в молекулу? Как один ион находит другой, если они соединяются над поверхностью раствора? Почему в газовую фазу в этом случае переходят равные количества ионов H^+ и Cl^- ? У них ведь разные массы и, следовательно, различные скорости перехода из жидкости в газ.

Опыт 5. Этот опыт должен быть особенно интересен будущим химикам, физикам, биологам и даже геологам, а также тем, кто будет работать в, казалось бы, совершенно не близких отраслях науки и технологии — текстильной и резиновой промышленности, в производстве медицинского оборудования и т. п.

Мы задаем вам следующий вопрос: как изменится длина кусочка резины (или пластика) при повышении температуры? Вы из курса физики знаете, что железный стержень при повышении температуры становится длиннее. Наверное, так же будет вести себя и резиновая полоска. Попытаемся для ответа на вопрос воспользоваться принципом Ле Шателье. Как вы думаете, если резиновую полоску растягивать, она нагреется или охладится? Возьмите узкую полоску резины шириной 4—8 мм и длиной 8—12 см (резина для авиационных моделей или от резинового медицинского жгута). Резко растяните полоску и сразу же прикоснитесь ею к коже над верхней губой (очень чувствительное к изменению температуры место). Вы почувствуете, что резина разогрелась, т. е. произошло выделение теплоты веществом полоски за счет пока неизвестных нам внутренних процессов.

Запишем это наблюдавшееся поведение резины в виде уравнения, похожего на уравнение химической реакции:

Нерастянутое состояние $\rightleftharpoons$ Растянутое состояние резины $+Q$.

При быстром ослаблении натяжения заметно охлаждение полоски. Следовательно, противоположный процесс перехода растянутого состояния резины в нерастянутое сопровождается поглощением теплоты.

Воспользуйтесь принципом Ле Шателье и предскажите направление процесса при повышении температуры. Так как при повышении температуры должен проходить процесс поглощения теплоты, то одновременно должен проходить процесс перехода растянутого состояния в сжатое, который противоположен написанному и в котором теплота поглощается. Таким образом, материал резиновой полоски ведет себя не так, как материал металлического стержня. Теперь нам предстоит объяснить причины обнаруженного явления.



Мы подсказем вам пути поиска объяснения. Подумайте, как изменяется беспорядок в расположении частиц резины при ее растяжении и почему выделяется теплота. (В химических реакциях теплота выделяется при образовании новых связей!)

Как вы думаете, какому состоянию резины — нерастянутому, сжатому или растянутому — отвечает большая степень порядка в расположении молекул? Вспомните наши рассуждения о порядке, беспорядке, вероятности и энтропии. Какое состояние резины более вероятно — нерастянутое или растянутое? Вы, конечно, совершенно правильно ответите, что нерастянутое, ведь растянутая полоска резины самопроизвольно возвращается в исходное нерастянутое состояние.

А вы знаете, что более вероятному состоянию отвечает меньший порядок, больший беспорядок и более высокая энтропия. Таким образом, все эти свойства присущи нерастянутому состоянию.

Почему же при растягивании резины порядок в расположении молекул возрастает? В нерастянутом, отпущенном (равновесном!) состоянии материал резины можно представить в виде огромного клубка длинных переплетенных молекул, точно ком макарон. Когда полоску резины растягивают, длинные молекулы вытягиваются вдоль направления растяжения, ориентируясь более или менее параллельно друг другу, как это условно изображено на рисунке 78.

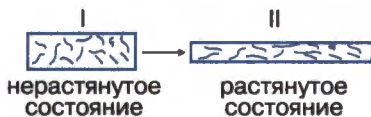


Рис. 78. Схема внутреннего строения резиновой полоски в нерастянутом (I) и в растянутом (II) состоянии

Усиление параллельности в расположении молекул соответствует увеличению порядка в системе и понижению энтропии.

Возникает вопрос: почему при растяжении резины выделяется теплота? Один из вариантов ответа такой: при растяжении длинные молекулы вытягиваются и, располагаясь одна возле другой, соприкасаются боковыми поверхностями. Число точек соприкосновения при растяжении возрастает, и в этих точках образуются слабые химические связи типа водородной или сил Ван-дер-Ваальса. Но образование связи сопровождается выделением энергии, что мы и отмечаем, прикоснувшись растянутой резиной к губе.

При сокращении растянутой полоски резины связи разрываются. Энергия поглощается, и резиновая полоска охлаждается.

Для тех, кто особенно интересуется физикой или механикой, предлагаем придумать прибор, который мог бы показывать, что при нагревании резины она сокращается. Был описан двигатель (очень простой и крайне малоэффективный), работающий на этом принципе. Это задача для будущих изобретателей. Попробуйте предложить конструкцию двигателя и ее изготовить.



Опыт 6. В стеклянный стакан положите побольше дробленого льда из морозильной камеры холодильника или снега. Желательно, чтобы их температура была как можно ниже. В лед вставьте термометр с диапазоном измеряемых температур от ≈ -10 до $+110$ °С. Если одного такого термометра в кабинете нет, воспользуйтесь несколькими термометрами, диапазоны измерения которых охватывали бы интересующий нас диапазон температур. Термометр укрепите так, чтобы он не касался дна стакана, который поставьте на электрическую плитку, включите нагрев и отметьте время начала опыта. Каждую минуту записывайте температуру и стройте график «температура — время». Эксперимент можно закончить после 5—10 мин кипения воды. Объясните вид кривой нагревания (число фаз и степеней свободы на каждом ее участке). Каковы температуры плавления и кипения воды?

Опыт 7. Этот эксперимент проведите точно так же, как и предыдущий, но к измельченному льду добавьте поваренной соли (примерно четвертую часть от объема льда), тщательно перемешайте смесь и начинайте ее нагревать, отмечая время и температуру. Постройте кривую нагревания. Объясните причины ее отличия от кривой нагревания чистой воды. (Посмотрите на рис. 76, кривая 2.)

Опыт 8. Наблюдайте за потоком вытекающей воды. Закрыв сливное отверстие пробкой, наполните ванну или раковину водой. Откройте отверстие, и вы увидите, что вода вытекает, образуя водоворот, вращающийся в одну сторону. По часовой стрелке или против? Снова наполните ванну или раковину водой и снова запомните, в какую сторону вращается выливающаяся вода. Вы можете повторять этот простой опыт сколько хотите раз, но всегда вращение потока воды будет происходить в одну сторону. Вам следует объяснить это явление.

Не происходит ли самоорганизация в слоях вытекающей воды? Как вы считаете, поток воды при этих условиях ламинарный или турбулентный? Какова роль силы Кориолиса (смотрите учебник физики) в образовании вращающегося потока жидкости? Если вы придете к выводу о самоорганизации, то выделите точку бифуркации и флуктуации этого процесса. Играют ли роль в образовании водоворота связи между молекулами воды (какие?). Не могли бы вы обнаружить другие подобные явления в природе или, еще лучше, в обществе?

Опыт 9. Наблюдайте за образованием структур при нагревании жидкости (ячейки Бенара). В этом эксперименте вы увидите, что в неравновесных условиях в открытой системе гравитация и градиенты температур приводят к самоорганизации и образованию структуры жидкости.



На небольшую сковородку налейте минерального масла слоем 0,5 см. В масло насыпьте мелкие алюминиевые опилки или алюминиевую пудру, которые перемешиванием равномерно распределите по всей жидкости. Сковородку поставьте на кастрюлю с водой, так, чтобы дно ее находилось в воде. Кастрюлю поставьте на электрическую плитку и нагрейте воду. При достижении критического градиента температуры в масле возникают потоки и образуются красивые шестиугольные ячейки. Вместо алюминиевых опилок можно попробовать порошок мела (талька).

Было бы интересным провести исследование, чтобы узнать, от каких факторов зависит размер ячейки.

Тот же эксперимент попытайтесь осуществить с водой. На электроплитку положите белую кафельную пластинку и на нее поставьте стеклянный стакан с небольшим количеством воды. Начинайте медленно нагревать воду и сверху наблюдайте за водой в стакане. Если ячейки не видны, добавьте в воду алюминиевую пудру или порошок мела (талька).

Опыты могут не получиться. Если же вам удалось увидеть эти упорядоченные структуры, попытайтесь выделить точку бифуркации и флуктуации и объяснить, какими силами (химическая связь) образовались упорядоченные структуры.

Почему минеральное масло использовать удобнее, чем воду? Какие силы (химические) ответственны за образование структур? В какой жидкости — воде или минеральном масле — водородные связи сильнее?

Опыт 10. Изучайте колебательные реакции. В 1951 г. Б. П. Белоусов при изучении каталитического окисления малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ бромноватой кислотой HBrO_3 открыл колебательные реакции. Автокатализатором в реакции выступала кислота HBrO_2 . Опубликовать сообщение Б. П. Белоусова не отважился ни один научный журнал. В 1959 г. Б. П. Белоусов в краткой заметке сообщил об открытии им периодических изменений цвета раствора при окислении лимонной кислоты броматом натрия (или калия) в присутствии катализатора ионов церия. Изменение окраски вызывалось периодическими переходами $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$. В реакции Белоусова установлено образование около тридцати промежуточных соединений.

Ниже вам предлагается провести опыты с упрощенными вариантами реакции Белоусова. О Б. П. Белоусове можно прочитать в журнале «Новый мир» (1984. — № 4. — С. 183—207).

(Первый вариант опыта.) Вам понадобятся три мерных цилиндра вместимостью по 100 мл и некоторые реактивы, которых, к сожалению, может не быть в школьной лаборатории.

В первом мерном цилиндре с 60 мл теплой дистиллированной воды растворите 4,5 г KIO_3 и после охлаждения и перемешивания раствора



прилейте в него по каплям 0,5 мл концентрированной серной кислоты. (Осторожно! Возможно сильное разогревание раствора!) Долейте дистиллированной воды до 100 мл. Перемешайте раствор.

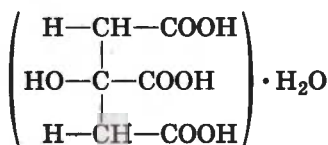
Во втором цилиндре в 70 мл воды растворите около 0,3 г сульфата марганца MnSO_4 и 1,6 г малоновой кислоты $\text{COONCH}_2\text{COOH}$. К полученному раствору добавьте приготовленный заранее раствор крахмала (щепотку крахмала, около 0,05 г, высыпьте в 1,5 мл воды, взболтайте и раствор прилейте в маленький химический стаканчик с 10 мл кипящей воды). Доведите объем, добавляя дистиллированную воду, до 100 мл.

Теперь вам следует приготовить раствор пероксида водорода. Для этого в мерный цилиндр налейте 40 мл 30%-ного раствора пероксида водорода и доведите объем, добавляя воду, до 100 мл. Если исходный раствор пероксида водорода долго хранился, его можно взять в два раза больше. Раствор перемешайте, закрыв цилиндр чистой резиновой пробкой.

В плоскодонную колбу вместимостью 300—500 мл вылейте растворы из первых двух цилиндров, перемешайте их взбалтыванием и прилейте при перемешивании раствор пероксида водорода из третьего цилиндра. В колбе должно происходить периодическое изменение цвета: синий — желтый. Если вы отольете часть раствора в плоскую чашку (чашку Петри), то будете наблюдать периодическое изменение цвета в различных местах чашки.

Реакция очень капризна и иногда не удается.

(Второй вариант опыта.) Этот опыт проведем с окислением лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



В опыте используется бромат калия как окислитель, соли церия как катализатор. Если в лаборатории нет солей церия (всего 0,03—0,05 г), возьмите два кремня для зажигалок и растворите их в 10—12 мл разбавленной (1 : 2) серной кислоты. Состав кремня: 66% церия, 8% лантана, 25% железа, по 0,5% меди и магния.

В 10 мл горячей воды растворите 4 г лимонной кислоты и внесите в раствор 1,7 г бромата калия KBrO_3 . После полного растворения соли в этот раствор прилейте раствор соли церия и перемешайте.

Должна появиться светло-желтая окраска, которая через 15—40 с сменится на темно-коричневую, затем снова на светло-желтую и т. д. Такое изменение может продолжаться 2—5 мин (в зависимости от температуры), после чего раствор мутнеет, начинается выделение пузырьков углекислого газа и реакция затухает.

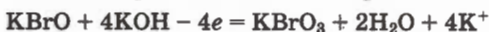


В реакции окисления лимонной кислоты протекают следующие суммарные процессы:



Можно воспользоваться другим рецептом: 2 г лимонной кислоты растворите в 6 мл воды, в раствор внесите 0,2 г бромата калия KBrO_3 и 0,7 мл концентрированной серной кислоты. В 3 мл воды растворите 0,04 г перманганата калия KMnO_4 и слейте оба раствора.

Если в лаборатории нет бромата калия KBrO_3 , его можно получить электролизом (электроды — нержавеющая сталь) при 50—70 °С раствора бромида калия (450 г/л). Сначала при электролизе образуются гидроксид калия (точнее, ионы K^+ и OH^-) и бром Br_2 , которые далее претерпевают следующие взаимодействия:



или в сокращенном виде:



Выпавшие кристаллы KBrO_3 отфильтровывают и промывают дистиллированной водой (для получения более чистого препарата соль перекристаллизовывают). Получается около 350 г бромата калия. Рассчитайте количество бромида калия, которое потребуется для приготовления раствора в соответствии с вместимостью имеющегося электролизера. Обращаться с броматом калия следует очень осторожно — он вызывает воспламенение некоторых органических веществ.*

* Если вас заинтересовали колебательные реакции, прочитайте следующие статьи:
Шумаков С. Колебательные реакции // Химия и жизнь. — 1981. — № 9. — С. 69.

Колебательные реакции // Химия и жизнь. 21 век. — 1998. — № 2. — С. 34—35.

§ 27. РАСТВОРЫ, КОНЦЕНТРАЦИЯ, РАСТВОРИМОСТЬ

Вся наша жизнь связана с водой, точнее, с водными растворами самых различных веществ. Нет ни одного факта, который показал бы возможность возникновения жизни без участия воды или без ее присутствия. Человек не может жить без воды.

Мы говорим «вода», но в действительности — это водный раствор. Даже если вода находится в металлическом сосуде, она содержит ионы (или атомы) этого металла, а это — раствор!

Раствор — это однофазная термодинамически равновесная система, состоящая из смеси двух или более веществ (компонентов). Это научное определение понятия «раствор». Все слова этого определения вам известны, и смысл их понятен. Вам следует только объединить понятия в одно общее представление.

В растворе все компоненты его находятся в виде молекул, ионов или небольших ассоциатов (небольших групп, скоплений, ансамблей) частиц.

Иногда растворы рассматривают как *фазы переменного состава*, в которых соотношение веществ может быть изменено в определенных пределах без появления новых фаз.

Растворы могут быть жидкими, твердыми (кристаллическими) и газообразными.

То вещество (тот компонент), которое находится в большем количестве по сравнению с другими, принято называть *растворителем*, а другие вещества раствора называют *растворенными веществами*.

Важнейшей характеристикой раствора является его состав, который выражается концентрацией растворенных компонентов.

Пользуются различными способами выражения концентрации.

Отношение массы данного вещества (компонента) к массе всего раствора (всей системы) есть *долевая концентрация* по массе. Если долевую концентрацию умножить на 100, то это будет *процентная концентрация* (по массе). Иногда ее называют массовым процентом или процентом по массе. 20%-ный раствор — это раствор, в 100 г которого содержится 20 г растворенного вещества. Сумма массовых процентов всех компонентов, и растворителя в том числе, равна 100.

Задание. В колбу с 300 мл воды всыпали 15 г хлорида натрия NaCl (поваренной соли). Раствор тщательно перемешали. Рассчитайте массовую долю и процентную концентрацию соли в полученном растворе.

Массовая доля растворенного вещества равна отношению массы растворенного вещества к массе раствора. Масса соли равна 15 г. Масса раствора равна $300 + 15 = 315$ г. Таким образом, массовая доля поваренной соли равна $15/315 = 0,048$. Процентная концентрация равна $0,048 \cdot 100 = 4,8\%$.

Некоторые соли содержат в своем составе кристаллизационную воду, например медный купорос, или пятиводный сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При приготовлении растворов таких солей следует учитывать содержащуюся в них воду, которая при растворении соли переходит в раствор.

Задание. Для покрытия изделия слоем меди требуется приготовить 3 кг (~3 л) 2%-ного раствора сульфата меди. Рассчитайте необходимую массу (г) медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Вначале найдем массу безводного сульфата меди, требующуюся на приготовление 3 кг 2%-ного раствора. В 100 г 2%-ного раствора содержится 2 г сульфата меди, а в 3 кг раствора должно содержаться $(3000 \cdot 2)/100 = 60$ г CuSO_4 .

При решении этой задачи нам понадобится знание молярных масс безводного и пятиводного сульфатов меди:

$$M_{\text{CuSO}_4} = 64 + 32 + 4 \cdot 16 = 160 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 64 + 32 + 4 \cdot 16 + 5 \cdot (2 \cdot 1 + 16) = 250 \text{ г/моль}.$$

Теперь рассчитаем, в каком количестве $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 60 г CuSO_4 . Составляем соотношение:

в 250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 160 г CuSO_4

в x г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 60 г CuSO_4

$$x = (250 \cdot 60) / 160 = 93,8 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

Определим количество воды, содержащееся в 93,8 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

в 250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится $5 \cdot 18$ г H_2O

в 93,8 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится x г H_2O

$$x = (93,8 \cdot 5 \cdot 18) / 250 = 33,8 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

Требуется приготовить 3 кг раствора. Так как раствор довольно разбавленный, не будем учитывать его плотность. В 3 кг раствора должно содержаться 60 г CuSO_4 , но в воде растворяется 93,8 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, что соответствует добавлению к воде 33,8 г H_2O . На это количество воды ее следует взять меньше при приготовлении раствора. Таким образом, поместим в колбу 93,8 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и прильем $3000 - 93,8 \approx 2906$ г (или мл) воды.

Расчеты по приготовлению растворов заданной концентрации вам понадобятся всегда. Рассмотрим несколько других типичных примеров таких расчетов.

Задание. Какая масса (г) гидроксида калия КОН потребуется для приготовления 0,5 л 20%-ного раствора?

Из справочника находим плотность 20% -ного раствора КОН. Она равна 1,176 г/мл при 20 °С (в справочнике плотность выражается г/см³). Объясните, зачем нам понадобилось знание плотности раствора. Определим массу 0,5 л 20% -ного раствора КОН: $500 \cdot 1,176 = 588$ г. Вы не забыли, что 20% -ный раствор — это раствор, в 100 г которого содержится 20 г растворенного вещества? Какая масса (г) КОН содержится в 588 г раствора? Ответ: $(588 \cdot 20) / 100 = 117,6$ г. Таким образом, вам следует взять 117,6 г КОН.

Часто на практике встречается задача, обратная предыдущей. Например, какой объем воды (мл) следует прибавить к некоторому объему раствора известной концентрации, чтобы получить раствор желаемой концентрации?

Задание. Какой объем (мл) воды необходимо прилить к 100 мл 20%-ного раствора КОН, чтобы получить 5%-ный раствор?

Самый простой ответ такой — разбавить раствор в четыре раза ($20/5 = 4$). А теперь посмотрим, насколько точен такой ответ.

Нам снова понадобится плотность 20%-ного раствора КОН. Она равна 1,176 г/мл. Масса 100 мл 20%-ного раствора КОН равна $100 \cdot 1,176 = 117,6$ г. В 117,6 г 20%-ного раствора КОН содержится $(117,6 \cdot 20)/100 = 23,52$ г КОН. Таким образом, в искомом объеме 5%-ного раствора должно содержаться 23,52 г КОН. Массу этого объема раствора КОН находим из соотношения:

$$\begin{aligned} 5 \text{ г КОН содержится в } 100 \text{ г } 5\% \text{-ного раствора} \\ 23,52 \text{ г КОН содержится в } x \text{ г } 5\% \text{-ного раствора} \\ x = (100 \cdot 23,52)/5 = 470,4 \text{ г раствора.} \end{aligned}$$

Следовательно, в 470,4 г 5%-ного раствора должно содержаться то количество КОН, которое содержится в 100 мл 20%-ного раствора. Поэтому к 100 мл 20%-ного раствора КОН следует прилить $470,4 - 117,6 = 352,8$ г (или мл) воды. Сравните первый приближенный ответ с полученным.

В химии наиболее часто пользуются *мольными*, или, что одно и то же, *молярными*, концентрациями. *Мольная концентрация* — это число молей растворенного вещества в 1 л раствора. Мольная концентрация равна отношению количества растворенного вещества в молях к объему V раствора в литрах:

$$c = \frac{n}{V} \text{ моль/л}$$

Иногда мольная концентрация обозначается не моль/л, а буквой M , например:

- 2M — двумольный (двумолярный) раствор, 2 моль/л
- 1M — одномольный (одномолярный) раствор, 1 моль/л
- 0,1M — децимольный (децимолярный) раствор, 0,1 моль/л
- 0,01M — сантимольный (сантимолярный) раствор, 0,01 моль/л

В лабораторной практике обозначение концентрации буквой M используется для растворов, точное значение концентрации которых неизвестно, не требуется для работы или приблизительно кратно 10. В остальных случаях рекомендуется использовать общепринятые обозначения, например 0,0934 моль/л.

Как вы думаете, в чем состоит наибольшее преимущество использования мольных концентраций?

Раньше в научной литературе пользовались так называемыми *нормальными* концентрациями, которые обозначали буквой « n ». Нормальная концентрация кислоты выражает концентрацию ионов водорода. Нормальная концентрация хлороводородной кислоты HCl совпадает с мольной концентрацией, так как при диссо-

циации этой кислоты образуется из одной «молекулы» HCl один ион водорода H^+ . Но при диссоциации серной кислоты H_2SO_4 из одной «молекулы» серной кислоты образуется два иона водорода.

Если приготовить одномольный раствор серной кислоты, то концентрация ионов водорода в таком растворе будет 2 моль/л. Чтобы приготовить раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л, следует приготовить такой раствор, который содержал бы в 1 л не 98 г (молярная масса) серной кислоты, а в два раза меньше, т. е. 49 г. Раствор серной кислоты, содержащий 49 г кислоты в 1 л раствора, и есть однонормальный раствор, 1 н. Если в 1 л раствора серной кислоты содержится 4,9 г H_2SO_4 , то это будет децинормальный раствор, 0,1 н.

Нормальная концентрация раньше использовалась и для растворов фосфорной кислоты H_3PO_4 . Молярная масса фосфорной кислоты равна 98 г (случайно такая же, как и у серной кислоты). 1М раствор фосфорной кислоты содержит 98 г H_3PO_4 в 1 л раствора и 3 моль/л ионов водорода (в связанном состоянии, так как фосфорная кислота — кислота средней силы). Следовательно, 1М раствор фосфорной кислоты одновременно является и 3 н раствором. Чтобы приготовить 1 н раствор фосфорной кислоты, следует взять $98/3 = 32,7$ г H_3PO_4 и добавить воды до 1 л.

Существуют вещества с неограниченной способностью растворяться друг в друге (например, серная кислота и вода или этиловый спирт и вода) и с ограниченной способностью. Для количественной характеристики одного вещества ограниченно растворяться в другом пользуются *растворимостью*, которая выражается концентрацией насыщенного раствора.

Насыщенный раствор получается, когда дальнейшее растворение данного компонента в растворе прекращается. В *насыщенном* растворе концентрация данного компонента максимальна при данных условиях. Насыщенный раствор всегда должен находиться в равновесии с кристаллическим компонентом (осадком). Концентрация этого компонента в растворе есть его растворимость. Раствор при концентрациях этого компонента ниже растворимости называется *ненасыщенным*.

Раствор, в котором концентрация растворенного вещества выше его растворимости, называется *перенасыщенным*. Перенасыщенные растворы обычно получают при охлаждении раствора ниже температуры, при которой он становится насыщенным.

Иногда говорят о растворении металлов, например натрия в воде или цинка в серной кислоте. Не следует такие процессы назы-

вать растворением. Растворением называется только такой процесс, при котором растворенное вещество можно выделить из раствора в его исходном состоянии такими простыми операциями, как выпаривание растворителя, перекристаллизация и т. п.

Растворимость удобно выражать в моль/л, однако часто ее выражают в процентах по массе, т. е. числом граммов растворенного вещества в 100 г насыщенного раствора. Иногда растворимость выражают числом граммов растворенного вещества, приходящихся на 100 г растворителя.

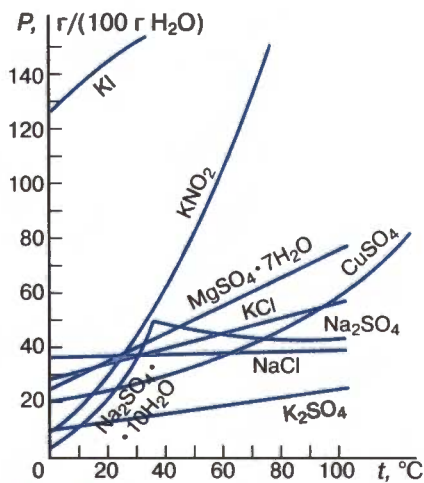


Рис. 79. Растворимость при разных температурах (кривые растворимости)

Задание. Растворимость хлорида натрия (поваренной соли) NaCl в воде при обычной температуре составляет 31,6 г в 100 г воды. Рассчитайте содержание соли в 10 г насыщенного раствора хлорида натрия.

Обратите внимание на условие: «в насыщенном растворе», а не «на 100 г воды»! Растворимость выражается массой соли, которая может быть растворена в 100 г воды с образованием насыщенного раствора.

Определим массу воды в 10 г насыщенного раствора NaCl. Примем массу хлорида натрия в этом растворе за x , тогда масса воды будет равна $(10 - x)$ г. Составим соотношение:

на 100 г воды в насыщенном растворе приходится 31,6 г NaCl
на $(10 - x)$ г воды в насыщенном растворе приходится x г NaCl
 $100/(10 - x) = 31,6/x$, и $x = 2,4$ г хлорида натрия.

Масса воды в этом растворе равна $10 - 2,4 = 7,6$ г.

Для большинства веществ растворимость сильно зависит от температуры. Растворимость при разных температурах определяют или из справочных таблиц, или по кривым растворимости (рис. 79). Если приготовить насыщенный раствор при температуре t_2 , содержащий P_2 г вещества на 100 г воды, а затем охладить до температуры t_1 , при которой растворимость составляет P_1 , то

выпадет осадок (при условии, что не произошло переохлаждения и не образовался пересыщенный раствор) массой $P_2 - P_1$ г.

Задание. Какая масса (г) нитрата калия выпадет в осадок при охлаждении до температуры 20°C насыщенного при температуре 60°C раствора нитрата калия? Для ответа обратитесь к рисунку 79.

Проще всего растворимость достаточно (не мало) растворимых веществ определяется выпариванием определенного количества раствора и взвешиванием массы сухого остатка.

Задание. Рассчитайте растворимость нитрата калия при обычной температуре (20°C), если при выпаривании 50 г насыщенного раствора масса сухой соли оказалась равной 13,02 г.

Масса нитрата калия в 100 г раствора равна $(13,02 \cdot 100)/50 = 26,04$ г. Эта масса нитрата калия приходится на $100 - 6,04 = 73,96$ (г) воды в насыщенном растворе. Составляем соотношение:

26,04 г нитрата калия приходится на 73,96 г воды

x г нитрата калия приходится на 100 г воды

$$x = (26,04 \cdot 100)/73,96 = 35,2 \text{ г.}$$

Это и есть растворимость P , т. е. масса растворенного вещества насыщенного раствора, приходящегося на 100 г воды.

На различной растворимости веществ основан один из способов очистки вещества — *перекристаллизация*. Очистка перекристаллизацией сводится к растворению загрязненного вещества в подходящем растворителе при повышенной температуре и последующему выделению кристаллов очищаемого вещества из перенасыщенного раствора при более низкой температуре.

Задание. Посмотрите на рисунок 79. Какие вещества можно очищать перекристаллизацией? Можно ли этим приемом очистить хлорид натрия?

Насыщенный раствор, который остается после отделения выпавших кристаллов, называется *маточным*. Некоторое количество примесей может увлекаться осадком. При повторной перекристаллизации чистота вещества повышается.

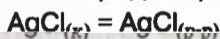
Растворимость P вещества, по существу, есть константа равновесия гетерогенного процесса перехода вещества из кристаллической фазы в раствор. Поэтому по двум значениям растворимости при двух температурах легко рассчитать изменения энтальпии и энтропии при растворении.

Пусть при температуре T_2 растворимость вещества равна P_2 , а при температуре T_1 растворимость равна P_1 . Составляем систему двух уравнений с двумя неизвестными ΔH и ΔS :

$$\begin{cases} -RT_2 \ln P_2 = \Delta H - T_2 \Delta S \\ -RT_1 \ln P_1 = \Delta H - T_1 \Delta S \end{cases}$$

и вычисляем ΔH и ΔS .

Задание. Растворимость хлорида серебра в воде при температуре 10°C равна $6,083 \cdot 10^{-6}$ моль/л и при температуре 25°C равна $1,249 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте изменения энтальпии и энтропии при растворении хлорида серебра:



Составим систему двух уравнений:

$$\begin{cases} -8,314 \cdot 298,2 \cdot 2,303 \cdot \lg 1,249 \cdot 10^{-5} = \Delta H_{\text{раств}} - 298,2 \cdot \Delta S_{\text{раств}} \\ -8,314 \cdot 283,2 \cdot 2,303 \cdot \lg 6,083 \cdot 10^{-6} = \Delta H_{\text{раств}} - 283,2 \cdot \Delta S_{\text{раств}} \end{cases}$$

Далее

$$\begin{cases} 27997,048 = \Delta H_{\text{раств}} - 298,2 \cdot \Delta S_{\text{раств}} \\ 28282,968 = \Delta H_{\text{раств}} - 283,2 \cdot \Delta S_{\text{раств}} \end{cases}$$

Находим из первого уравнения

$$\Delta H_{\text{раств}} = 27997,048 + 298,2 \cdot \Delta S_{\text{раств}}$$

подставляем во второе уравнение

$$28282,968 = 27997,048 + 298,2 \cdot \Delta S_{\text{раств}} - 283,2 \cdot \Delta S_{\text{раств}}$$

и находим

$$\Delta S_{\text{раств}} = 19,06 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.$$

Итак, мы получили положительное значение изменения энтропии при растворении хлорида серебра, показывающее, что при переходе хлорида серебра из кристаллического состояния в раствор (в виде ионов серебра и хлорид-ионов) происходит увеличение степени беспорядка в системе.

Находим изменение энтальпии, подставив

$$\Delta S_{\text{раств}} = 19,06 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

в одно из уравнений:

$$\Delta H_{\text{раств}} = 27997,048 + 298,2 \cdot 19,06 = 33681 \text{ Дж/моль}$$

При растворении хлорида серебра в воде поглощается 33,68 кДж теплоты на 1 моль этого вещества.

Химический состав природных вод играет огромное значение в жизни человека. Даже самая чистая на Земле вода озера Байкал содержит определенное количество солей, которые вымываются из горных пород и почв втекающими в озеро реками.

Дождь и талая вода не совершенно чистая вода, не дистиллированная вода, а вода, содержащая 10—20 мг растворенных веществ на 1000 г воды. Тем не менее такую воду вполне можно использовать, когда требуется дистиллированная вода, например для приготовления раствора серной кислоты для автомобильного аккумулятора.

Если воду некоторое время выдержать в серебряном сосуде, в воде почти полностью погибают бактерии. Металлическое серебро растворяется в воде, а ионы серебра обладают сильным бактерицидным действием. Поэтому в походных условиях полезно пить воду из серебряного (посеребренного) стакана. Еда серебряными ложками и вилками также очень полезна. Обеззараживает воду и хлорид серебра, хотя он практически нерастворим в воде. Такими растворами можно обрабатывать небольшие раны.

Природные воды отличаются составом и количеством растворенных веществ. В речных водах концентрация органических веществ невелика — около 0,02 г/л. В океанических водах концентрация органических веществ около 0,004 г/л. Перечислите источники органических веществ в природных водах.

Самая низкоминерализованная вода в мире — это вода озера Байкал. Общее содержание солей в озере не превышает 0,15 г/л.

Химический состав воды озера Байкал (г/л):

дикарбонат-ионы	0,0675	натрий	0,0038
сульфат-ионы	0,0052	калий	0,0020
хлорид-ионы	0,0005	кремний	0,0011
кальций	0,0152	железо	0,0002
магний	0,0031	органические вещества	0,0032

Вода озера Байкал по вкусу похожа на дистиллированную воду. Обратите внимание, как мало хлорид-ионов, сульфат-ионов, ионов железа и органических веществ в этой воде! Попробуйте объяснить, почему в байкальской воде довольно много дикарбонат-ионов и ионов кальция.

К минеральным озерам относят озера с минерализацией выше минерализации вод Мирового океана (35 г/кг). Насыщенный раствор такой воды называют рапой. Из-за повышенной вязкости высокоминерализованных вод распространение тепла от поверхности в глубь воды затруднено, поэтому летом верхний слой воды может нагреваться до температуры 50 °С. Зимой вода может не замерзать даже при температуре –20 °С.

Озеру Байкал можно противопоставить другое всемирно известное озеро — Мертвое море в Израиле, в Иордании, недалеко от Иерусалима. В составе солей воды озера преобладает хлорид магния (52%) и хлорид натрия (30%), а также хлорид калия и бромид магния. Конечно, все эти вещества в водном растворе находятся в виде ионов, но, когда говорят «хлорид магния, хлорид натрия и другие соли», имеют в виду соли, образующиеся при выпаривании воды. Воздух Мертвого моря насыщен парами брома и йода. Вода Мертвого моря густая и маслянистая, как подсолнечное масло. Из-за высокой минерализации в водах Мертвого моря отсутствуют живые организмы, кроме некоторых бактерий (сохранившихся с древних эпох). Вода обладает высокими лечебными свойствами. Грязи побережья также имеют сильнейшие лечебные свойства.

Задание. Кисловодск славится своими источниками нарзана. Химический состав (г/л) одного из нарзанов Кисловодска:

Na^+	0,2753	SO_4^{2-}	0,6509
Mg^{2+}	0,1251	HCO_3^-	1,95
Ca^{2+}	0,5897	CO_2 своб	1,93
Cl^-	0,2578		

Состав питьевой воды Московской области (г/л):

$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	0,3240	SO_4^{2-}	2,6870
Mg^{2+}	0,2540	HCO_3^-	0,1470
Ca^{2+}	0,4927		

Сравните состав питьевой воды Московской области с составом нарзана и воды озера Байкал. Каково их отличие?



1. Эта задача для решения в уме. В 96 г воды растворили 4 г поваренной соли. Чему равна концентрация соли (в %)?
2. Концентрация сахара (сахарозы) в сиропе для варенья должна составлять 75%. Сколько сахара и воды следует взять для приготовления 3 кг сиропа?



3. Требуется приготовить 3 л 10%-ного раствора хлорида натрия для засолки огурцов. Какую массу поваренной соли и воды следует взять? Плотность раствора примите равной плотности воды.
4. Какие массы алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ следует взять для приготовления 1 л 3%-ного раствора?
5. Вы купили в магазине уксус с содержанием уксусной кислоты 9%. Для заправки овощных салатов рекомендуется пользоваться 4%-ным уксусом. Как его приготовить?
6. У вас есть выпускаемый промышленностью 30%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 . Иногда такой раствор называют пергидролем. Для различных целей, чаще всего медицинских (обработка ран вместо раствора иода), пользуются 3%-ным раствором пероксида водорода. Какая масса 30%-ного раствора пероксида водорода потребуется для приготовления 100 г 3%-ного раствора?
7. Молярная масса пятиводного сульфата меди (медного купороса) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ равна 250 г. Это количество вещества растворили в воде и получили 1 л раствора. Какова молярная концентрация раствора сульфата меди? Это же количество медного купороса растворили в воде, приливая воду до массы раствора 1000 г. Рассчитайте концентрацию раствора медного купороса (в %).
8. Какова масса хлорида натрия, необходимая для приготовления 0,250 мл 0,1М раствора?
9. Рассчитайте молярную концентрацию 20%-ного раствора нитрата натрия $NaNO_3$. Плотность этого раствора равна 1,15 г/мл.
10. Рассчитайте молярную концентрацию 96%-ной серной кислоты, плотность которой равна 1,8 г/мл.

§ 28. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Одно из важнейших свойств жидкостей и растворов (и вообще всех веществ) — *давление насыщенного пара* вещества над поверхностью жидкости (или кристалла).

Давление пара над раствором отличается от давления пара над чистым веществом. Выведем формулу зависимости давления пара вещества над раствором, чтобы показать универсальность этого научного подхода. Предположим, что происходит испарение чистой жидкости (чистого растворителя) А (рис. 80, а). Скорость испарения $v_{\text{исп}}$ пропорциональна площади поверхности жидкости S:

$$v_{\text{исп}} \sim S$$

Введем коэффициент пропорциональности $k_{\text{исп}}$ (учитывающий природу вещества и другие факторы) и запишем знак равенства:

$$v_{\text{исп}} = k_{\text{исп}} S$$

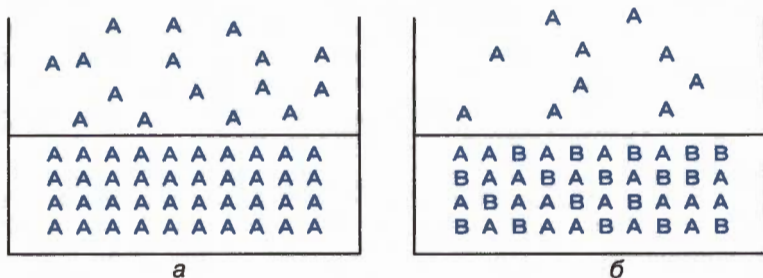


Рис. 80. Давление пара над чистым растворителем (а) и раствором (б)

Скорость обратного процесса перехода вещества из газообразного состояния в жидкость — конденсации, $v_{\text{конд}}$ пропорциональна площади поверхности жидкости S , доступной для перехода молекул из газовой фазы в жидкую, и числу молекул в некотором объеме газовой фазы над поверхностью жидкости, т. е. пропорциональна давлению пара жидкости p_A :

$$\begin{aligned} v_{\text{конд}} &\sim S \\ v_{\text{конд}} &\sim p_A \end{aligned}$$

Помня, что величина, пропорциональная нескольким факторам, пропорциональна произведению этих факторов, и введя коэффициент пропорциональности $k_{\text{конд}}$, получаем:

$$v_{\text{конд}} = k_{\text{конд}} S p_A$$

При равенстве скоростей прямого и обратного процессов (испарения и конденсации):

$$v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}} \quad \text{и} \quad k_{\text{исп}} S = k_{\text{конд}} S p_A$$

наступает состояние равновесия, характеризующееся константой равновесия K :

$$K = \frac{k_{\text{исп}}}{k_{\text{конд}}},$$

в которую площадь поверхности жидкой фазы не входит и которая поэтому равна давлению пара над жидкостью:

$$K = p_A$$

Следовательно, константа равновесия процесса перехода вещества из жидкой фазы в газообразную численно равна давлению насыщенного пара при данной температуре.

При температуре 20°C давление водяного пара над чистой жидкой водой равно 2333 Па . Таким образом, константа равновесия между паром и жидкостью равна:

$$K = p_{\text{H}_2\text{O}} = 2333 \text{ Па}$$

Обратите внимание на то, что константа равновесия размерна!

Тот же подход используем для описания поведения и свойств раствора, состоящего из растворителя А и растворенного вещества В. При растворении вещества В в веществе А число молекул А в единице объема жидкости уменьшается, а значит, снижается и их число на единице поверхности испаряющейся жидкости (рис. 80, б). Из-за этого уменьшается скорость испарения растворителя (воды) и снижается давление (парциальное) насыщенного пара растворителя над раствором.

Для обсуждения свойств растворов нам необходимо ознакомиться с еще одним способом выражения концентрации — мольными долями (или мольными процентами).

Этот способ выражения концентрации используется в тех случаях, когда требуется показать зависимость какого-либо свойства системы от ее состава. Так как состав может быть выражен набором концентраций всех ее компонентов, то нахождение зависимости свойств системы от ее состава и объяснение результатов оказывается не только трудным, но часто и невозможным делом. Использование мольных долей дает то преимущество, что их сумма равна единице и, таким образом, содержание компонентов системы оказывается взаимосвязанным.

Мольная доля N_i компонента i равна отношению числа молей n_i этого компонента к сумме молей ($n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_k$) всех k его компонентов:

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_k}$$

Сумма мольных долей всех компонентов системы (раствора) равна единице.

Ниже мы будем говорить о двухкомпонентных системах — растворах, состоящих из растворителя А и растворенного вещества В. Мольная доля А в таком растворе равна:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Мольная доля В равна:

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Убедитесь, что сумма мольных долей компонентов А и В равна 1.

Обозначим мольную долю растворителя через N_A и растворенного вещества через N_B . Часть поверхности жидкости, доступная

для испарения растворителя S_A , равна произведению площади поверхности S раствора на мольную долю растворителя N_A :

$$S_A = S N_A$$

Скорость испарения растворителя и скорость конденсации его пара равны:

$$\begin{aligned} v_{\text{исп } A} &= k_{\text{исп } A} S N_A \\ v_{\text{конд } A} &= k_{\text{конд } A} S_A p_A \end{aligned}$$

При равновесии, когда скорости испарения и конденсации равны, имеем:

$$k_{\text{исп } A} S N_A = k_{\text{конд } A} S_A p_A$$

Отношение $k_{\text{исп } A} / k_{\text{конд } A}$ есть константа равновесия:

$$K = \frac{p_A}{N_A}, \text{ отсюда } p_A = K N_A$$

В полученном выражении константа равновесия K играет роль коэффициента пропорциональности между парциальным давлением растворителя p_A и его мольной долей N_A в растворе. Численное значение коэффициента K определяется подстановкой в это выражение давления пара p_A при данной мольной доле N_A .

Если мольная доля растворителя равна единице $N_A = 1$, то имеется чистый растворитель, давление насыщенного пара которого при данной температуре равно p_A° . Следовательно, для чистого растворителя константа K есть его давление пара, т. е. $K = p_A^\circ$. Подставляя это значение в выведенное соотношение, получаем:

$$p_A = N_A p_A^\circ$$

Это — формульное выражение *закона Рауля*, позволяющее говорить, что *парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором прямо пропорционально его мольной доле*.

Задание. Изменение содержания растворителя в два раза должно привести к изменению давления насыщенного пара также в два раза. Объясните, что означает выражение «насыщенный пар».

Законы Рауля справедливы для идеального газа и идеального раствора. Газ (или пар) ведет себя как идеальный газ, если он точно подчиняется формуле Менделеева — Клапейрона $pV = nRT$, или, что то

же, 1 моль такого газа при нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$ или $t = 0^\circ \text{С}$, давление равно 101325 Па или 1 атм) имеет объем $22,4 \text{ л}$.

Идеальный раствор — это раствор, в котором силы межмолекулярных взаимодействий молекул растворителя и растворенных веществ одинаковы. На свойства такого раствора не влияет, находится ли молекула некоторого компонента в окружении собственных молекул или молекул других компонентов. Идеальный раствор образуется без выделения или поглощения теплоты ($\Delta H = 0$). При образовании идеального раствора его объем в точности равен объемам смешиваемых компонентов. Частицы каждого компонента в идеальном растворе ведут себя независимо от присутствия частиц других компонентов.

В природе нет ни идеальных газов, ни идеальных растворов. Газы гелий и неон весьма близки к идеальным газам. Чем выше температура и ниже давление, тем поведение газа ближе к поведению идеального газа. Раствор тем сильнее приближается к идеальному раствору, чем он разбавленнее.

Давление насыщенного пара растворителя над идеальным раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем, и понижение давления пара тем больше, чем выше молярная доля (или концентрация) растворенного вещества.

Если мы измерим давление пара чистой воды при температуре 20°С , то оно окажется равным 2333 Па . Если же мы приготовим раствор сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (сахара) с молярной долей сахарозы $0,1$, в котором молярная доля воды будет составлять $1 - 0,1 = 0,9$, то давление пара воды должно понизиться до $2333 \cdot 0,9 = 2100 \text{ Па}$. Это значение верно только для идеального раствора. У реального раствора с высокой концентрацией растворенного вещества давление пара воды будет несколько иным, ниже мы будем предполагать, что имеем дело с идеальными растворами. Точно так же будут себя вести растворы глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (мочевина) и многих других веществ.

Задание. Предложите простые способы экспериментального определения давления пара воды.

Самое удивительное обнаружится, если вместо сахарозы мы возьмем хлорид натрия NaCl и приготовим раствор с той же молярной долей растворенного вещества $0,1$. У этого раствора давление пара воды будет составлять около 1866 Па . Постарайтесь объяснить этот очень важный факт.

Возьмем теперь раствор хлорида кальция CaCl_2 с той же самой мольной долей этого вещества. Давление пара воды этого раствора равно приблизительно 1633 Па. Объясните причину столь сильного понижения давления пара воды. Продолжим эксперимент и изучим поведение раствора хлорида алюминия с той же мольной долей. Окажется, что давление насыщенного пара воды над этим раствором будет составлять около 1400 Па.

Если вы обнаружили некоторую закономерность в изменении давления насыщенного пара воды над раствором от природы растворенного вещества, предскажите давление пара воды над раствором сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с его мольной долей, равной 0,1.

Попытаемся дать ответ на ранее заданный вопрос о том, как определить давление насыщенного пара воды. Эксперимент довольно прост. Через воду при заданной температуре продувается (пробулькивается) воздух, чтобы он насытился парами воды. Далее этот насыщенный парами воды воздух проходит через поглотительную склянку (или стеклянную трубку), заполненную веществом, поглощающим воду (безводные хлорид кальция CaCl_2 или сульфат меди CuSO_4 , пентоксид фосфора P_2O_5 и др.). Перед началом опыта поглотительная склянка взвешивается, затем через нее пропускается известный объем воздуха, насыщенный парами воды (выходит воздух, почти не содержащий пары воды), склянка снова взвешивается. По известным объему воздуха и массе поглощенной воды вычисляется давление пара воды.

Если вы не смогли найти объяснения причин столь странной зависимости давления пара воды от природы растворенного вещества, посмотрите, как вам следовало бы поступить.

Составим таблицу с результатами эксперимента (20 °C):

№ опыта	Растворенное вещество	Давление пара воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$, Па	$p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - p_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - p_{\text{H}_2\text{O}}}{233}$
1	—	2333 ($p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$)	0	—
2	сахароза	2100	233	1
3	NaCl	1866	467	2
4	CaCl_2	1633	700	3
5	AlCl_3	1400	933	4
6	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1167	1166	5

Обратите внимание, что разность двух значений давления пара постоянна и равна 233—234 Па. Это позволяет принять первую разность за 1 и все остальные разделить на 233. Мы получаем ряд

чисел 1, 2, 3, 4 и 5. Постарайтесь теперь найти объяснение полученному ряду чисел. Помните о законе Рауля $p_A = N_A p_A^\circ$.

На некоторое время прервем наши дальнейшие рассуждения. В научном исследовании нельзя делать выводов на основании результатов только одного метода изучения. Воспользуемся методом электрической проводимости. В чистую воду и растворы с той же мольной долей растворенного вещества опустим электроды и будем пропускать электрический ток. Вода и раствор сахарозы электрический ток почти не проводят, остальные растворы — хорошие проводники электрического тока.

Если сравнить электрическую проводимость растворов CaCl_2 и NaCl , то окажется, что электрическая проводимость раствора хлорида кальция примерно в два раза выше проводимости раствора хлорида натрия той же концентрации. Это объясняется в два раза большей концентрацией хлорид-ионов в растворе CaCl_2 и в два раза большим зарядом иона Ca^{2+} , по сравнению с зарядом иона натрия Na^+ .

Сравнение электрической проводимости растворов AlCl_3 и NaCl показывает, что электрическая проводимость первого раствора примерно в три раза выше, чем второго раствора. Объяснение то же: в растворе хлорида алюминия содержится в три раза больше хлорид-ионов, чем в растворе хлорида натрия той же концентрации, и заряд иона алюминия Al^{3+} в три раза выше заряда иона натрия Na^+ .

Если принять электрическую проводимость раствора хлорида натрия NaCl за 1, то электрическая проводимость раствора хлорида кальция CaCl_2 будет в два раза выше, а электрическая проводимость раствора хлорида алюминия AlCl_3 — в три раза выше.

Задание. Если вам понятна причина такого изменения электрической проводимости предскажите во сколько раз электропроводность раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ будет больше электропроводности раствора хлорида натрия той же концентрации.

Представьте себе, что вы не знакомы с сильными электролитами. То, что электрическая проводимость воды и раствора сахарозы оказывается крайне низкой, говорит о том, что в воде и растворе сахарозы ничтожно мало частиц, способных переносить электрические заряды. Раствор хлорида натрия хорошо проводит электрический ток, следовательно, в растворе присутствуют частицы, переносящие электрические заряды.

Вы знаете, что хлорид натрия состоит из частиц двух элементов — натрия, элемента с ярко выраженными металлическими свойствами, и хлора — элемента, который по свойствам почти противоположен натрию и имеет столь же сильно выраженные неметаллические свойства. Электрическая проводимость раствора хлорида натрия поэтому можно объяснить наличием в растворе заряженных частиц, ионов натрия и хлора. Если приписать электрону отрицательный заряд, то заряд частицы хлора будет тем же. Вы знаете, что хлорид-ионы Cl^- — анионы. Тогда заряд ионов натрия будет положительным. Ионы Na^+ — катионы.

Экспериментально несложно показать, что положительно заряженные катионы Na^+ передвигаются в растворе под действием электрического поля в сторону отрицательно заряженного электрода — катода, а отрицательно заряженные анионы Cl^- — в сторону положительно заряженного электрода — анода.

Раствор сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ не проводит электрический ток, следовательно, в растворе число частиц этого вещества соответствует концентрации вещества. Раствор хлорида натрия проводит электрический ток и обнаруживает давление пара воды над раствором, в два раза меньшее по сравнению с раствором сахарозы. Следовательно, в растворе хлорида натрия число частиц в два раза больше по сравнению с их числом в растворе сахарозы. Мы говорим, что хлорид натрия в водном растворе полностью диссоциирует на ионы:



Примечание. В некоторых книгах процесс диссоциации на ионы называют ионизацией.

Давление пара воды над раствором хлорида кальция в три раза ниже, чем над раствором сахарозы, что позволяет предположить, что в растворе хлорида кальция в три раза больше частиц по сравнению с раствором сахарозы той же концентрации. Это возможно только при диссоциации одной «молекулы» хлорида натрия на три частицы:



Этот вывод подтверждается тем, что электрическая проводимость раствора хлорида кальция примерно в два раза выше электрической проводимости раствора хлорида натрия той же концентрации.

Все те же самые рассуждения можно применить и для растворов хлорида алюминия или сульфата алюминия. Пользуясь вышеприведенными данными, докажете правильность записанных вами уравнений диссоциации этих солей.

Многие другие методы исследования растворов подтверждают существование в природе веществ, не распадающихся на ионы в водном растворе, и распадающихся, т. е. диссоциирующих. Их называют соответственно *неэлектролитами* и *электролитами*.

С диаграммой состояния воды вы знакомы. Теперь попытайтесь, не заглядывая ниже, нарисовать диаграмму состояния чистой воды и на том же рисунке — диаграмму состояния водного раствора (разбавленного).

Очевидно, кривая давления пара воды над раствором 2' будет располагаться правее и ниже такой же кривой давления пара над чистой водой 2 (рис. 81). Эта кривая пересекает кривую 3 давления пара над льдом при более низком давлении, поэтому кривая зависимости температуры замерзания раствора 1' располагается левее кривой 1. При атмосферном давлении $p_{\text{атм}}$ температура замерзания раствора $t_{\text{зам}}$ оказывается ниже температуры плавления $t_{\text{пл}}$ чистой воды, а температура кипения раствора $t_{\text{кип}}$ — выше температуры кипения $t_{\text{кип}}$ чистой воды.

Таким образом, понижение давления насыщенного пара воды (растворителя) над раствором приводит к повышению температуры кипения и понижению температуры плавления раствора по сравнению с температурой кипения и плавления чистого растворителя.

Разность температур кипения раствора $t_{\text{кип р-ра}}$ и чистой воды $t_{\text{кип}}$

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип р-ра}} - t_{\text{кип}}$$

называется *повышением температуры кипения* раствора.

Разность температуры плавления чистой воды $t_{\text{пл}}$ и температуры замерзания раствора $t_{\text{зам}}$

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{пл}} - t_{\text{зам}}$$

называется *понижением температуры замерзания* раствора.

Примечание. За температуру замерзания раствора принимают температуру начала его кристаллизации, т. е. температуру выделения из раствора первого кристаллика. Для чистого вещества температура плавления и замерзания совпадают.

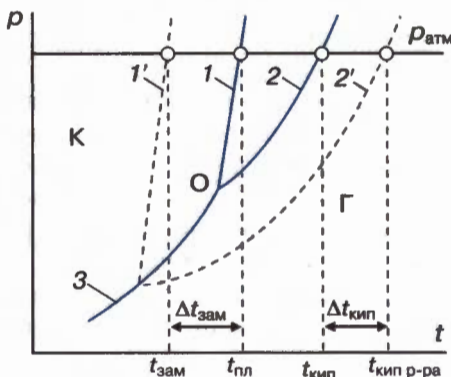


Рис. 81. Температуры замерзания и кипения чистой воды и раствора

Важное отличие процессов плавления чистой воды и ее раствора состоит в следующем: чистая вода в соответствии с правилом фаз Гиббса плавится при постоянной температуре (число степеней свободы системы равно нулю). Как плавление льда, так и обратный процесс кристаллизации воды проходят при одной и той же температуре (если не происходит переохлаждения жидкости). Выпадение из раствора первых кристалликов льда приводит к увеличению концентрации растворенного вещества, понижению давления насыщенного пара растворителя и соответственно к понижению температуры выделения следующих порций льда (кристаллов растворителя). Таким образом, отвердевание раствора происходит в некотором интервале температур (двухкомпонентная двухфазная система имеет одну степень свободы) в отличие от кристаллизации чистой воды, проходящей при постоянной температуре.

Раствор также кипит не при постоянной температуре, а в некотором интервале температур.

Повышение температуры кипения раствора тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества m :

$$\Delta t_{\text{кип}} = Em,$$

где E — коэффициент пропорциональности, называемый *эбулиоскопической постоянной*.

Понижение температуры замерзания раствора тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества m :

$$\Delta t_{\text{зам}} = Km,$$

где K — коэффициент пропорциональности, называемый *криоскопической постоянной*.

В строгих научных исследованиях растворов пользуются так называемой *моляльной концентрацией*, которая равна числу молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Моляльная концентрация m , в отличие от мольной (молярной) концентрации c (число молей растворенного вещества в 1 л раствора), не зависит от температуры. Для сильно разбавленных растворов моляльная концентрация совпадает с мольной концентрацией, и обе они пропорциональны мольной доле растворенного вещества.

Чтобы найти численное значение коэффициентов пропорциональности E и K , достаточно для одного раствора известной концентрации определить повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания. Так 0,1М раствор сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в воде начинает кипеть при температуре 100,052 °С. Следовательно, эбулиоскопическая постоянная E воды равна:

$$E = \frac{\Delta t_{\text{кип}}}{m} = \frac{100,052 - 100,000}{0,1} = 0,52$$

0,1М раствор сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в воде замерзает при температуре $-0,186^\circ\text{C}$. Следовательно, криоскопическая постоянная K воды равна:

$$K = \frac{\Delta t_{\text{зам}}}{m} = \frac{0 - (-0,186)}{0,1} = 1,86$$

Обычно размерность (единицы измерения) при эбулиоскопической и криоскопической постоянных не указывают. Какова их размерность?

Эбулиоскопическая постоянная есть повышение температуры кипения одномоляльного водного раствора неэлектролита. Криоскопическая постоянная есть понижение температуры замерзания одномоляльного водного раствора неэлектролита. Этот вывод правилен только в том случае, если раствор идеальный. Однако раствор с концентрацией растворенного вещества 1 моль/л не идеальный раствор, и эбулиоскопический и криоскопический методы исследования растворов применяют при концентрациях растворенного вещества не выше 0,01 моль/л (правильнее: моль/1000 г растворителя).

Итак, одномоляльный раствор таких веществ, как сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, глюкоза или фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, карбамид (мочевина) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, глицерин $\text{CH}_2\text{OHCHONCH}_2\text{OH}$, кипит при температуре $100,52^\circ\text{C}$ в предположении, что раствор идеальный. Считается, что эбулиоскопическая постоянная E не зависит от природы растворенного вещества (неэлектролита).

Задание. В 1 л воды всыпали 1 полную чайную ложку поваренной соли. Какова приблизительно температура кипения супа с таким содержанием соли?

Чтобы картофель быстрее сварился, рекомендуется солить воду в начале варки или в конце?

Точно так же одномоляльный раствор таких веществ, как сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, глюкоза или фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, карбамид (мочевина) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, глицерин $\text{CH}_2\text{OHCHONCH}_2\text{OH}$, начинает замерзать при температуре $-1,86^\circ\text{C}$ в предположении, что раствор идеальный. Считается, что криоскопическая K — постоянная и не зависит от природы растворенного вещества (неэлектролита).

Так как понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора изменяются пропорционально концентрации, а один моль вещества содержит одинаковое число частиц (молекул), то понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора зависят от числа частиц растворенного вещества. Это есть следствие закона Рауля: *повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора пропорциональны числу частиц растворенного вещества*. Из этого следует, что методами криоскопии и эбулиоскопии можно определять молярные массы неэлектролитов, степень диссоциации электролитов и степень ассоциации (соединения, объединения) молекул растворенных веществ.

Температура начала кипения 0,1М раствора хлорида натрия равна 100,104 °С. Если пересчитать ее на 1М раствор, она должна быть равна 101,04 °С. Повышение температуры кипения составляет 1,04 °С, а должно быть 0,52 °С, как это имеет место у сахарозы, фруктозы и у многих других растворяющихся в воде органических веществ. Следовательно, в растворе хлорида натрия концентрация частиц равна не 1 моль/л, а 2 моль/л, т. е. хлорид натрия в водном растворе находится в диссоциированном состоянии:



0,1М раствор хлорида натрия начинает затвердевать (появляются первые кристаллы льда) при температуре -0,372 °С. Если бы это был 1М раствор, он должен был бы начинать замерзать при температуре -3,72 °С. Понижение температуры затвердевания равно 3,72 °С, т. е. в два раза больше криоскопической постоянной. Это означает, что в растворе содержится в два раза больше частиц по сравнению с раствором сахарозы той же концентрации и хлорид натрия в водном растворе находится в состоянии почти полной диссоциации на ионы.

Внимательно изучите нижеприведенные данные в таблице по температурам кипения и затвердевания 1М растворов сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и некоторых солей (температуры кипения и затвердевания были определены у 0,01М растворов и пересчитаны на 1М растворы).

Задание. Самостоятельно сформулируйте выводы о состоянии хлорида кальция, хлорида алюминия и сульфата алюминия в водном растворе. Напишите уравнения диссоциации.

№	Растворенное вещество	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{зам}}^{\circ}\text{C}$	$\Delta t_{\text{кип}}$	$\Delta t_{\text{зам}}$	$\frac{\Delta t_{\text{кип}}}{E}$	$\frac{\Delta t_{\text{зам}}}{K}$
1		100 (вода)	0 (вода)	0	0	—	—
2	Сахароза	100,52	-1,86	0,52	1,86	1	1
3	NaCl	101,04	-3,72	1,04	3,72	2	2
4	CaCl ₂	101,56	-5,58	1,56	5,58	3	3
5	AlCl ₃	102,08	-7,44	2,08	7,44	4	4
6	Al ₂ (SO ₄) ₃	102,60	-9,30	2,60	9,30	5	5

Эбулиоскопическая постоянная воды мала, поэтому чаще изучают растворы криоскопическим методом (определением температур затвердевания).

Криоскопический и эбулиоскопический методы изучения веществ в растворенном состоянии позволяют определять мольные массы растворенных веществ. Суть определения чрезвычайно проста — следует найти (или рассчитать) такую концентрацию растворенного вещества, выраженную в г/л раствора, при которой понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения равнялись бы соответственно криоскопической или эбулиоскопической постоянной. В этом случае в 1 л раствора будет содержаться 1 моль растворенного вещества и количество этого вещества (г) будет равно его молярной массе. Это относится к неэлектролитам. В случае раствора электролита криоскопический и эбулиоскопический методы позволяют определить степень его диссоциации.

Мы изучили три взаимосвязанных диаграммы состояния воды метода исследования растворов: давление насыщенного пара, криоскопический и эбулиоскопический. Среди других методов изучения растворов очень интересен метод осмотического давления.

Растворенное вещество по своему поведению во многих отношениях похоже на газ. Так, растворенное вещество, как и газ, стремится равномерно распределиться по всему объему раствора. Если растворитель привести в соприкосновение с раствором (другой окраски для удобства наблюдения), то вы увидите, что окрашенное вещество проникает в неокрашенную жидкость. Происходит *диффузия* — переход молекул растворенного вещества через поверхность раздела в растворитель и одновременно молекул растворителя в раствор. Такая встречная, двухсторонняя диффузия растворенного вещества и растворителя продолжается до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия или пока энтропия системы не станет максимальной.

Можно сделать диффузию односторонней, разделив раствор и растворитель *полупроницаемой перегородкой (мембраной)*, проницаемой для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества.

Если сосуд *1* (рис. 82), закрытый внизу полупроницаемой перегородкой *2* и наполненный водным раствором какого-либо вещества, поместить в сосуд *3* с водой, то вода будет проходить из сосуда *3* в сосуд *1*.

Явление самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется *осмосом*. Через некоторое время объем раствора в сосуде *1* увеличится и уровень раствора поднимется выше уровня растворителя в сосуде *3* на высоту *h*.

В результате увеличения объема раствора в сосуде *1* возникает гидростатическое давление, называемое *осмотическим давлением*. Осмотическое давление количественно оценивается высотой *h* подъема жидкости в сосуде *1*.

Процесс перехода растворителя в раствор самопроизволен, но обратный процесс выделения растворителя из раствора самопроизвольно осуществляться не может, и для разделения раствора на растворитель и растворенное вещество следует затратить работу (энергию). Если в сосуде *1* с раствором увеличить давление, то растворитель будет переходить в обратном направлении через мембрану *2* в сосуд *3*. Этот процесс называется обратным осмосом. Обратный осмос используют для опреснения морской воды.

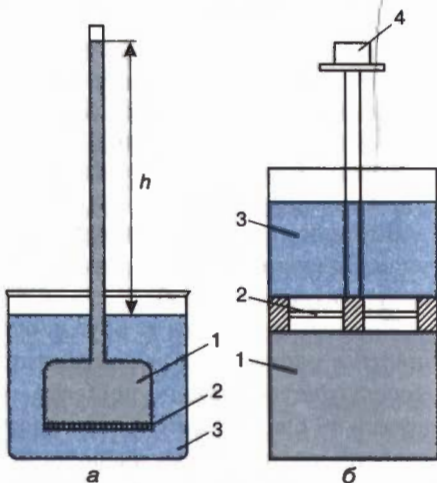


Рис. 82. Осмометр (а) и работа осмоса (б)

Задание. Почему через полупроницаемую перегородку проходят молекулы воды и не проходят ионы натрия или калия, значительно меньшие по размерам? Ответ вы знаете. Подумайте!

Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества и температуры. Так, при увеличении концентрации с раствора сахарозы в воде в два раза осмотическое давление π воз-

растает примерно в два раза, при увеличении концентрации c в три раза осмотическое давление π возрастает в три раза и т. д.

Это можно записать так:

$$\pi \sim c,$$

где c — молярная (моляльная) концентрация (для точных измерений пользуются моляльной концентрацией).

При повышении температуры на 1°C осмотическое давление возрастает на $1/273$ часть своего первоначального значения. При повышении температуры на 10°C осмотическое давление возрастает на $10/273$ и т. д. При повышении температуры T (в К) в два раза осмотическое давление возрастает в два раза.

Таким образом, выполняется зависимость

$$\pi \sim T$$

Объединяя обе зависимости (от концентрации и от температуры) и вводя коэффициент пропорциональности R , получаем:

$$\pi = cRT$$

Для нахождения численного значения R подставим в эту формулу значения осмотического давления π , концентрации c и температуры T для одного из опытов. Так, при концентрации сахарозы $0,01$ моль/л и температуре 0°C осмотическое давление составило 22700 Па. Поэтому

$$R = \frac{\pi}{cT} = \frac{22700}{0,01 \cdot 273} = 8300 \text{ Па} \cdot \text{л}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

Этот результат интересен тем, что показывает удивительную взаимосвязь и взаимозависимость явлений природы. Мы нашли, что численное значение коэффициента пропорциональности R в выражении осмотического давления совпадает со значением универсальной газовой постоянной!

Из этого следует, что осмотическое давление раствора, содержащего 1 моль сахарозы (или любого другого неэлектролита), равно 2270000 Па ($22,4$ атм), а осмотическое давление раствора, в котором на $22,4$ л приходится 1 моль сахарозы, составит 101325 Па (1 атм). Следовательно, при $T = 273$ К и $\pi = 101325$ Па (нормальные условия) раствор, содержащий 1 моль сахарозы, должен занимать объем $22,4$ л. Этот пример иллюстрирует аналогию поведения растворенного вещества с поведением его в газообразном состоянии.

Осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, оно занимало тот же объем, который занимает раствор (закон и уравнение Вант-Гоффа).

Осмоз производит работу! Это видно из рисунка 82, б. В этом осмометре полупроницаемая перегородка 2 располагается в дне поршня, над которым находится чистый растворитель 3 и под которым находится раствор 1. Чистый растворитель, проходя через полупроницаемую перегородку в раствор 1, поднимает поршень с грузом 4. Подбирая массу груза, которая уравнивает осмотическое давление, можно непосредственно определить осмотическое давление раствора.

Растворы сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$, глюкозы $C_6H_{12}O_6$, этилового спирта C_2H_5OH , глицерина CH_2OHCH_2OH , карбамида $CO(NH_2)_2$, содержащие 1 моль вещества в 22,4 л раствора, имеют осмотическое давление 101325 Па (1 атм) при нормальных условиях. Такие же растворы хлорида натрия или нитрата натрия имеют осмотическое давление в два раза более высокое. Такие же растворы хлорида кальция $CaCl_2$, нитрата магния $Mg(NO_3)_2$ или сульфата натрия Na_2SO_4 имеют осмотическое давление в три раза более высокое, а растворы хлорида алюминия $AlCl_3$ или нитрата железа $Fe(NO_3)_3$ — в четыре раза более высокое.

Задание. Объяснение причин такого изменения осмотического давления в зависимости от состава растворенной соли вы знаете. Напишите уравнения диссоциации этих солей.

Пользуясь осмотическим давлением, несложно определить молярную массу вещества в растворенном состоянии. Молярная масса равна числу граммов растворенного вещества, содержащемуся в 22,4 л раствора при температуре 0 °С, когда осмотическое давление раствора равно 101325 Па.

Определим молярную массу M глюкозы, если раствор, содержащий в 250 мл 9,04 г глюкозы, имеет осмотическое давление $4,56 \cdot 10^5$ Па при температуре 0 °С. В 1 л раствора содержится глюкозы:

$$\frac{9,04 \cdot 1000}{M \cdot 250} = \frac{36,16}{M} = n \text{ моль}$$

Подставляя n и p в уравнение осмотического давления, получаем:

$$4,56 \cdot 10^5 = \frac{8314 \cdot 273,15 \cdot 36,16}{M}$$

Откуда мольная масса глюкозы $C_6H_{12}O_6$ равна 180 г/моль.

Механизм возникновения осмотического давления окончательно не выяснен. Некоторые исследователи считают, что аналогия между осмотическим и газовым давлением случайна.

Осмоз и осмотическое давление имеют огромное значение в биологических явлениях, так как оболочки клеток биологических тканей являются полупроницаемыми перегородками. Осмотическое давление клеточного сока растений изменяется от $2,0 \cdot 10^5$ у болотных растений до $4,5 \cdot 10^6$ у степных. Вследствие осмоса вода и питательные растворы поднимаются из почвы по корням и далее по стволу растения на значительную высоту. Тканевые жидкости млекопитающих имеют осмотическое давление $6,7 \cdot 10^5 - 8,1 \cdot 10^5$ Па. Осмотическое давление крови млекопитающих близко к осмотическому давлению океанской воды.

Осмотическое давление внутри живых клеток обуславливает прочность и упругость тканей, и благодаря ему осуществляется солевой обмен живой ткани с окружающей средой.

Осмотическое давление разбавленного раствора ($c < 0,01$ моль/л) прямо пропорционально мольной концентрации растворенного вещества, т. е. пропорционально числу частиц, находящихся в данном объеме раствора. Свойства растворов, зависящие от числа частиц, называются *коллигативными*. К коллигативным свойствам относятся понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания. Все эти свойства пропорциональны числу растворенных частиц.



1. Над океаном или морем давление паров воды ниже, чем над озером или рекой с пресной водой. Почему влажность воздуха на берегу океана или моря выше по сравнению с влажностью воздуха около озера или реки? На берегу моря выстиранное белье высыхает очень долго.
2. Предложите соль, водный раствор которой будет кипеть при самой высокой температуре и замерзает при самой низкой температуре. Каковы эти температуры для 1М раствора? Каковы эти температуры для 1М раствора?
3. Каким был бы климат на Земле, если бы Мировой океан был пресным?
4. Стакан с морской (океанической) водой поставлен в морозильник. Какие кристаллы появятся в начале затвердевания раствора — кристаллы льда или кристаллы растворенных веществ?
5. На рисунке 83 показаны кривые охлаждения чистой воды и водного раствора. Найдите все отличия одной кривой от другой и объясните их. Опишите процесс охлаждения водного раствора. Воспользуйтесь правилом фаз Гиббса.



6. Определите, при какой температуре будут замерзать а) 0,01 М и б) 1М растворы следующих веществ:

глицерин	хлорид натрия	хлорид алюминия
карбонат натрия	сульфат алюминия	хлорид железа (III)
нитрат кальция	сульфат натрия	этиловый спирт
этиленгликоль		

Чем интересен этиленгликоль для автолюбителей?

Предположите, что растворы идеальные.

7. Объясните (рис. 83), почему на кривой охлаждения раствора нет площадки постоянной температуры, которая имеется на кривой охлаждения воды при температуре ее плавления.

8. Посмотрите на кривые охлаждения воды и водного раствора (рис. 83). Нарисуйте аналогичные кривые нагревания воды и раствора до температуры 100 °С и выше.

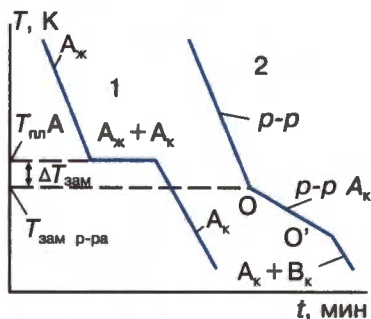


Рис. 83. Кривые охлаждения чистой воды и водного раствора

9. Сколько следует взять этиленгликоля для приготовления 10 л водного раствора автомобильного антифриза, начинающего замерзать при температуре -30 °С? (Так как раствор неразбавленный, ответ будет приближительным.) Этиленгликоль очень ядовит и проникает в организм даже через кожу!
10. Почему при приготовлении варенья из слив, крыжовника или вишни плоды рекомендуется прокалывать?
11. Если варить компот с непроколотыми свежими сливами, крыжовником или вишней, плоды сморщиваются?
12. Если плавать в пресной воде без специальных очков, глаза начинают болеть. Если плавать в морской воде без специальных очков, глаза не болят (но соленая вода их разъедает и ощущается жжение). Почему?
13. Вычислите осмотическое давление (при н. у.) а) 0,01М и б) 1М растворов веществ перечисленных в задании 6 приведенном выше.

Ответ (см. задачу о давлении пара воды над раствором сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с мольной долей 0,1): давление должно быть ~1167 Па.

Ответ (см. ранее заданный вопрос): через полупроницаемую перегородку проходят молекулы воды и не проходят ионы натрия или калия, значительно меньшие по размерам, потому что ионы окружены гидратными оболочками. В первой гидратной оболочке содержится четыре — восемь молекул воды, и такое сложное образование превышает

размер одной молекулы воды, что не позволяет ему проходить через полупроницаемую оболочку. К этому следует добавить, что вокруг иона может располагаться несколько гидратных оболочек.

§ 29. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Имеется ряд простых, но несомненных доказательств того, что некоторые вещества в водных растворах распадаются на частицы. Так, водные растворы серной H_2SO_4 , азотной HNO_3 , хлорной HClO_4 , хлороводородной (соляной) HCl , уксусной CH_3COOH и других кислот имеют кислый вкус. В формулах кислот общей частицей является атом водорода, и можно предположить, что он (в виде иона) является причиной одинакового вкуса всех этих веществ со столь различными формулами.

Образующиеся при диссоциации ионы водорода придают раствору кислый вкус. Поэтому-то эти вещества в водном растворе и названы кислотами. В природе только ионы водорода имеют кислый вкус — ни одно другое вещество не обладает кислым вкусом. Ионы водорода создают в водном растворе так называемую кислотную (кислую) среду.

Когда мы говорим «хлороводород», то имеем в виду газообразное и кристаллическое состояние этого вещества, но для водного раствора следует говорить «раствор хлороводорода», «хлороводородная кислота» или использовать общепринятое название «соляная кислота», хотя состав вещества в любом состоянии выражается одной и той же формулой HCl .

Хлороводородная (соляная) HCl , бромоводородная HBr и йодоводородная HI кислоты реагируют с цинком одинаково, несмотря на свои различные формулы, так как в действительности с цинком реагирует не кислота:



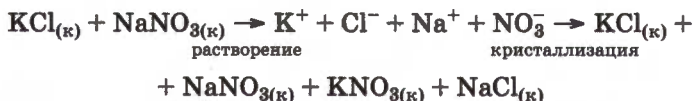
а ионы водорода:



и образуется газообразный водород и ионы цинка.

Водные растворы гидроксидов лития LiOH , натрия NaOH , калия KOH , бария Ba(OH)_2 , кальция Ca(OH)_2 и др. имеют одинаковый неприятный горько-мыльный вкус и вызывают на коже рук ощущение скольжения. По-видимому, за это свойство ответственны гидроксид-ионы OH^- , входящие в состав соединений.

Процесс смешения некоторых растворов солей, например хлорида калия KCl и нитрата натрия NaNO_3 , не сопровождается заметным тепловым эффектом, хотя после выпаривания из раствора образуется смесь кристаллов четырех веществ; исходных веществ — хлорида калия и нитрата натрия — и новых — нитрата калия KNO_3 и хлорида натрия NaCl . Можно предположить, что в растворе две исходные соли полностью распадаются на ионы, которые при выпаривании воды образуют четыре кристаллических вещества:



Сопоставляя эти сведения с электропроводностью водных растворов кислот, гидроксидов и солей и рядом других положений, С. Аррениус в 1887 г. выдвинул гипотезу электролитической диссоциации, согласно которой «молекулы» кислот, гидроксидов и солей при растворении их в воде диссоциируют на ионы.

Изучение продуктов электролиза позволяет приписать ионам положительные или отрицательные заряды. Если кислота, например азотная HNO_3 , диссоциирует, предположим, на два иона и при электролизе водного раствора на катоде (отрицательном электроде) выделяется водород, то, следовательно, в растворе имеются положительно заряженные ионы водорода H^+ . Тогда уравнение диссоциации следует записать так:



Электролитическая диссоциация — полный или неполный распад вещества (газообразного, жидкого или кристаллического, молекул или других частиц) при его растворении в воде на ионы в результате взаимодействия с водой (или другим растворителем).

Электролиты — кислоты, основания или соли, водные растворы которых проводят электрический ток в результате электролитической диссоциации.

Вещества, не диссоциирующие в водном растворе на ионы и растворы которых не проводят электрический ток, называются **неэлектролитами**.

Диссоциация электролитов количественно характеризуется **степенью диссоциации** — отношением числа распавшихся на ионы «молекул» (формульных единиц) к общему числу «молекул» растворенного вещества. Степень диссоциации обозначается буквой α . Например, если из каждых 100 «молекул» растворенно-

го вещества 80 распадаются на ионы, то степень диссоциации растворенного вещества будет равна: $\alpha = 80/100 = 0,8$, или 80%.

По способности к диссоциации, или, как говорят, по силе, электролиты разделяют на сильные, средние и слабые. Электролиты, которые существуют в растворе в виде ионов, принято называть *сильными*. Те электролиты, которые в растворе находятся частично в виде молекул и частично в виде ионов, называют *средними* и *слабыми*. По степени диссоциации к сильным электролитам относят те, которые имеют в растворе $\alpha > 30\%$, к слабым — $\alpha < 3\%$, к средним — $3\% < \alpha < 30\%$. Сила электролита — величина, зависящая от многих условий: концентрации вещества, температуры, природы растворителя.

В водных растворах к *сильным электролитам* ($\alpha > 30\%$) относят следующие соединения:

1. Многие неорганические кислоты: хлороводородная HCl , азотная HNO_3 , серная в разбавленных растворах H_2SO_4 . Самая сильная неорганическая кислота — хлорная HClO_4 .

Сила неокислородных кислот возрастает в ряду однотипных соединений при переходе вниз по подгруппе кислотообразующего элемента: $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$.

Фтороводородная кислота (плавиковая кислота) HF растворяет стекло, но это вовсе не говорит о ее силе. Эта кислота в ряду бескислородных галогенсодержащих кислот относится к кислотам средней силы из-за высокой энергии связи $\text{H}-\text{F}$, способности молекул HF к объединению (ассоциации) благодаря сильным водородным связям, взаимодействия ионов F^- с молекулами HF (водородные связи) с образованием ионов HF_2^- , H_2F_3^- и других более сложных частиц. В результате концентрация ионов водорода в водном растворе фтороводородной кислоты оказывается сильно пониженной, и поэтому мы считаем фтороводородную кислоту кислотой средней силы.

Сила однотипных кислородных кислот изменяется в противоположном направлении, например, иодная кислота HIO_4 слабее хлорной кислоты HClO_4 . Почему?

Если элемент образует несколько кислородных кислот, то наибольшей силой обладает кислота, в которой кислотообразующий элемент имеет самую высокую валентность. Так, в ряду кислот HClO (хлорноватистая) — HClO_2 (хлористая) — HClO_3 (хлорноватая) — HClO_4 (хлорная) последняя наиболее сильная.

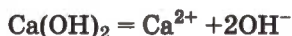
2. Гидроксиды элементов главных подгрупп I и II групп периодической системы: LiOH , NaOH , KOH , Ca(OH)_2 и др. При пере-

ходе вниз по подгруппе по мере усиления металлических свойств элемента сила гидроксидов возрастает. Растворимые гидроксиды главной подгруппы I группы элементов относят к *щелочам*.

Щелочами называют растворимые в воде основания. К щелочам относят, кроме гидроксидов щелочных металлов, гидроксиды элементов главной подгруппы II группы (щелочно-земельные металлы) и гидроксид аммония (водный раствор аммиака).

Иногда щелочами считают те гидроксиды, которые в водном растворе создают высокую концентрацию гидроксид-ионов. В ранее изданной литературе вы можете встретить в числе щелочей карбонаты калия K_2CO_3 (поташ) и натрия Na_2CO_3 (сода), гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ (питьевая сода), буру $Na_2B_4O_7$, гидросульфиды натрия $NaHS$ и калия KHS и др.

Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$, как сильный электролит, диссоциирует в одну ступень:



3. Почти все соли. Соль, если это сильный электролит, диссоциирует в одну ступень. Например, хлорид железа:

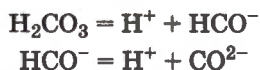


Ведут себя в водных растворах как *слабые электролиты* ($\alpha < 3\%$) следующие соединения:

1. Вода H_2O . Она является важнейшим слабым электролитом.

2. Некоторые неорганические и органические кислоты: H_2S (сероводородная), H_2SO_3 (сернистая), H_2CO_3 (угольная), HCN (циановодородная кислота), H_3PO_4 (фосфорная, ортофосфорная), H_2SiO_3 (кремневая), H_3BO_3 (борная, ортоборная), CH_3COOH (уксусная) и др.

Заметим, что угольная кислота такой формулы H_2CO_3 не существует. При растворении углекислого газа CO_2 в воде образуется его гидрат $CO_2 \cdot H_2O$, которому мы для удобства расчетов приписываем формулу H_2CO_3 и записываем уравнение диссоциации так:



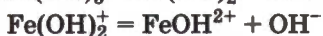
Диссоциация слабой угольной кислоты проходит по двум ступеням. Образующийся гидрокарбонат-ион HCO^{-} также ведет себя как слабый электролит.

Точно так же по ступеням диссоциируют и другие многоосновные кислоты: H_3PO_4 (фосфорная), H_2SiO_3 (кремневая), H_3BO_3 (борная). В водном растворе диссоциация практически проходит

лишь по первой ступени. (Как осуществить диссоциацию по последней ступени?)

3. Гидроксиды многих элементов, например $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.

Все эти гидроксиды диссоциируют в водном растворе по ступеням. Например, тригидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



В водном растворе диссоциация проходит практически только по первой ступени. Как сместить равновесие в сторону образования ионов Fe^{3+} ?

Основные свойства гидроксидов одного и того же элемента усиливаются с уменьшением валентности элемента. Так, основные свойства дигидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ выражены сильнее, чем у тригидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Это утверждение равносильно тому, что кислотные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляются сильнее, чем у $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

4. Гидроксид аммония NH_4OH — слабый электролит.

При растворении газообразного аммиака NH_3 в воде получается раствор, который слабо проводит электрический ток и имеет горьковатый вкус мыла. Среда раствора основная, или щелочная. В растворе образуется гидрат аммиака $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$, которому мы условно приписываем формулу несуществующего гидроксида аммония NH_4OH и считаем, что это соединение диссоциирует с образованием иона аммония NH_4^+ и гидроксид-ионов OH^- :



5. Некоторые соли: хлорид цинка ZnCl_2 , тиоцианат железа $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, цианид ртути $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и др. Эти соли диссоциируют по ступеням.

К электролитам средней силы относится фосфорная кислота H_3PO_4 . Ниже мы будем считать фосфорную кислоту слабой кислотой и записывать три ступени ее диссоциации (в разбавленных растворах фосфорная кислота может вести себя как сильный электролит). Серная кислота в концентрированных растворах ведет себя как кислота средней силы, а в очень концентрированных растворах — как слабый электролит, но ниже мы будем считать серную кислоту сильным электролитом и записывать уравнение ее диссоциации в одну ступень.



1. Рассчитайте концентрации ионов в 0,01M растворе следующих сильных кислот:

хлороводородная (соляная) кислота HCl

азотная кислота HNO_3

хлорная кислота HClO_4

2. Считая в разбавленном растворе серную кислоту H_2SO_4 сильным электролитом при диссоциации по первой ступени, напишите уравнение диссоциации серной кислоты по первой ступени и вычислите концентрацию ионов водорода и гидросульфат-иона HSO_4^- в 0,01M растворе серной кислоты.
3. Считая в разбавленном растворе фосфорную кислоту H_3PO_4 сильным электролитом при диссоциации по первой ступени, напишите уравнение диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени и вычислите концентрацию ионов водорода и дигидрофосфат-иона H_2PO_4^- в 0,01M растворе фосфорной кислоты.
4. Рассчитайте концентрацию ионов натрия, калия и гидроксид-ионов в 0,01M растворах их гидроксидов.
5. Рассчитайте концентрации ионов в 0,002M растворе гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
6. Рассчитайте концентрацию ионов в 0,01M растворе следующих солей:

хлорид натрия NaCl

хлорид кальция CaCl_2

хлорид алюминия AlCl_3

сульфат натрия Na_2SO_4

фосфат натрия Na_3PO_4

хлорид железа FeCl_3

сульфат железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

хлорид аммония NH_4Cl

сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

фосфат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

ацетат натрия NaCH_3COO

ацетат кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

7. Рассчитайте концентрацию ионов в растворе, содержащем 0,1 моль/л соляной кислоты и 0,01 моль/л хлорида натрия.
8. Рассчитайте концентрацию ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,001 моль/л хлорида алюминия AlCl_3 .
9. В мерную колбу на 1000 мл насыпали 1 г хлорида натрия, 2 г сульфата натрия и прилили воды до метки. Рассчитайте концентрацию ионов в растворе.
10. В мерную колбу на 1000 мл насыпали 1 г медного купороса (пятиводного сульфата меди) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и прилили воды до метки. Какова концентрация ионов в полученном растворе?
11. В мерную колбу на 250 мл насыпали 1 г медного купороса (пятиводного сульфата меди) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 г сульфата натрия Na_2SO_4 , 3 г сульфата калия K_2SO_4 и прилили воды до метки. Какова концентрация ионов в полученном растворе?
12. В мерную колбу на 500 мл насыпали 1 г медного купороса (пятиводного сульфата меди) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 г сульфата натрия Na_2SO_4 , 3 г сахарозы (сахара) и прилили воды до метки. Какова концентрация ионов в полученном растворе?

Лабораторная работа № 6

Опыт 1. Приготовьте раствор заданной мольной концентрации. В этом опыте мы будем пользоваться мерными колбами. Мерная колба предназначена для приготовления раствора строго определенной концентрации (рис. 84). На узком горле мерной колбы нанесена кольцевая метка, которая соответствует указанной на колбе вместимости при температуре 20 °С. Колбу закрывают притертой стеклянной или резиновой пробкой. Нельзя закрывать колбу при приготовлении раствора пальцем. В мерную колбу помещают точно известное количество вещества и приливают воду до метки (по нижнему мениску жидкости). Зная объем раствора и массу вещества, рассчитывают концентрацию раствора.

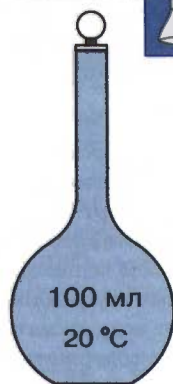


Рис. 84. Мерная колба

Количество растворяемого вещества зависит от вместимости имеющейся мерной колбы. Предположим, у вас есть мерная колба на 100 мл. Вам требуется приготовить 1М раствор хлорида натрия. Мольная масса хлорида натрия равна $23,0 + 35,5 = 58,5$ г. Если бы у вас была мерная колба вместимостью 1 л, вы внесли бы такое количество соли в эту колбу и получили бы 1М раствора. Но у вас колба вместимостью 100 мл, поэтому вам следует отвесить в десять раз меньшее количество соли, т. е. 5,85 г.

Взвесьте часовое стекло (или листочек кальки). Взвешивание желательно проводить с наибольшей точностью, до сотых долей грамма и выше. Насыпьте на часовое стекло 5,85 г соли. Совершенно не обязательно насыпать точно 5,8500 г соли, главное — знать точно массу соли, которую вы находите по разности масс чистого часового стекла и часового стекла с навеской соли.

Советую вам взвесить мерную колбу. (Зачем?)

Вставьте в горло колбы сухую воронку и через нее засыпьте отвешенное количество соли. Очень важно, чтобы соль не осталась на часовом стекле или на стенках воронки. Если вы сомневаетесь, что перенесли всю без остатка соль в мерную колбу, взвесьте колбу с солью и вычислите массу соли. Для этого вам и рекомендовалось взвесить пустую колбу!

Налейте в колбу с навеской на $2/3$ ее объема воду (дистиллированную) и, закрыв колбу пробкой, взбалтыванием вращательными движениями колбы растворите вещество. После этого долейте в колбу воды на 1 см ниже метки, закройте колбу пробкой и перемешайте раствор переворачиванием колбы несколько раз. Теперь каплями долейте воду в колбу точно до метки и снова перемешайте раствор.



Зная массу соли и объем раствора, рассчитайте мольную концентрацию полученного раствора. Предполагая, что плотность раствора равна плотности воды, вычислите процентную концентрацию раствора.

Опыт 2. Приготовьте раствор из «стандарт-титров». Очень удобно готовить растворы при помощи заранее точно отвешенных (или отмеренных) в стеклянные ампулы реактивов, называемых стандарт-титрами, норма-дозами или фиксаналями.

«Стандарт-титр» представляет собой стеклянную ампулу с количеством вещества, необходимым для приготовления 1 л 0,1М раствора. Ампулу разбивают, содержимое переносят в мерную колбу и приливают воду до метки. Стандарт-титры могут содержать различные вещества — соли, кислоты или щелочи.

Ампула 4, в которой запаяно предназначенное для растворения вещество, имеет с двух концов по углублению (рис. 85). Эти углубления разбивают стеклянным бойком 3 — стеклянной палочкой с острым концом и утолщением посередине. Перед тем как приготовить раствор, с ампулы следует снять этикетку, если она есть, и промыть наружную поверхность ампулы дистиллированной водой.

В мерную колбу 1 емкостью 1000 мл (или другой вместимостью) вставьте обыкновенную воронку 2. В воронку вставьте боек. Утолщение не позволяет бойку провалиться в колбу и одновременно препятствует попаданию в колбу кусочков стекла разбитой ампулы. На боек в воронку поставьте, придерживая пальцами, ампулу. На верхний конец ампулы поставьте второй боек, придерживая его двумя свободными пальцами. Ударьте по верхнему бойку деревянным молоточком, чтобы пробить в ампуле сверху и снизу отверстия.

Не изменяя положения ампулы и ничего не вынимая из воронки, ампулу изнутри промойте струей дистил-

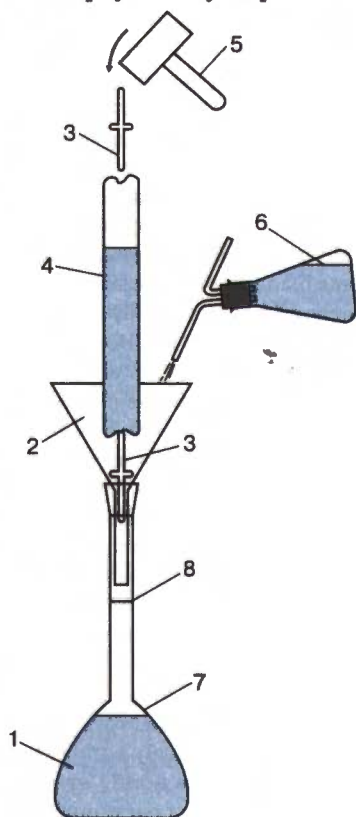


Рис. 85. Приготовление раствора точно заданной концентрации (объяснения в тексте)



лированной воды из промывалки 6. Затем промойте также стенки воронки и осколки стекла.

Далее прилейте в колбу воды до $\frac{2}{3}$ ее вместимости, закройте пробкой и перемешайте вращательными движениями раствор. Прилейте в колбу воды примерно на 1 см ниже отметки, закройте колбу пробкой и перемешайте раствор переворачиванием колбы вниз и вверх горлом. Теперь по каплям прилейте дистиллированную воду в колбу до метки и снова перемешайте содержимое колбы.

Если у вас была колба вместимостью 1000 мл, вы приготовили точно 0,1000М раствор. Если же у вас была колба на 250 мл, то концентрация вашего раствора будет в $1000/250 = 4$ раза больше, т. е. 0,4000 моль/л. Если же вы воспользовались колбой на 100 мл, концентрация раствора будет равна 1,0000 моль/л.

Опыт 3. Определите —растворимости хлорида натрия в воде. Приготовьте 15—20 мл насыщенного раствора хлорида натрия. Посмотрите на диаграмме растворимости (рис. 79), чему равна растворимость хлорида натрия в воде. Вы увидите, что при комнатной температуре растворимость хлорида натрия составляет немногим меньше 40 г на 100 г воды. Плотность кристаллического хлорида натрия равна $\rho = 2,16$ г/см³. Если к 100 мл воды прибавить 40 г хлорида натрия, то приблизительно объем раствора будет равен $(40/2,16) + 100 = 118$ мл (изменение объема при растворении не учитывается). Для приготовления 20 мл насыщенного раствора вам следует положить в химический стаканчик 8—10 г поваренной соли и прилить 20 мл воды. Должно получиться около 25 мл раствора.

Для ускорения растворения стаканчик с раствором и осадком нерастворившегося хлорида натрия поместите в горячую воду и перемешивайте стеклянной палочкой 5—10 мин. Затем выньте стаканчик с раствором (на дне должен остаться нерастворившийся хлорид натрия!) из горячей воды и оставьте его при комнатной температуре на 5—10 мин. Температура раствора станет комнатной. Не забудьте записать температуру!

Взвесьте маленькую фарфоровую чашку (или часовое стекло) и налейте в нее 3—4 мл раствора, стараясь, чтобы осадок ни в коем случае не попал в чашку. Следует как можно точнее отмерить объем раствора, т. е. записать не просто 3 мл, а 3,64 мл. Это можно сделать при помощи маленького мерного цилиндра вместимостью 10 мл или калиброванной (с делениями) пипетки на 5 мл.

Калиброванная пипетка представляет собой стеклянную трубку с оттянутым нижним концом (рис. 86). Для наполнения пипетки (она должна быть сухой!) на ее верхний конец надевают резиновую грушу, а нижний конец (носик) опускают в жидкость, не касаясь поверхно-

сти осадка. Сжиманием груши из пипетки вытесняют такой объем воздуха, который после разжатия груши будет замещен жидкостью.

Наберите в пипетку желаемый объем раствора. Выньте пипетку из раствора и запишите положение нижнего мениска жидкости (сотые доли мл определяются делением на глаз одного маленького деления шкалы (0,1 мл) на три части, т. е. на 0,03 мл). Поднесите пипетку ко дну фарфоровой чашки и, медленно сжимая грушу, выливайте жидкость, наблюдая за перемещением мениска. Когда вы отмерите приблизительно желаемый объем жидкости, сразу же, не разжимая грушу, чтобы в пипетку не засосало воздух, заметьте положение нижнего края мениска (сотые доли мл!). По разности показаний уровней жидкости вычислите объем перенесенной в чашку жидкости.

Желательно взвесить чашку с раствором. (Зачем?)

Теперь чашку с раствором поставьте на электрическую плитку или песчаную баню и нагрейте для полного выпаривания воды (раствор не должен кипеть!). После удаления всей воды снимите чашку с нагревателя и выдержите при комнатной температуре 10 мин, после чего чашку взвесьте. После первого взвешивания желательно через 5—10 мин взвешивание повторить, чтобы убедиться в постоянстве веса чашки с кристаллами (может случиться, что вода не полностью удалась из кристаллов соли).

По разности масс чашки с кристаллами и пустой чашки вычислите массу соли, содержавшейся в насыщенном растворе. Вы знаете объем раствора, массу раствора (выше вам рекомендовалось взвесить чашку с раствором) и массу содержащейся жидкости. Рассчитайте растворимость хлорида натрия в воде. Ход расчета может быть различным у разных учащихся!

Опыт 4. Сравните температуры кипения чистой воды и раствора без использования термометра. Для этого исследования вам понадобится три маленьких химических стаканчика (или три маленькие колбочки).

В стаканчик налейте чистой воды и обязательно опустите в воду на дно несколько «кипелок» — кусочков пемзы или кирпича. Это сделать совершенно необходимо, иначе жидкость может перегреться, потом взрывоопасно закипеть, выхлестнуться и обжечь вас или ваших соседей.

Приготовьте по 25—30 мл 1М растворов неэлектролита и электролита, которые вам укажет учитель:

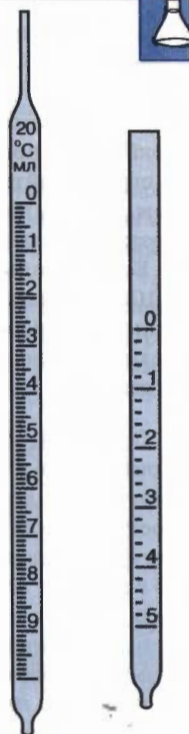


Рис. 86. Калиброванные пипетки



- | | |
|--|------------------------------------|
| 1) сахароза (сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$ | 6) сульфат натрия Na_2SO_4 |
| 2) глюкоза $C_6H_{12}O_6$ | 7) сульфат калия K_2SO_4 |
| 3) мочеви́на (карба́мид) $CO(NH_2)_2$ | 8) хлорид алюминия $AlCl_3$ |
| 4) хлорид натрия $NaCl$ | 9) сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ |
| 5) нитрат натрия $NaNO_3$ | 10) любое другое вещество |

Три стаканчика с водой, раствором неэлектролита и раствором электролита (не забудьте в каждый стаканчик поместить «кипелки»!) поставьте на железную пластинку, лежащую на штативном кольце. Под пластинкой поставьте газовую или спиртовую горелку. Еще раз проверьте, в каждом ли стаканчике лежат «кипелки». Очень удобно воспользоваться электроплиткой. В любом случае постарайтесь так расположить стаканчики, чтобы они нагревались одинаково.

Желательно опыт проводить, надев защитные очки или защитную маску. Можно опыт проводить под тягой с закрытыми створками, за стеклянным экраном или за пластмассовым прозрачным негорючим экраном.

Начинайте медленно нагревать все три стаканчика и отмечайте последовательность закипания жидкости в каждом из них, что позволит вам судить о температурах начала кипения каждой жидкости. Подробно сформулируйте выводы по своему эксперименту.

Соберите результаты опытов других учеников и сформулируйте выводы по всему исследованию.

Опыт 5. Сравните температуры кипения чистой воды и ее раствора с использованием термометра. Этот эксперимент проводится точно так же, как и предыдущий, но вам понадобится три термометра со шкалой температуры, доходящей до 100°C . Желательно, чтобы термометры были не ртутными и как можно более точными. Если в школьной лаборатории имеются только ртутные термометры, эксперимент проводит учитель, а ученики следят за показаниями термометров. На шарик термометра наденьте кусочек резиновой трубки, чтобы термометр не разбился о дно или стенку стаканчика. Термометры закрепите в лапках штатива. В стаканчиках должно быть столько жидкости, чтобы в нее были полностью погружены шарики термометра.

Медленно нагревайте стаканчики, в которые опущены «кипелки». При приближении температуры к 100°C начинайте каждые 15 с записывать показания термометров. Удобно работать вдвоем и одному ученику следить за термометром. После начала кипения жидкости продолжайте снимать показания термометра еще в течение 2—3 мин. Нарисуйте график зависимости температуры жидкости от времени ее нагревания.

Сформулируйте выводы. Постарайтесь воспользоваться правилом фаз для объяснения вида кривых.



Опыт 6. Изучите охлаждение раствора следующих веществ (один ученик изучает по указанию учителя поведение трех веществ — воды, раствора неэлектролита и раствора электролита):

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------|
| 1) сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ | 6) сульфат натрия |
| 2) глюкоза $C_6H_{12}O_6$ | 7) сульфат калия |
| 3) мочеви́на (карба́мид) $CO(NH_2)_2$ | 8) хлорид алюминия |
| 4) хлорид натрия | 9) сульфат алюминия |
| 5) нитрат натрия | 10) любое другое вещество |

Для эксперимента вам понадобится термометр со шкалой температуры около 0°C . Эксперимент проводится точно так же, как он проводился в эксперименте «Определение температур плавления и кипения воды».

Приготовьте 1М раствора неэлектролита и электролита.

Опыт 7. Осмос и осмотическое давление. Посмотрите на осмометр, который изображен на рисунке 82. Соберите подобный прибор из тех деталей, которые есть в вашей химической лаборатории.

В качестве сосуда с раствором можно взять обычную воронку, но укрепить на ее краях полупроницаемую мембрану будет непросто. Для этого можно воспользоваться широким резиновым кольцом от велосипедной камеры. Узкая часть воронки при помощи куска резиновой трубки удлиняется стеклянной трубкой.

Можно сосуд для раствора изготовить из широкой стеклянной трубки диаметром около 5 см и длиной 4—6 см. Края трубки должны быть оплавлены. На один конец этой трубки крепится мембрана, а во второй конец вставляется пробка с отверстием для узкой стеклянной трубки и самой этой трубкой.

Очень удобно использовать верхнюю воронкообразную часть бутылки. Трудность состоит в том, чтобы ровно отрезать эту часть от бутылки. Для этого следует нанести на желаемом месте кольцевой надрез стеклорезом, резцом из твердого сплава или даже краем сверла. При прикосновении расплавленным концом стеклянной палочки к надрезу появляется кольцевая трещина, и бутылка разделяется на две части. Обрезанный край следует обработать напильником, чтобы не порезаться и не испортить мембрану. В горло бутылки вставляется пробка с длинной стеклянной трубкой.

Самый простой способ обнаружения осмотического давления — это использовать мешочек из полупроницаемой пленки, который укрепляется на конце стеклянной трубки. К сожалению, осмотическое давление проявляется в этом опыте не скоро, так как мешочек должен заполниться водой из внешнего сосуда, стать упругим, и тогда только станет заметен подъем уровня раствора в трубке. За возникновением осмоса можно следить по изменению формы мешочка.



Очень трудным в этом эксперименте будет вопрос о материале полупроницаемой мембраны. Наилучшая мембрана получается из воздушного пузыря крупной рыбы. Можно попробовать взять для мембраны тончайшую пластмассовую пленку пакета для упаковки пищевых продуктов. Можно испробовать для этой цели самую тонкую пленку резинового детского воздушного шарика.

Во внутренний сосуд осмометра налейте концентрированный (для ускорения прохождения опыта) раствор одного из следующих веществ:

- | | |
|-------------------------------------|----------------------------|
| 1) сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ | 6) сульфат натрия |
| 2) глюкоза $C_6H_{12}O_6$ | 7) сульфат калия |
| 3) мочевины (карбамид) $CO(NH_2)_2$ | 8) хлорид алюминия |
| 4) хлорид натрия | 9) сульфат алюминия |
| 5) нитрата натрия | 10) любое другое вещество. |

Раствор должен заполнить полностью внутренний сосуд, а уровень его находится на 2—3 см выше пробки со стеклянной трубкой. Раствор можно подкрасить перманганатом калия или другим веществом, чтобы было лучше наблюдать за подъемом жидкости в трубке и обнаружить утечку раствора через неплотные соединения. Во внешний сосуд наливается чистая вода, и в него опускается сосуд с мембраной так, чтобы он был полностью погружен в воду.

Опыт довольно продолжителен, и часто требуется несколько часов, чтобы уровень раствора в трубке поднялся хотя бы на 10 см. Осмос будет тем быстрее замечен, чем выше концентрация раствора, тоньше пленка, больше площадь пленки, меньше диаметр стеклянной трубки. Объясните причины. Очень важно в этом опыте, чтобы не было никаких неплотностей в соединениях пленки с внутренним сосудом и в других местах прибора.

Использованную вами конструкцию прибора зарисуйте в своем лабораторном журнале, опишите эксперимент и сформулируйте вывод. Какое из веществ наиболее быстро показывает явление осмоса и обнаруживает самое высокое осмотическое давление?

Опыт 8. Изучите электрическую проводимость растворов. Вам предлагается самостоятельно изготовить прибор для изучения электрической проводимости жидкостей (рис. 87).

Для изучения свойств растворов вам понадобится источник постоянного электрического тока напряжением около 6 В. Это может быть плоская батарейка для фонарика или радиоприемника, но, если вы не найдете такую батарейку, возьмите 3—4 маленьких батарейки и соедините их последовательно для получения желаемого напряжения (не забудьте «плюс» одной батарейки соединить припаиванием медной проволоки с «минусом» другой и т. д.). Можно воспользоваться маломощным (для радиоприемника) выпрямителем переменного тока.

Самостоятельно изготовьте датчик электрической проводимости. Из двух старых батареек выньте центральные графитовые стержни, стараясь не разрушить металлические наконечники. К этим наконечникам припаяйте (или прикрепите) куски медной очищенной от изоляции проволоки (длиной 20—30 см).

На один угольный электрод наденьте 2—3 кольца из проволоки с толстой изоляцией, для того чтобы электроды не соприкасались и были удалены друг от друга на несколько миллиметров. Приложите к электроду с проволочными колечками другой электрод и скрепите их изолированной проволокой или резиновыми колечками.

Вместо угольных электродов можно взять стержни или проволоку из нержавеющей стали.

В качестве микродатчика электрической проводимости можно воспользоваться штекером от стереофонических наушников. Стержень этого штекера состоит из трех последовательно расположенных и изолированных друг от друга цилиндрических шайб. Если крайние из них использовать как электроды, к которым присоединены проводники, то при опускании штекера в раствор электролампочкой будет регистрироваться та или иная электрическая проводимость раствора. Для таких опытов требуются очень малые количества растворов.

Проволоку одного электрода присоедините к лампочке на 6 В. Другим проводом соедините лампочку с 6-вольтовой батареей. Концы второго провода от батареи и провода от угольного электрода присоедините к выключателю (или расположите рядом на столе).

Опустите датчик в раствор, включите выключатель (или соедините провода соприкосновением их концов) и наблюдайте, как светится электрическая лампочка: ярко, как при замыкании электродов, тускло или совсем не светится. На основании этого сделайте вывод о силе электролита в изучаемом растворе.

После испытания каждого раствора размыкайте электрическую цепь и дважды промывайте электроды в дистиллированной воде. Глубина погружения в раствор электродов должна быть постоянной!

Так как вам предлагается испытать на электрическую проводимость большое число веществ и их водных растворов, можно опыты распределить по небольшим группам учащихся (2—3 человека). Учитель назовет вам номера опытов.

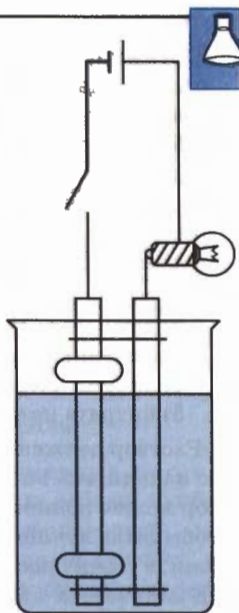


Рис. 87. Самодельный прибор для изучения электрической проводимости жидкости

**Варианты опытов:**

- 1) Вода дистиллированная.
- 2) Вода дождевая или из снега.
- 3) Вода из водопроводной сети.
- 4) Минеральная вода.
- 5) Сухой сахарный песок.
- 6) Насыщенный раствор сахара в дистиллированной воде.
- 7) Слабый раствор сахара в воде.
- 8) Концентрированная соляная кислота (осторожно!).
- 9) Разбавленная соляная кислота.
- 10) Сухая поваренная соль (хлорид натрия).
- 11) Концентрированный раствор хлорида натрия в воде.
- 12) Разбавленный раствор хлорида натрия в воде.
- 13) Концентрированная серная кислота. (Только вместе с учителем! Крайне осторожно!).
- 14) Разбавленная серная кислота (осторожно!).
- 15) Сухой мелко раздробленный сульфат натрия Na_2SO_4 .
- 16) Концентрированный раствор сульфата натрия.
- 17) Разбавленный раствор сульфата натрия.
- 18) Концентрированный раствор щелочи (гидроксид натрия NaOH или калия KOH). Будьте крайне осторожны! Опыт проводить только вместе с учителем! Попадание капли раствора щелочи на кожу приводит к болезненным и долго не заживающим язвам.
- 19) Разбавленный раствор щелочи (осторожно!).
- 20) Разбавленный раствор аммиака в воде.
- 21) Концентрированный раствор хлорида аммония NH_4Cl или сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- 22) Разбавленная уксусная кислота CH_3COOH .
- 23) Концентрированный раствор ацетата натрия CH_3COONa .
- 24) Разбавленный раствор ацетата натрия CH_3COONa .
- 25) Концентрированный раствор сульфата натрия Na_2SO_4 .
- 26) Разбавленный раствор сульфата натрия Na_2SO_4 .
- 27) Раствор мыла или стирального порошка в воде.
- 28) Глицерин $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (спирт с тремя группами OH).
- 29) Раствор глицерина в воде.
- 30) Раствор витамина С в воде (аскорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).
- 31) Молоко.
- 32) Глицин ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, аминокислота, гликокол).

После каждого опыта запишите в тетради, что вы наблюдали, и сформулируйте выводы. Соберите сведения о поведении растворов, которые вы не изучали. Составьте таблицу, в которой отметьте, каким электролитом является данное вещество. Обратите внимание на то, как ведет себя вещество при разбавлении раствора, и попытайтесь объяснить причины наблюдаемых явлений.

§ 30. СИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

В реакциях между сильными кислотами и основаниями (щелочами), проходящих в водных растворах, всегда выделяется одно и то же количество теплоты в расчете на 1 моль образующейся воды, а именно 58 кДж/моль:



Вспомните: численное значение энтальпии (теплоты) нейтрализации -58 кДж/моль вы получили, выполняя эксперимент по определению тепловых эффектов химических реакций!

Все уравнения записаны молекульным (или молекулярным) способом: формулы исходных веществ и продуктов реакции представлены в виде формул молекул, даже если такие молекулы и не существуют в водном растворе.

Так как во всех приведенных реакциях образуется одно общее вещество — вода, то можно предположить, что тепловой эффект таких реакций в растворе обусловлен образованием воды из ионов водорода и гидроксид-ионов, находящихся в растворах всех этих реагирующих веществ в одинаковом состоянии. Этот факт очень важен для доказательства ионного поведения кислот, оснований и солей в водных растворах.

Все перечисленные реакции — это реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Равенство тепловых эффектов этих реакций доказывает, что кислоты, основания и образующиеся соли находятся в ионном состоянии. С учетом этого уравнение каж-

дой реакции можно записать молекульно-ионным (или молекулярно-ионным) способом, в котором сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые — в виде молекул, например:



Очевидно, одни и те же ионы, входящие в правую и левую части уравнения реакции, можно не записывать. Тогда все приведенные выше четыре уравнения реакции могут быть выражены одним уравнением:

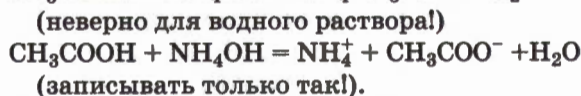
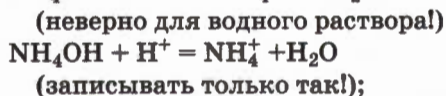
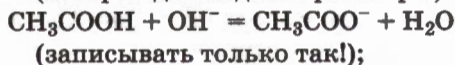


Такой способ написания уравнений реакций называется *сокращенным молекулярно-ионным* (или *молекулярно-ионным*).

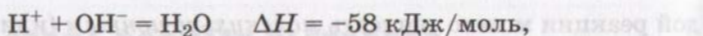
Заметим, что запись формул сильных электролитов в виде молекул (или формульных единиц) принципиально неправильна, так как в водном растворе нет таких веществ, как HCl , HNO_3 , NaOH , KOH , NaCl , KCl , NaNO_3 , KNO_3 , а есть только ионы этих веществ. В молекулярном виде уравнение может быть записано, если реакция проходит в газообразном состоянии, между кристаллами или не в водном растворе, в котором вещества не диссоциируют на ионы.

При записи уравнения реакции в виде формул молекул записываются неэлектролиты, слабые электролиты, газообразные и малорастворимые в воде вещества.

Ниже в качестве примеров приведены уравнения реакций нейтрализации с участием слабых электролитов:



Однако, если вас попросят ответить на вопрос, какие вещества останутся в чашке после выпаривания раствора, вы можете уверенно записывать формулы солей, содержащих в своем составе ионы. Уравнение нейтрализации



записанное в обратном направлении



есть уравнение диссоциации воды как слабого электролита.

В воде и в водных растворах концентрация ионов H^+ и OH^- взаимосвязана константой диссоциации воды:

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

(при температуре 22 °С).

Так как концентрация воды из-за ее крайне незначительной диссоциации остается постоянной, то

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18,02} = 55,49 \text{ моль/л}$$

Объединим константу равновесия диссоциации воды с постоянным значением ее концентрации:

$$K [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,49 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Полученная величина называется *ионным произведением воды* $K_{\text{в}}$:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Это произведение, согласно закону действующих масс, являясь константой равновесия, не зависит от концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов и постоянно при данной температуре.

В чистой воде или нейтральном (ни кислотном, ни щелочном) растворе концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Поэтому

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

В чистой воде или нейтральном водном растворе концентрация ионов водорода равна

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Концентрация гидроксид-ионов равна

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Если в воду добавить ионы водорода (прилить кислоту), то получится *кислотный раствор*, в котором концентрация ионов водорода будет больше $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л:

$$[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Если в воду добавить гидроксид-ионы (прилить щелочи), то получится основной (щелочной) раствор, в котором концентрация ионов водорода будет меньше $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л:

$$[\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Соответственно в кислотных растворах

$$[\text{OH}^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

и в основных растворах

$$[\text{OH}^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Пользоваться значениями концентраций, выраженными в виде степени числа 10, очень неудобно, и было предложено пользоваться отрицательными десятичными логарифмами концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, обозначаемыми соответственно рН и рОН:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[\text{H}^+] \\ \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-] \end{aligned}$$

Величина, обозначаемая рН, называется *водородным показателем*.

Так как $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ и $\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14$, то для водных растворов выполняется соотношение $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Для нейтральных растворов $\text{pH} = 7$. Для кислотных растворов $\text{pH} < 7$. Для основных (щелочных) растворов $\text{pH} > 7$.

Изменение рН на единицу соответствует изменению концентрации водородных ионов в 10 раз.

Принято считать сильно кислотными растворами те растворы, рН которых 1—2, слабо кислотными — 4—5, нейтральными — около 7, слабо щелочными — 9—10 и сильно щелочными — 12—13.

Рассмотрим некоторые типичные примеры расчетов рН и концентрации ионов водорода в растворах кислот и оснований.

Для расчетов желательно пользоваться простейшим электронным калькулятором для инженерных расчетов.

Задание. Чему равен рН 0,01М раствора хлороводородной (соляной) кислоты?

Запомните, чтобы дать правильный ответ, следует написать уравнение диссоциации. Хлороводородная кислота — сильная

кислота, поэтому из 0,01 моль HCl в водном растворе образуется по 0,01 моль ионов водорода и хлорид-ионов:

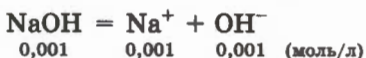


и концентрация ионов водорода будет равна концентрации сильной одноосновной кислоты: $c_{\text{H}^+} = 0,01$ моль/л. Отсюда

$$\text{pH} = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = -(-2) = 2$$

Задание. Рассчитаем pH 0,001M раствора гидроксида натрия.

Гидроксид натрия в водном растворе — сильный электролит, поэтому:



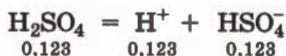
и концентрация гидроксид-ионов будет равна концентрации сильного однокислотного основания: $c_{\text{OH}^-} = 0,001$ моль/л. Отсюда

$$\text{pOH} = -\lg 0,001 = -\lg 10^{-3} = -(-3) = 3$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$$

Задание. Предполагая, что диссоциация серной кислоты как сильного электролита проходит по первой ступени, рассчитаем pH в растворе кислоты концентрации 0,123 моль/л.

Имеем:



Отсюда

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg 0,123 = -\lg(1,23 \cdot 10^{-1}) = \\ &= -\lg 1,23 + (-\lg 10^{-1}) = -0,0899 + [-(-1)] = -0,0899 + 1 = 0,91 \end{aligned}$$

Задание. pH раствора соляной кислоты равен 3. Рассчитаем концентрацию ионов водорода в этом растворе.

$$\text{Имеем: } -\lg c_{\text{H}^+} = 3. \quad \text{Ответ: } c_{\text{H}^+} = 10^{-3} = 0,001 \text{ моль/л.}$$

Задание. pH раствора соляной кислоты равен 3,21. Рассчитаем концентрацию ионов в этом растворе и концентрацию кислоты.

$$\text{Имеем: } -\lg c_{\text{H}^+} = 3,21. \quad \text{Ответ: } c_{\text{H}^+} = 10^{-3,21} = 0,00062 \text{ моль/л.}$$

Концентрация сильной соляной кислоты равна концентрации ионов водорода. Заметьте, мы условно говорим о концентрации

соляной кислоты HCl , ведь в растворе нет молекул HCl , а только ионы водорода и хлорид-ионы.

Задание. pH раствора гидроксида натрия равен 12,4. Рассчитаем концентрацию гидроксид-ионов, ионов водорода и концентрацию гидроксида натрия в этом растворе.

$$\begin{aligned} \text{Имеем:} & \quad -\lg c_{\text{H}^+} = 12,4. \\ \text{Поэтому} & \quad c_{\text{H}^+} = 10^{-12,4} = 10^{13} \cdot 10^{0,6} = 3,98 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.} \\ \text{Далее:} & \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12,4 = 1,6. \\ \text{Ответ:} & \quad c_{\text{OH}^-} = 10^{-1,6} = 0,025 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Концентрация сильного электролита гидроксида натрия равна концентрации гидроксид-ионов. Заметьте, мы условно говорим о концентрации гидроксида натрия, ведь в растворе нет молекул этого вещества, а только ионы натрия и гидроксид-ионы.

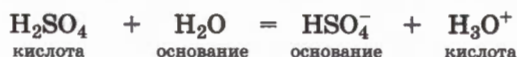
Определения кислот и оснований вы знаете. Кислота — вещество, содержащее водород и диссоциирующее в воде с образованием ионов водорода (гидроксония). По числу отщепляющихся ионов водорода кислоты бывают *одноосновные*, *двухосновные* и *трехосновные*. Основание — вещество, содержащие гидроксильную группу и способные диссоциировать в воде с образованием гидроксид-ионов. Основания, диссоциирующие с образованием 1—3 ионов гидроксида из одной «молекулы», называются *однокислотными*, *двухкислотными* и *трехкислотными*.

Способность вещества реагировать как кислота или как основание не является свойством, присущим данному конкретному веществу, данной конкретной реакции, так как нередко в одних реакциях вещество ведет себя как кислота, в других реакциях то же вещество ведет себя как основание (амфотерность). В кислотно-основных реакциях одно вещество играет роль кислоты по отношению ко второму веществу — основанию. В других реакциях роли основания и кислоты изменяются.

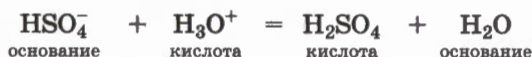
Было предпринято много попыток дать определения кислоты и основания, которые бы позволяли раз и навсегда относить данное вещество или к классу кислот, или к классу оснований. По Брёнстеду, *кислоты — это вещества, отдающие в реакциях ионы водорода, а основания — вещества, присоединяющие ионы водорода (протоны):*



Кислота и основание сопряжены друг с другом (*сопряженные кислота и основание*). Если вещество реагирует как кислота, то в системе обязательно присутствует сопряженное с ней основание, и наоборот. Например, в реакции диссоциации серной кислоты, если уравнение диссоциации записать в виде:



и уравнение обратной реакции:



кислотами являются H_2SO_4 и H_3O^+ , а основаниями HSO_4^- и H_2O .

Кислотами и основаниями могут быть и нейтральные молекулы и ионы. По Брёнстеду, реакция нейтрализации кислоты и основания — это реакция не нейтрализации, а получения новой кислоты и нового основания.

Еще более удивительно трактование состава некоторых кристаллических веществ. Например, в узлах некристаллической решетки хлорида аммония NH_4Cl содержатся ионы NH_4^+ (кислоты) и ионы Cl^- (основания), в соли — катионы (кислоты) и анионы (основания).

Существуют различные методы определения концентрации ионов водорода и pH раствора. Один из простейших методов основан на использовании кислотно-основных *индикаторов*. В качестве индикаторов используются некоторые органические кислоты и основания, которые изменяют свою окраску при изменении pH раствора.

Так, индикатор *фенолфталеин*, молекула которого состоит из трех бензольных колец, присоединенных к атому углерода, и еще одного пятичленного кольца с атомом кислорода, представляет собой слабую кислоту, не обладающую цветом в слабощелочной и кислотной средах при $\text{pH} < 8,1$. В более основной среде при $\text{pH} > 9,6$ у атома кислорода пятичленного кольца молекулы фенолфталеина связь разрушается, и образуется группа $-\text{COO}^-$, при этом окраска индикатора переходит в красно-фиолетовую.

В некотором промежутке значений pH в растворе в равновесии находятся обе формы молекулы индикатора, вследствие чего окраска раствора становится переходной. Область значений pH, в которой совершается переход одной формы индикатора в другую и отмечается изменение его окраски, — это интервал pH перехода окраски индикатора, или, как говорят, интервал перехода индикатора. Обычно стараются подобрать индикатор по возможности с более узким интервалом перехода.

Ниже приводится список наиболее употребляемых индикаторов, их окраска в кислотной и основной средах и интервалы перехода.

Индикатор	-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Метиловый фиолетовый	желтая 0,1—3,0 фиолетовая
Метиловый оранжевый	красная 3,0—4,4 желто-оранжевая
Лакмус	красная 5,0—8,0 синяя
Фенолфталеин	бесцветная 8,1—9,8 красная
Индиго	синяя 11,6—14,0 желтая

Примечание. Индикатор фенолфталеин можно купить в аптеке. Его продают как слабительное средство (пурген).

Посмотрим, как следует пользоваться набором индикаторов. Метод определения pH растворов с помощью индикаторов состоит в том, что последовательно фиксируют изменение окраски нескольких индикаторов в отдельных пробах раствора. Испытание следует начинать с индикатора, имеющего интервал перехода окраски в нейтральной среде. Предположим, что при введении нескольких капель лакмуса 2—3 мл исследуемого раствора окрасились в синий цвет. Это значит, что pH раствора больше или равен 8, т. е. $\text{pH} > 8$. Поэтому теперь следует испытать новую порцию раствора фенолфталеином. Если фенолфталеин принимает в растворе красную окраску, значит, $\text{pH} > 9,8$. Далее используют индикатор, имеющий интервал перехода в еще более сильной щелочной среде. Пусть индикатор индиго показал синюю окраску, следовательно, $\text{pH} < 11,6$. Сопоставляем результаты двух последних измерений: $\text{pH} > 9,8$ и $\text{pH} < 11,6$ — и заключаем, что pH исследуемого раствора находится между 9,8 и 11,6, т. е. $9,8 < \text{pH} < 11,6$.

В качестве индикаторов можно использовать сок растений, их плодов и цветов. Ниже приведена окраска натурального сока в кислотной и щелочной средах.

Сок какого растения наиболее удобен в качестве кислотно-основного индикатора? Сок какого цветка невозможно использовать в качестве индикатора? Как доказать, что при изменении среды раствора вещество индикатора изменяет цвет, а не реагирует с образованием прочных химических соединений с ионами водорода и гидроксид-ионами?

Очень удобен универсальный индикатор, окраска которого непрерывно изменяется по мере изменения среды раствора.

Растение	Обычный цвет	Окраска в кислотной среде	Окраска в основной среде
Гортензия	Бледно-фиолетовый	Розовый	Желтый
Фуксия	Фиолетовый	Красный	Оранжево-желтый
Ноготки	Оранжевый	Оранжевый	Оранжевый
Роза	Розовый	Розовый	Желтый
Настурция	Оранжевый	Оранжево-красный	Желтый
Ежевика	Черный	Красный	Зеленый
Черная смородина	Темно-красный	Красный	Зеленый
Черника	Темно-красный	Кроваво-красный	Изумрудно-зеленый
Земляника	Красный	Красный	Зеленовато-желтый

Для определения pH самых разнообразных водных растворов (природные воды, кровь, желудочный сок, молоко, технологические растворы, сточные воды и т. п.) в настоящее время пользуются электронными приборами — pH-метрами. В исследуемую жидкость помещается стеклянный электрод, заряд которого зависит от среды раствора. Прибор определяет заряд электрода и показывает pH изучаемого раствора.



1. Энтальпия нейтрализации сильной кислоты HCl сильным основанием NaOH равна $\Delta H = -58$ кДж/моль. Рассчитайте изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции, проходящей при смешении растворов:

1 л 1М раствора кислоты	и	1 л 1М раствора основания
500 мл 1М раствора кислоты	и	500 мл 1М раствора основания
100 мл 1М раствора кислоты	и	100 мл 1М раствора основания
1 л 1М раствора кислоты	и	500 мл 1М раствора основания
1 л 1М раствора кислоты	и	100 мл 1М раствора основания
1 л 1М раствора кислоты	и	1 л 0,5М раствора основания
1 л 1М раствора кислоты	и	1 л 0,1М раствора основания
0,1 л 1М раствора кислоты	и	1 л 0,1М раствора основания

2. Напишите сокращенным молекульно-ионным (молекулярно-ионным) способом уравнения реакции нейтрализации при сливании водных растворов следующих сильных кислот и оснований:

соляная кислота	и	гидроксид натрия
соляная кислота	и	гидроксид калия
азотная кислота	и	гидроксид натрия
азотная кислота	и	гидроксид калия
соляная кислота	и	гидроксид кальция (известковая вода)
азотная кислота	и	гидроксид кальция (известковая вода)
серная кислота	и	гидроксид натрия
серная кислота	и	гидроксид калия
хлорная кислота	и	гидроксид натрия
хлорная кислота	и	гидроксид калия

3. Вычислите устно pH растворов следующих электролитов:

1) HCl 3) HNO₃ 2) NaOH 4) H₂SO₄

(предполагая диссоциацию по первой ступени) — для следующих молярных концентраций растворов:

1М (1) 1 · 10⁻³М (4) 1 · 10⁻⁶М (7) 1 · 10⁻⁸М (9)
 0,1М (2) 1 · 10⁻⁴М (5) 1 · 10⁻⁷М (8) 1 · 10⁻⁹М (10)
 0,01М (3) 1 · 10⁻⁵М (6)

Учитель скажет вам, по какому варианту вам следует провести расчет. Например, вариант 4—6 означает, что вам следует рассчитать pH раствора серной кислоты (№ 4) концентрации 1 · 10⁻⁵ моль/л (№ 6).

4. К 90 мл воды прилили 10 мл 0,01 М раствора соляной кислоты. Чему равен pH полученного раствора?
5. К 10 л воды прилили 1 мл 1 · 10⁻⁵ М раствора соляной кислоты. Чему равен pH полученного раствора?
6. В мерную колбу на 100 мл, не полностью заполненную водой, поместили 2,345 г гидроксида калия, растворили его перемешиванием (вращательные движения закрытой пробкой колбы), прилили воды до метки и снова перемешали. Рассчитайте pH полученного раствора.
7. Вычислите pH 0,0184 М раствора соляной кислоты.
8. Вычислите pH 0,0184 М раствора гидроксида натрия.
9. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворах с pH, равным:

1) 0,89	3) 3,69	5) 7,91	7) 10,57	9) 13,24
2) 2,35	4) 4,05	6) 8,42	8) 12,18	10) 14,12

Номер варианта вам укажет учитель.

10. Кислотные растворы имеют кислый вкус, основные (щелочные) — горьковатый вкус мыла. Сливаются равные объемы растворов хлороводородной (соляной) кислоты и гидроксида натрия одинаковой концентрации. Каков вкус полученного раствора?
11. К 5 мл неизвестного раствора добавили три капли раствора фенолфталеина. Раствор окрасился в красно-малиновый цвет. Какова среда раствора?
12. К 5 мл неизвестного раствора добавили три капли раствора фенолфталеина. Раствор остался бесцветным. Какова среда раствора?
13. К 5 мл неизвестного раствора добавили три капли раствора метилового оранжевого (метилоранжа). Раствор окрасился в розовый цвет. Какова среда раствора?
14. К 5 мл неизвестного раствора добавили три капли раствора метилового оранжевого. Раствор окрасился в оранжевый цвет. Какова среда раствора?
15. К 5 мл неизвестного раствора добавили три капли раствора метилового оранжевого. Раствор окрасился в желтый цвет. Какова среда раствора?
16. Вычислите pH 20%-ного раствора KOH ($\rho = 1,176$ г/мл).
17. Вычислите pH раствора, полученного прибавлением 2 мл 72%-ной азотной кислоты ($\rho = 1,43$ г/мл) к 1,5 л воды.



18. К 90 мл воды прилили 10 мл раствора соляной кислоты с $\text{pH} = 2$. Чему равен pH полученного раствора?
19. К 9 мл воды прилили 1 мл раствора соляной кислоты с $\text{pH} = 5$. Чему равен pH полученного раствора?
20. Какой объем концентрированной хлороводородной кислоты [$\rho = 1,19$ г/мл; $\sim 12\text{M}$; 37,23% (масс.)] следует растворить в воде для получения 1 л раствора с $\text{pH} = 2$? С какими трудностями вы встретились при решении этой задачи?
21. При титровании к отмеренным пипеткой 20,00 мл бесцветного раствора соляной кислоты, содержащего индикатор фенолфталеин, прилили из бюретки до появления слегка красноватой окраски 19,86 мл 0,100M раствора гидроксида натрия. Какова концентрация раствора соляной кислоты?
22. Ионное произведение воды при температуре 10 и 30 °C равно соответственно $0,36 \cdot 10^{-14}$ и $1,89 \cdot 10^{-14}$. Вычислите термодинамические характеристики (ΔH и ΔS) процесса диссоциации воды в этом интервале температур:

$$\Delta G = -RT \ln K_B = -8,314 \cdot T \cdot 2,303 \lg K_B = -19,14 T \lg K_B \text{ Дж/моль}$$

Сравните изменение энтальпии, вычисленное из данных по ионному произведению воды, со значением энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, определенным вами экспериментально или приведенным в тексте этого раздела. Каково изменение порядка в системе при диссоциации воды?

23. Если вы решите эту задачу, то почувствуете гордость за свои способности и свое трудолюбие и, кроме того, обнаружите удивительное свойство воды, которое чрезвычайно важно для многих природных процессов, в частности для переноса воды и ионов через биологические мембраны. Для диссоциации воды согласно уравнению



по значениям ионного произведения воды по формуле

$$\Delta G = -RT \ln K_B = -8,314 \cdot T \cdot 2,303 \lg K_B = -19,14 T \lg K_B \text{ Дж/моль}$$

рассчитаны значения изобарного потенциала:

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	K_B	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
15	288,15	$0,46 \cdot 10^{-14}$	79,088
20	293,15	$0,69 \cdot 10^{-14}$	79,472
25	298,15	$1,00 \cdot 10^{-14}$	79,908

Что кажется удивительным в этих данных? Выведите уравнения зависимости G от температуры в двух интервалах температур (15—20 и 20—25 °C) и объясните смысл коэффициентов в полученном уравнении. Что еще удивительное вы обнаружили при изучении полученных данных? А как вы поступите, если будет дано большее число точек ($T - K_B$)?

Ответ (см. вопрос 23): можно вывести уравнения для пар точек, а затем вычислить среднее значение постоянной и коэффициента уравнения. Этот способ длительный и не слишком точный. Лучше восполь-

зоваться методом наименьших квадратов, с которым можно познакомиться в учебниках высшей математики. Расчеты по методу наименьших квадратов возможны при использовании электронного калькулятора, способного возводить числа во вторую степень и суммировать произведения и квадраты чисел. Имеются компьютерные программы для расчетов по методу наименьших квадратов.

§ 31. СЛАБЫЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Расчет концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворах слабых кислот и слабых оснований несколько сложнее, чем расчет для сильных кислот и оснований (щелочей), и проводится с использованием констант их диссоциации.

Уксусная кислота — слабый электролит и в очень незначительной степени диссоциирует по уравнению



Константа диссоциации:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Учитывая, что в растворе уксусной кислоты концентрации ионов водорода и ацетат-ионов равны, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$, и что уксусная кислота — слабая кислота, и поэтому в состоянии диссоциации находится малая часть ее молекул, концентрацию молекул CH_3COOH можно считать равной концентрации кислоты $c_{\text{кисл}}$. Получаем:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{кисл}}}, \text{ отсюда } [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} c_{\text{кисл}}}$$

Задание. Константа диссоциации уксусной кислоты (данные справочника) равна $K_{\text{кисл}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$. Требуется рассчитать концентрацию ионов водорода и pH в 0,1 и 0,01M растворах уксусной кислоты.

Для 0,1M раствора имеем:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} c_{\text{кисл}}} = \sqrt{(1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1)} = 1,36 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,36 \cdot 10^{-3}) = 2,87$$

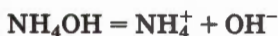
Посмотрим, как скажется на концентрации ионов водорода и pH разбавление раствора в 10 раз. Для 0,01M раствора имеем:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} c_{\text{кисл}}} = \sqrt{(1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01)} = 1,36 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg(4,31 \cdot 10^{-4}) = 3,37$$

Разбавление уксусной кислоты в 10 раз привело к понижению концентрации ионов водорода в $(1,36 \cdot 10^{-3}) / (4,31 \cdot 10^{-4}) = 3,1$ раза, при этом pH повысился на $3,37 - 2,87 = 0,5$ единиц pH. Вспомните, как изменится концентрация ионов водорода и pH при разбавлении в 10 раз 0,1M раствора соляной кислоты.

Совершенно так же определяются концентрация ионов водорода и pH раствора гидроксида аммония, константа диссоциации которого равна



$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

Сначала рассчитывается концентрация гидроксид-ионов

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн}} c_{\text{осн}}}$$

и pOH, затем концентрация ионов водорода

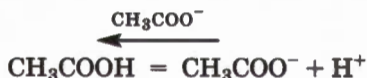
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}, \text{ откуда } \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

В 0,01M растворе гидроксида аммония pH = 8,25. Проверьте.

Если в растворе сильной кислоты или сильного основания увеличить концентрацию одноименного иона введением соответствующей соли, например в раствор HCl или NaOH добавить хлорид натрия NaCl, то концентрации ионов водорода или гидроксид-ионов практически не изменяются. Если же такую операцию провести с раствором слабой кислоты или слабого основания, то наблюдается резкое изменение pH раствора.

Рассмотрим, как изменится pH раствора уксусной кислоты при добавлении в раствор ацетата натрия NaCH_3COO , т. е. одноименного ацетат-иона CH_3COO^- .

Согласно принципу Ле Шателье, равновесие



сместится влево в результате увеличения концентрации ацетат-ионов CH_3COO^- , образующихся при полной диссоциации ацетата натрия как сильного электролита. Такое смещение равновесия

диссоциации уксусной кислоты означает уменьшение концентрации ионов водорода, т. е. увеличение рН раствора.

Задание. Рассчитаем рН 0,01М раствора уксусной кислоты, содержащей 0,01 моль/л ацетата натрия NaCH_3COO .

В выражении константы равновесия

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

концентрация ацетат-ионов определяется в основном концентрацией хорошо диссоциирующей соли NaCH_3COO , c_c . Поэтому можно записать

$$K_{\text{кисл}} = \frac{c_c [\text{H}^+]}{c_{\text{кисл}}}$$

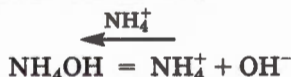
Из этого соотношения находим концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл}} c_c}{c_c} = \frac{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}{0,01} = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Отсюда $\text{pH} = 4,73$.

Таким образом, в результате введения в 1 л 0,01М раствора уксусной кислоты 0,01 моль NaCH_3COO концентрация ионов водорода уменьшилась в $(4,31 \cdot 10^{-4}) / (1,8 \cdot 10^{-5}) = 32$ раза, а значение рН возросло на $4,73 - 3,36 = 1,37$ единицы.

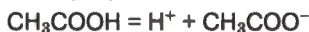
Аналогично при введении в раствор слабого основания NH_4OH хлорида аммония NH_4Cl положение равновесия диссоциации гидроксида аммония смещается в менее основную область и среда раствора становится более кислотной:



Следовательно, одноименный ион (за исключением ионов водорода и гидроксид-ионов), введенный в раствор слабой кислоты или слабого основания, изменяет рН таким образом, что среда раствора приближается к нейтральной. Одноименные ионы в такого типа системах ведут себя как нейтрализующие агенты: анион нейтрализует слабую кислоту, выполняя роль основания, а катион нейтрализует слабое основание, выполняя роль кислоты. Такое необычное, с нашей точки зрения, поведение веществ характерно для многих явлений природы и показывает нам всеобщую связь и взаимозависимость объектов окружающего нас мира и нас самих.



1. Константа диссоциации уксусной кислоты в ее водном растворе



равна

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

Вычислите концентрацию ацетат-ионов, ионов водорода и pH $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора уксусной кислоты, считая, что:

- 1) $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$; 2) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{кисл.}}$
2. Вычислите pH 0,01М раствора слабой одноосновной кислоты, имеющей константу диссоциации $1 \cdot 10^{-6}$.
3. Вычислите pH 0,01М раствора гидроксида аммония NH_4OH ($K_{\text{дисс}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$).
4. Вычислите pH 0,01М раствора слабого однокислотного основания, имеющего константу диссоциации $1 \cdot 10^{-7}$.
5. Как изменится концентрация ионов водорода и pH 0,2М раствора уксусной кислоты, если его разбавить в 10 раз? $K_{\text{дисс}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.
6. Вычислите pH 0,1М раствора уксусной кислоты, содержащего также 0,01 моль/л ацетата натрия $K_{\text{дисс}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

§ 32. СОЛИ. ГИДРОЛИЗ

Взаимодействие ионов солей с водой — явление очень распространенное в природе и играющее огромную роль как в технологии, так и в быту. От чего зависит pH океанских и речных вод, крови человека, газированной воды? Почему пекарские порошки поднимают тесто? Ответы на подобные вопросы вы теперь найдете в этой книге.

Водные растворы солей в зависимости от природы образующих их кислот и оснований могут быть кислотными, щелочными и нейтральными. Так, растворы хлорида аммония, хлорида железа или сульфата алюминия имеют кислотную среду. Растворы ацетата натрия, карбоната натрия (сода), ацетата кальция имеют основную (щелочную) среду, а растворы ацетата аммония, хлорида натрия (поваренная соль), сульфата натрия почти нейтральны. Почему? Кислотность раствора хлорида железа настолько велика, что цинк «растворяется» с выделением водорода, как в растворе соляной кислоты.

Кислотность или основность водных растворов солей объясняется протеканием в них реакций *гидролиза*. В широком понимании гидролиз — это любое взаимодействие вещества с водой. Мы будем изучать гидролиз как реакцию иона соли с водой.

Гидролиз — это процесс, обратный нейтрализации (реакции между кислотой и основанием с выделением воды), а константа гидролиза записывается выражением, обратным выражению константы равновесия нейтрализации.

Так как большинство солей — сильные электролиты и находятся в водном растворе в виде ионов, то уравнения реакции гидролиза следует записывать сокращенным молекулярно-ионным способом как реакцию между ионом и молекулой воды.

Характер протекания гидролиза, т. е. природа продуктов реакции и среда получающегося раствора, зависит от сочетания силы кислоты и силы основания, образующих соль. Возможны четыре варианта рассмотрения взаимодействия ионов соли в зависимости от природы соли.

1. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием, например хлорид железа FeCl_3 , хлорид аммония NH_4Cl , хлорид цинка ZnCl_2 , сульфат меди CuSO_4 .

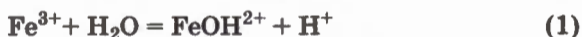
Когда вас попросят написать уравнение реакции гидролиза соли (правильнее — гидролиза иона) обязательно напишите уравнение диссоциации соли на ионы. Например, обсудим гидролиз хлорида железа FeCl_3 . Уравнение диссоциации:



Далее следует определить, какой из ионов может реагировать с молекулой воды, помня, что молекула воды состоит из двух ионов — иона водорода H^+ и гидроксид-иона OH^- . Возможна ли реакция иона железа с ионом водорода и хлорид-иона с гидроксид-ионом? Конечно, невозможна, ведь эти пары ионов имеют одинаковые заряды!

А возможна ли реакция между хлорид-ионом и молекулой воды (ее ионом водорода)? Реакция невозможна, так как тогда образовалась бы молекула хлороводорода, которая в водном растворе является сильным электролитом и находится в состоянии исходных ионов.

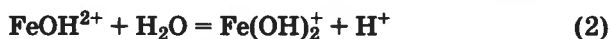
Остается единственная возможность — реакция между ионом железа Fe^{3+} и молекулой воды (ее гидроксид-ионом) с образованием слабого электролита-гидроксо-иона железа FeOH^{2+} :



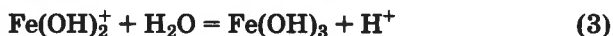
Образующиеся по этой реакции ионы водорода обуславливают кислотную среду раствора ($\text{pH} < 7$).

Помните: в уравнении реакции гидролиза любой ступени должна быть записана одна формула воды!

Мы начали обсуждение гидролиза со сложного случая — соли, образованной трехкислотным основанием $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поэтому гидролиз протекает в три ступени. Уравнение первой стадии реакции гидролиза написано. Образовавшийся ион FeOH^{2+} реагирует по второй ступени с еще одной молекулой воды:



Наконец, реакция проходит и по третьей ступени:

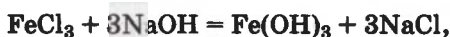


В водном растворе гидролиз по третьей ступени не проходит — из раствора хлорида железа не выпадает осадок тригидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из-за накопления ионов водорода H^+ по первым двум ступеням, что смещает равновесие третьей ступени реакции гидролиза влево.

Чтобы реакция гидролиза прошла по третьей ступени, следует равновесие третьей ступени сместить вправо. Это можно сделать удалением ионов водорода H^+ из сферы реакции, для чего достаточно ввести гидроксид-ионы приливанием раствора гидроксида натрия, что приводит к образованию слабого электролита — воды H_2O :

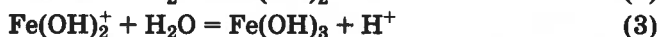
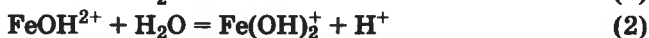


Таким образом, известная вам реакция образования осадка тригидроксида железа по реакции между хлоридом железа и гидроксидом натрия в водном растворе, обычно записываемая в других школьных учебниках уравнением

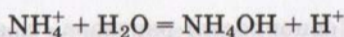


есть реакция гидролиза, смещенная вправо гидроксид-ионами. Эта реакция в этих учебниках называется реакцией обмена. Это правильно только в том случае, если реакция проходит в кристаллическом состоянии (или в газовой фазе). В водном растворе нет хлорида железа, гидроксида натрия и хлорида натрия, а есть только составляющие их ионы.

Следовательно, реакцию гидролиза иона железа можно представить тремя уравнениями:



Реакция гидролиза хлорида аммония NH_4Cl , точнее, иона аммония, записывается одним уравнением:



Образующийся ион водорода обуславливает кислотную среду раствора, $\text{pH} < 7$.

Несложно рассчитать pH раствора соли известной концентрации. Запишем выражение константы гидролиза иона NH_4^+ :

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

Концентрация воды в константу равновесия не входит, так как постоянна.

Это выражение мы дважды преобразуем и получим константу гидролиза, удобную для расчетов.

Первое преобразование. В соответствии с уравнением реакции концентрации гидроксида аммония и ионов водорода равны: $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+]$. Концентрацию иона аммония можно считать равной концентрации соли: $[\text{NH}_4^+] = c_c$. Поэтому

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_c}$$

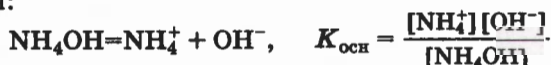
Второе преобразование. Умножаем числитель и знаменатель на концентрацию того из ионов $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$, который с имеющейся в числителе концентрацией другого иона дает ионное произведение воды K_B . В данном случае умножаем числитель и знаменатель на концентрацию гидроксид-ионов и получаем новое выражение константы гидролиза:

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

Выражение

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

есть не что иное, как обратная константа диссоциации гидроксида аммония:



Учитывая это, получаем новое выражение константы гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_B}{K_{\text{осн}}}$$

Это выражение показывает, что чем меньше константа диссоциации основания (или кислоты), тем больше константа гидролиза, тем сильнее смещено равновесие реакции гидролиза вправо и тем

выше кислотность (основность) раствора, т. е. больше (меньше) значение pH.

Объединяем результаты двух преобразований выражения константы гидролиза:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{c_c} = \frac{K_B}{K_{\text{осн}}}, \text{ отсюда } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_B c_c}{K_{\text{осн}}}}$$

Задание. Рассчитаем pH 0,01M раствора хлорида аммония.

Константа диссоциации гидроксида аммония равна

$$K_{\text{осн}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

Получаем:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_B c_c}{K_{\text{осн}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,01}{1,79 \cdot 10^{-5}}} = 2,36 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5,6 \text{ (среда раствора кислотная)}$$

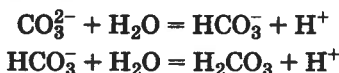
Какова должна быть концентрация соляной кислоты, чтобы ее раствор имел такое же значение pH? Можно дать приближенный ответ.

2. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием, например ацетат натрия NaCH_3COO , карбонат натрия (сода) Na_2CO_3 , нитрит натрия NaNO_2 , сульфит натрия Na_2SO_3 , сульфид натрия Na_2S , цианид натрия NaCN .

Карбонат натрия диссоциирует:



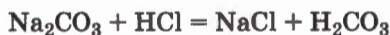
Гидролизу подвергается карбонат-ион. Повторите все рассуждения, которые были сделаны для предыдущей соли. Гидролиз проходит в две ступени:



В водном растворе гидролиз по второй ступени не проходит — из раствора соды углекислый газ не выделяется. Чтобы гидролиз прошел по второй ступени, равновесие следует сместить вправо добавлением в раствор щелочи (гидроксид-ионов). Образующаяся при этом неустойчивая угольная кислота распадается на углекислый газ и воду:



Обычно приводимое в учебниках химии уравнение реакции между карбонатом натрия и кислотой с образованием углекислого газа



есть смещенная вправо реакция гидролиза. Кроме того, это не реакция обмена, а реакция гидролиза, проходящая по второй ступени. Как реакция обмена эта реакция протекает при действии газообразного хлороводорода на кристаллический карбонат натрия.

Задание. Рассчитаем pH 0,1M раствора карбоната натрия.

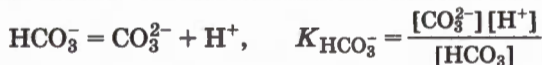
Будем считать, что гидролиз проходит по первой ступени:



После преобразований константы гидролиза (как это было сделано в случае иона аммония) получаем:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{вс}} c}{K_{\text{кисл}}}}$$

В этом выражении $K_{\text{кисл}}$ есть константа диссоциации иона HCO_3^- :



Обратите внимание, что в расчете используется константа диссоциации кислоты по второй ступени!

Для угольной кислоты из справочных данных находим:



Поэтому

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{вс}} c}{K_{\text{HCO}_3^-}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,1}{5,61 \cdot 10^{-11}}} = 4,22 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg 4,22 \cdot 10^{-3} = 2,4, \text{ откуда } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,6$$

Задание. Рассчитайте, при какой концентрации раствора гидроксида натрия в воде достигается то же значение pH. Можно дать приблизительный ответ.

А как быть, если вас попросят написать уравнение гидролиза кислотной соли, например гидрокарбоната натрия NaHCO_3 ? Если вы сразу же напишете уравнение диссоциации соли



то вам станет очевидным, что гидролизу подвергается ион HCO_3^- и уравнение гидролиза имеет вид:

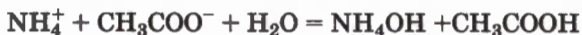


Образование неустойчивой угольной кислоты приводит к тому, что уже при слабом нагревании начинается выделение из раствора углекислого газа (тесто с добавленным пекарским порошком поднимается).

3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой, например ацетат аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, гидрокарбонат аммония (питьевая сода, бикарбонат аммония, двууглекислая сода) NH_4HCO_3 , гидрокарбонат аммония (бисульфит аммония) NH_4HSO_3 , нитрит аммония NH_4NO_2 . Гидролиз такой соли рассмотрим на примере ацетата аммония, диссоциирующего в водном растворе по уравнению

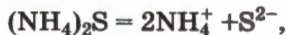


Оба иона этой соли образуют с водой слабые электролиты — гидроксид аммония и уксусную кислоту, поэтому уравнение реакции гидролиза может быть записано одним общим уравнением:

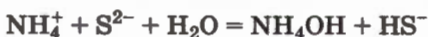


В связи с тем, что константы диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH и гидроксида аммония NH_4OH примерно одинаковы, концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов также приблизительно равны, поэтому раствор ацетата натрия имеет нейтральную среду, $\text{pH} \approx 7$.

Гидролиз соли типа $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, диссоциирующей по уравнению



проходит по двум ступеням в соответствии с двухзарядностью сульфид-иона S^{2-} :



В отличие от двух предыдущих вариантов гидролиза при гидролизе соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, pH раствора не зависит от концентрации соли, но зависит от того, какой из одноименных ионов дополнительно введен в раствор.

4. Соль образована сильным основанием и сильной кислотой. Такая соль и ее ионы гидролизу не подвергаются. Примеры таких

солей: хлорид натрия NaCl , сульфат натрия Na_2SO_4 , нитрат натрия NaNO_3 .

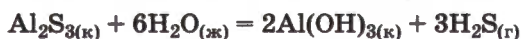
Растворы таких солей почти нейтральны, $\text{pH} \approx 7$. Среда таких солей может быть слегка кислотной или слегка основной из-за других эффектов, связанных с поведением растворов сильных электролитов, или из-за примесей.

Выражение константы гидролиза включает ионное произведение воды и константы диссоциации образующихся слабых электролитов. Так как при повышении температуры ионное произведение воды в значительно большей степени возрастает по сравнению с константами диссоциации слабых кислот и оснований, то при повышении температуры константа гидролиза должна возрастать, и равновесие гидролиза смещается вправо, в сторону продуктов (гидролиз сопровождается поглощением теплоты, $\Delta H > 0$).

Часто смещение равновесия гидролиза вправо вызывается удалением продуктов реакции. В лабораторной практике гидролиз проходит в открытых системах. При нагревании раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ растворимость аммиака NH_3 и сероводорода H_2S в воде понижается, они уходят из сферы реакции, и равновесие гидролиза резко смещается вправо.

Гидролиз, сопровождающийся уходом продуктов реакции из зоны реакции (газ или осадок), часто условно называют *необратимым гидролизом* (не в термодинамическом смысле!).

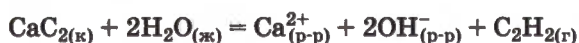
Сульфид алюминия Al_2S_3 в водном растворе не существует. Получить сульфид алюминия взаимодействием ионов алюминия и сульфид-ионов не удастся. При сливании растворов хлорида алюминия и сульфида натрия выпадает осадок гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделяется сероводород H_2S . Сульфид алюминия можно получить реакцией между металлическим алюминием (опилки, порошок) и серой (порошок). Если полученное кристаллическое вещество Al_2S_3 поместить в воду, протекает реакция гидролиза:

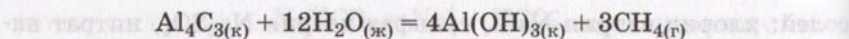


При сливании растворов хлорида алюминия и сульфида натрия проходит реакция:

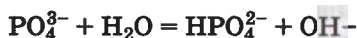


Примером необратимого гидролиза можно считать реакции между карбидами кальция и алюминия с водой при получении ацетилена и метана:



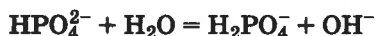


С практической и теоретической точек зрения важно обсудить вопрос о среде фосфатов натрия. Раствор фосфата натрия Na_3PO_4 (0,1М) имеет основную реакцию с $\text{pH} \approx 12$, что объясняется гидролизом фосфат-иона:



Раствор гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 (0,1М) также имеет основную среду раствора с $\text{pH} \approx 9,5$, что объясняется одновременным протеканием двух процессов:

1) гидролиз иона:



2) диссоциация иона HPO_4^{2-} как слабой кислоты:



Количество ионов H^+ и OH^- , образующихся по этим двум реакциям, примерно одинаково, и поэтому среда раствора близка к нейтральной.

Раствор дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 (0,1М) имеет кислотную среду раствора, $\text{pH} \approx 4,5$, что объясняется преимущественно диссоциацией иона H_2PO_4^- :



Следовательно, при объяснении среды таких растворов, как разноразмещенные фосфаты натрия, необходимо учитывать как гидролиз соли, так и диссоциацию.

Рассмотренный выше сокращенный молекульно-ионный способ написания уравнений гидролиза, например



удобен для вычисления константы гидролиза, pH раствора и концентраций ионов. Однако в водном растворе все катионы гидратированы, причем связь шести ближайших молекул воды с катионом довольно высока, уравнение реакции гидролиза правильнее записывать так:



Координационное число 6 иона алюминия в этом процессе сохраняется. Можно записать это уравнение по-другому, если вместо формулы иона гидроксония написать формулу иона водорода:



Это уравнение отражает не реакцию гидролиза, а диссоциацию комплексного иона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ как слабой кислоты.

Этот пример ярко показывает, что одно и то же явление может быть объяснено по-разному в зависимости от уровня наших знаний и целей описания.

Напишите уравнения дальнейшей диссоциации иона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, помня, что гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ выпадает в осадок.

?

1. Напишите молекульно-ионным способом уравнения гидролиза следующих солей (вариант укажет учитель):

- | | |
|--------------------------|--|
| 1) ацетат натрия | 14) карбонат натрия |
| 2) хлорид аммония | 15) фосфат натрия Na_3PO_4 |
| 3) хлорид калия | 16) карбонат аммония |
| 4) хлорид натрия | 17) хлорид цинка |
| 5) нитрат аммония | 18) сульфат цинка |
| 6) ацетат аммония | 19) фосфат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ |
| 7) сульфат аммония | 20) сульфит натрия |
| 8) нитрит аммония | 21) сульфид натрия |
| 9) хлорид железа (III) | 22) гидрокарбонат натрия NaHCO_3 |
| 10) сульфат меди (II) | 23) гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 |
| 11) сульфат железа (III) | 24) гидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ |
| 12) хлорид меди (II) | 25) сульфат алюминия |
| 13) сульфат натрия | 26) соль по указанию учителя |

Начинайте работу, написав уравнение диссоциации соли как сильного электролита. Выберите тот ион, который подвергается гидролизу, запишите уравнение гидролиза этого (этих) иона (ионов) с одной молекулой воды. Вычислите pH раствора. Если гидролиз проходит по ступеням, напишите уравнения всех ступеней, соблюдая правило, что в уравнении каждой ступени гидролиза записывается одна молекула воды. Объясните, почему в водном растворе гидролиз проходит не до конца. Как следует поступить, чтобы гидролиз прошел полностью? Считайте серную кислоту сильной кислотой, а фосфорную кислоту слабой.

2. Почему цинк «растворяется» в растворе сульфата цинка ZnSO_4 , но не «растворяется» в растворе ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$?

3. При гидролизе соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, могут получаться слабокислотный или слабоосновный растворы в зависимости от того, какой электролит сильнее. Предскажите среду ацетата аммония, если константы диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония равны:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}, K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}.$$

4. Вычислите (по указанию учителя) pH а) 0,1М, б) 0,01М, в) 0,001М растворов следующих солей (константы диссоциации слабых кислот и оснований приводятся):

- 1) нитрит натрия, $K_{\text{HNO}_2} = 4,0 \cdot 10^{-4}$
- 2) хлорид аммония, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$



- 3) сульфит натрия, $K_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1,3 \cdot 10^{-2}$, $K_{\text{HSO}_3^-} = 5,0 \cdot 10^{-6}$
 4) сульфид натрия, $K_{\text{H}_2\text{S}} = 5,7 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{HS}^-} = 1,2 \cdot 10^{-15}$
 5) карбонат натрия, $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{HCO}_3^-} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
 6) ацетат натрия, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$
 7) сульфат аммония, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$
 8) фосфат натрия $K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6,2 \cdot 10^{-8}$,
 $K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 2,2 \cdot 10^{-13}$
 9) нитрит калия, $K_{\text{HNO}_2} = 4,0 \cdot 10^{-4}$
 10) нитрат аммония, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$
5. Укажите среду растворов следующих фосфатов натрия:
- 1) Na_3PO_4 (фосфат натрия)
 - 2) Na_2HPO_4 (гидрофосфат натрия)
 - 3) NaH_2PO_4 (дигидрофосфат натрия)
- Уравнения реакций обязательны!
6. Приведите объяснения среды раствора соли, представив катион окруженным шестью молекулами воды:
- | | |
|---------------------|------------------|
| хлорид железа (III) | хлорид алюминия |
| хлорид цинка | сульфат алюминия |
| сульфат цинка | |
7. Среда водного раствора хлорида магния нейтральна. О чем это говорит?
8. Объясните, почему при нагревании раствора гидрокарбоната натрия NaHCO_3 среда из слабощелочной переходит в сильнощелочную.
9. Чем объясняется, что равновесие гидролиза смещается вправо при разбавлении, ведь при этом уменьшается концентрация соли?
10. Почему среда фторидов натрия или калия щелочная (25%-ный раствор имеет $\text{pH} = 8,6$), а не нейтральная?
11. Вычислите константу диссоциации гидроксида аммония, исходя из того, что 0,40М раствор нитрата аммония имеет $\text{pH} = 4,8$.
12. Получите как можно больше сведений из данных: 0,1М раствор сульфата меди имеет $\text{pH} = 4,2$ (при температуре 15 °C).
13. Объясните, почему при введении в раствор хлорида железа (III) раствора карбоната натрия (сода) в осадок выпадает не карбонат железа, а гидроксид железа. Напишите уравнение реакции.
14. В чем состоит отличие реакции гидролиза ацетата алюминия $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ от реакции гидролиза сульфида алюминия Al_2S_3 ?
15. Почему сульфид алюминия Al_2S_3 полностью разлагается водой на гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и сероводород H_2S , но получается из простых веществ с большим выделением теплоты, плавится и даже возгоняется без разложения?
16. Составьте сокращенным молекульно-ионным способом уравнения реакций, протекающих в водных растворах:
- 1) хлорид алюминия + карбонат натрия (сода)
 - 2) хлорид алюминия + сульфид натрия
 - 3) хлорид цинка + карбонат натрия

- 4) хлорид цинка + сульфид натрия
- 5) хлорид железа + карбонат натрия
- 6) хлорид железа + сульфид натрия
- 7) хлорид магния + карбонат натрия
- 8) хлорид магния + сульфид железа
- 9) сульфат меди + карбонат натрия
- 10) сульфат меди + сульфид натрия

Предложите способы, как узнать, какой осадок образовался в результате реакции — карбонат, гидроксид, сульфид алюминия, цинка, магния, железа или меди.

17. В одной научной книге сказано, что гидролиз трехкальциевого силиката, входящего в состав цемента, является причиной образования гидроксида кальция (извести) и одной из причин затвердевания цемента. Объясните это утверждение. Напишите уравнение (уравнения) реакции.

Ответ (см. вопрос о среде раствора ацетата аммония): среда раствора слегка кислотная, так как константа диссоциации уксусной кислоты немного больше константы диссоциации гидроксида аммония.

§ 33. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

В практической работе вам часто встретятся растворы с определенным значением pH, сохраняющимся постоянным при разбавлении раствора и при добавлении в раствор кислоты или щелочи. Вы приготовите буферный раствор. Почему pH крови человека и океанской воды постоянна? Потому что это буферные растворы!

Способность раствора поддерживать определенное значение pH называется *буферным действием*, а растворы, обладающие таким свойством, называются *буферными*.

Посмотрите на кривую титрования. Горизонтальные участки на этой кривой свидетельствуют о малом изменении pH раствора в начальный и конечный моменты титрования. Незначительное изменение pH раствора в начале титрования объясняется тем, что в растворе кислота находится в большом избытке по отношению к количеству прибавленной щелочи. Незначительное изменение pH раствора в конце титрования объясняется так же.

Буферное действие раствора измеряется *буферной емкостью*, т. е. тем количеством щелочи или кислоты, которое требуется прибавить к 1 л раствора, чтобы значение его pH изменилось на единицу.

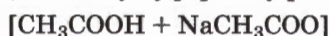
При титровании сильной кислоты сильным основанием буферное действие раствора проявляется только при очень низких и

очень высоких значениях pH. Наименьшую буферную емкость имеет раствор в точке эквивалентности. К такому раствору достаточно добавить одну каплю раствора кислоты или щелочи, и pH раствора скачкообразно изменяется.

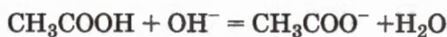
Другим важным требованием к буферным растворам является их способность к сохранению постоянным pH при разбавлении раствора. Растворы кислот и оснований не могут называться буферными растворами, так как при разбавлении их водой pH раствора изменяется. Как изменился pH 0,1M раствора соляной кислоты после разбавления его водой в 10 раз?

Наиболее эффективные буферные растворы готовят из растворов слабой кислоты и ее соли или слабого основания и ее соли. Ацетатный буферный раствор представляет собой раствор уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия NaCH_3COO . Аммиачный буферный раствор представляет собой раствор гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl .

Буферное действие подобных растворов основано на следующих процессах. Если к ацетатному буферному раствору



прибавить (в пределах буферной емкости) раствор щелочи (NaOH или KOH), то будет происходить нейтрализация гидроксида слабой кислотой:



При добавлении к ацетатному буферному раствору сильной кислоты ионы водорода связываются с анионами слабой кислоты, образуящейся при диссоциации соли:



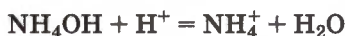
Таким образом, в результате связывания гидроксид-ионов и ионов водорода от добавляемых сильного основания или сильной кислоты pH буферного раствора практически не изменяется. Так, при добавлении в 1 л 0,1M ацетатного буферного раствора или воды 0,01 моль соляной кислоты или гидроксида натрия pH становится равным:

Введено	в воду	в буферный раствор
0	7	4,56
0,01 моль HCl	2	4,65
0,01 моль NaOH	12	4,73

Из этих данных видно, что при добавлении кислоты или щелочи к воде pH полученного раствора изменяется на пять единиц, а

добавление такого же количества кислоты или щелочи в ацетатный буферный раствор изменяет pH всего на 0,1 единицы.

Аналогично действие аммиачного (аммиачно-аммонийного) буферного раствора $[\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}]$ на введение кислоты или щелочи. Оно обусловлено протеканием следующих процессов:



Как рассчитать pH буферного раствора, вы знаете (вспомните, что говорилось о смещении равновесия диссоциации уксусной кислоты одноименным ионом) — добавлением в раствор ацетата натрия. Ведь вы тогда получили буферный раствор!

Буферные растворы могут быть приготовлены на основе кислоты и ее кислотной соли, из двух кислотных солей, а также из соли, подвергающейся гидролизу, и другой кислотной соли. К таким буферным растворам относятся растворы фосфорной кислоты и ее солей:



Буферные растворы — фосфатный $[\text{HPO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-]$ и карбонатный $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ — имеют большое значение для обеспечения жизнедеятельности организмов, так как они поддерживают постоянство pH физиологических жидкостей. Кроме этих буферных растворов pH крови и других жидкостей организма сохраняется постоянным благодаря белкам и гемоглобину, pH крови человека равен 7,35—7,45. На 75% буферная емкость крови обусловлена гемоглобином. Она настолько велика, что требуется в 50 раз больше сильной кислоты или щелочи, чтобы изменить pH на ту же величину по сравнению с водой.

?

1. Объясните утверждение, встретившееся в одной из книг: «Буферные растворы существуют благодаря гидролизу».
2. При введении щелочи (гидроксид-ионов) в раствор сильной кислоты pH раствора в начале нейтрализации почти не изменяется. То же происходит при введении кислоты (ионов водорода) в раствор щелочи. Тем не менее растворы сильной кислоты и сильного основания не называют буферными. Почему?
3. Если вы будете заниматься научной работой, вам придется иметь дело с таблицами. Таблица представляет собой сжатую сводку данных, взятых из литературных источников или полученных в результате собственного исследования. Сопоставляя и сравнивая числовые данные соседних столбцов и строк таблицы, вы сможете найти законо-



мерности и противоречия в характере изменения числовых данных, на основании этого сформулировать новые выводы и даже создать новую теорию. Поэтому отнеситесь очень серьезно к этой задаче.

Для того чтобы хорошо усвоить представления о буферных растворах, изучите предлагаемые ниже данные, в которых приведены значения pH 0,1M растворов хлороводородной кислоты, гидроксида натрия, ацетатного и аммиачного буферных растворов, а также значения pH после десятикратного их разбавления.

	Исходный раствор	К 100 мл раствора добавили 1 мл 0,1M раствора		После десятикратного разбавления
		HCl	NaOH	
0,1M HCl	1,00	1,00	1,01	2,00
0,1M NaOH	13,00	12,99	13,00	12,00
+ 0,10M CH ₃ COOH 0,1M NaCH ₃ COO	4,76	4,75	4,77	4,76
+ 0,10M NH ₄ OH 0,1M NH ₄ Cl	9,26	9,25	9,28	9,27

Объясните, почему растворы хлороводородной кислоты и гидроксида натрия нельзя считать буферными. Предложите свое определение буферного раствора.

- Буферные системы играют огромную роль в жизни Земли. Они могут включать и газовые и кристаллические компоненты: Назовите хотя бы одну глобальную буферную систему Земли (не обязательно в водном растворе), ответственную за поддержание жизни на Земле.
- Воспользовавшись общими представлениями теории буферных систем, выскажите свои предположения о причинах постоянства концентраций кислорода и углекислого газа в атмосфере Земли.
- Океанская вода ведет себя как буферный раствор при поступлении в нее кислотных или щелочных вод. Опишите процессы, ответственные за буферное действие океанской воды, учитывая, что над водой в воздухе содержится диоксид углерода, а в морских осадках имеется карбонат кальция.
- Вы, наверное, знакомы с понятием «обратная связь», когда усиление одной характеристики процесса приводит к ослаблению другой, тем самым происходит сохранение равновесия между объектами системы. Постарайтесь кратко описать буферное действие системы с точки зрения обратной связи.

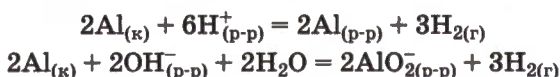
Ознакомьтесь также с понятием «прямая связь».

Приведите примеры (природа, жизнь общества, технологии) проявления прямой и обратной связи.

§ 34. АМФОТЕРНОСТЬ

В самом общем понимании *амфотерность* — это двойственность в поведении и свойствах какого-либо изучаемого объекта. Под понятием «амфотерность» в химии понимают способность некоторых веществ проявлять как кислотные, так и основные свойства. Такие вещества называют *амфотерными электролитами* (амфолитами).

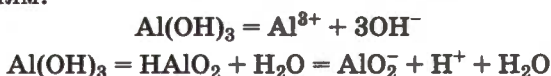
Понятие амфотерности может быть распространено и на некоторые простые вещества — алюминий, цинк и др. Так, алюминий «растворяется» в растворах кислот и щелочей:



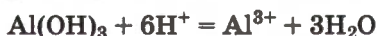
Типичное амфотерное вещество — вода, диссоциирующая на ионы водорода (гидроксония) и гидроксид-ионы:



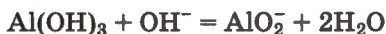
Гидроксид алюминия в водном растворе диссоциирует по двум направлениям:



Гидроксид алюминия проявляет как основные, так и кислотные свойства. Он «растворяется» в кислотах:



и в растворах щелочей:



Мы в этом уравнении написали простейшую формулу алюминат-иона AlO^-_2 . Правильнее было бы записать $\text{Al}(\text{OH})^-_4$, тогда уравнение будет таким:

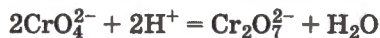


Так же ведут себя и гидроксиды цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Проявление элементом амфотерности зависит от его положения в периодической таблице Д. И. Менделеева. Амфотерны бериллий, алюминий, германий и др. Из *d*-элементов к амфотерным можно отнести хром, железо, медь, цинк и др. Объясните, где в периодической таблице располагаются амфотерные элементы.

К понятию «амфотерность» можно также отнести и явление изменения состава иона в зависимости от среды раствора (усложняет-

ся или упрощается). Так, хромат-ион CrO_4^{2-} устойчив в щелочной среде, а дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ существует в кислотной среде, и эти два иона превращаются друг в друга при изменении pH раствора:



Хромат-ион под действием кислоты (ионов водорода) переходит в дихромат-ион; дихромат-ион превращается в хромат-ион под действием щелочи (гидроксид-ионов).

Перепишите эти уравнения в противоположном направлении. Что вы получили? Интересно, какая же среда в растворах хромата и дихромата калия?

Дихромат-ион можно перевести в трихромат-ион:



Обратите внимание, что каждое такое превращение ионов сопровождается формально присоединением или отдачей одной «молекулы» оксида хрома CrO_3 . Это полезно помнить, если вы забыли формулу дихромат- или трихромат-ионов.

При составлении уравнений реакций подобного типа можно пользоваться следующими правилами (алгоритм деятельности):

1. Запишем схему процесса:



2. Уравняем число атомов металлического характера (хрома) в обеих частях схемы:



3. В правую часть схемы впишем формулу молекулы воды, так как в правой части меньше атомов кислорода:

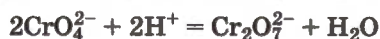


Вода как слабый электролит обуславливает прохождение процесса.

4. Подсчитаем число атомов кислорода в обеих частях схемы уравнения (перед стрелкой и после нее). Если число атомов кислорода в правой части больше, чем в левой, вносим в левую часть уравнения гидроксид-ионы. Если число атомов кислорода справа и слева одинаково, в левой части указываем ион водорода:



5. Уравняем числа атомов водорода в правой и левой частях уравнения и запишем уравнение, заменив стрелку на знак равенства:



6. Для окончательной проверки правильности составленного уравнения проверяем равенство числа атомов кислорода (еще раз) и зарядов ионов в правой и левой частях уравнения. Если окажется, что сумма зарядов в правой части не равна сумме зарядов в левой части, рассматриваемый процесс относится не к кислотно-основным переходам, а к окислительно-восстановительным реакциям.

Перепишите полученное уравнение в противоположном направлении. Какую реакцию отображает это уравнение?

Для составления уравнения обратного перехода дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в хромат-ион CrO_4^{2-} нельзя переписать полученное выше уравнение реакции в противоположном направлении, поскольку это будет уравнение реакции гидролиза, которая в водном растворе проходит в незначительной степени. Уравнение перехода дихромат-иона в хромат-ион составляется в той же последовательности:

1. Запишем схему процесса



2. Уравняем число атомов хрома в обеих частях схемы:



3. В правой части уравнения запишем формулу молекулы воды:

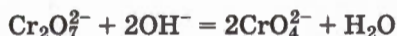


Вода как продукт подобных реакций обязательна в уравнении реакции, так как благодаря слабому электролиту — воде реакции проходят в нужном направлении.

4. Подсчитаем число атомов кислорода в правой и левой частях уравнения. Если число атомов кислорода в правой части схемы больше, чем в левой, записываем в левой части формулу гидроксид-иона:



5. Подсчет числа гидроксид-атомов облегчается, если использовать правило: число гидроксид-ионов OH^- должно в два раза превышать разницу между атомами кислорода в формулах анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} . Таким образом, составляем равенство:



6. Проверяем равенство чисел всех атомов и зарядов в правой и левой частях полученного уравнения.

Этот способ составления уравнений позволяет предсказать среду раствора, в которой происходит переход иона (для этого обяза-

тельно в правой части уравнения записывается формула воды, а в левой — ионы водорода или гидроксид-ионы).

Задание. Очень часто ученики затрудняются написать формулы сложных ионов, таких, как дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Но в действительности сделать это крайне просто. Напишите формулу оксида элемента (CrO_3), простейшую формулу отвечающей ему кислоты формальным (алгебраическим) прибавлением к формуле оксида молекулы воды ($\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4$, хромовая кислота). К формуле кислоты прибавьте одну «молекулу» оксида, и получится ди...ая кислота ($\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3 = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, дихромовая кислота, дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Прибавьте к формуле ди...ой кислоты еще одну «молекулу» оксида, и вы получите формулу три...ой кислоты ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CrO}_3 = \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, трихромовая кислота, трихромат-ион $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$).



1. Коротко объясните, почему воду считают типичным амфотерным веществом.
2. Расскажите об амфотерных свойствах цинка, его оксиде и гидроксиде.
3. Почему бериллий обладает слабовыраженными амфотерными свойствами (например, образует бериллаты), а расположенный в той же подгруппе магний такими свойствами не обладает?
4. Почему алюминий наиболее яркий представитель амфотерных веществ, а расположенный рядом в периоде периодической таблицы кремний не амфотерен?
5. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии концентрированных растворов соляной (серной) кислоты и гидроксида натрия на:

1) металлический цинк;	3) раствор хлорида цинка;
2) оксид цинка;	4) гидроксид цинка.
6. Феррит марганца — кристаллическое вещество, применяемое в радиоэлектронике. Считая (условно), что в этом веществе марганец двухвалентен, а железо трехвалентно, напишите формулу этого вещества и уравнение реакции получения (высокотемпературное спекание) феррита марганца из оксидов и гидроксидов железа и марганца.
7. Магнетит широко используется при изготовлении антенн портативных радиоприемников и магнитофонных пленок. Магнетит Fe_3O_4 может считаться ферритом(III) железа(II). Напишите уравнения высокотемпературного (обжиг) получения магнетита из смеси оксидов железа (II) и (III).
8. Почему при приливании раствора хлорида алюминия к концентрированному раствору щелочи осадок гидроксида алюминия не образуется?



9. К раствору хлоридов цинка и алюминия прилили раствор щелочи. В осадок выпала смесь гидроксидов цинка и алюминия. Осадок промыли дистиллированной водой, высушили и прокалили. Какое вещество получилось — цинкат алюминия или алюминат цинка? Каковы формулы этих веществ?
10. Очень кратко расскажите о кислотно-основных индикаторах как органических веществах с амфотерными свойствами.
11. Напишите уравнения реакции перехода хромат- и дихромат-ионов в трихромат-ион $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$. Напишите уравнения обратного перехода.
12. Объясните, почему водный раствор дихромата калия имеет кислотную среду, а хромата — основную. Напишите уравнения реакций, определяющих среду растворов этих солей.
13. Почему, если в раствор хромата калия вводить под давлением углекислый газ, образуется дихромат-ион? Напишите уравнение процесса.
14. Напишите формулу дисерной кислоты и дисульфат-иона.
15. Составьте уравнения реакций превращения ионов в водных растворах при изменении среды раствора. Укажите среду раствора, необходимую для прохождения процесса:
- | | | |
|---|--|---|
| 1) $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-}$ | 8) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ | 15) $\text{P}_2\text{O}_4^{4-} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}$ |
| 2) $\text{ZnO}_2^{2-} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ | 9) $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ | 16) $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{BO}_3^{3-}$ |
| 3) $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{AlO}_2^{2-}$ | 10) $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ | 17) $\text{BO}_3^{3-} \rightarrow \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ |
| 4) $\text{AlO}_2^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ | 11) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ | 18) $\text{Si}_4\text{O}_9^{2-} \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ |
| 5) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_2^-$ | 12) $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 19) $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-} \rightarrow \text{Si}_4\text{O}_9^{2-}$ |
| 6) $\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ | 13) $\text{P}_2\text{O}_4^{4-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ | 20) $\text{Si}_4\text{O}_9^{2-} \rightarrow \text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$ |
| 7) $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 14) $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_4^{4-}$ | |

Лабораторная работа № 7



Опыт 1. Определите среды раствора с помощью индикаторов.

Метод определения pH растворов с помощью индикаторов состоит в том, что последовательно отмечают изменение окраски нескольких индикаторов в отдельных пробах раствора, pH которого требуется установить. Испытание следует начинать с индикатора, имеющего интервал pH перехода окраски в нейтральной среде.

Как проводится определение pH раствора, рассказывается в этом разделе. Также приведена окраска некоторых индикаторов в различных средах.

При определении среды раствора с помощью индикаторов следует пользоваться маленькими пробирками, отбирая в них пробы испытуемого раствора не более чем по 1 мл и прибавляя по одной-две капли раствора индикатора. Раствор после прибавления одного индикатора сохраняется в штативе для пробирок. Ни в коем случае нельзя в тот



же раствор добавлять другой индикатор. Его вносят только в свежие порции изучаемого раствора. После получения ответа о среде раствора все пробирки следует показать учителю и рассказать (обязательно!), как был сделан вывод о среде раствора. Если ответ правилен, необходимо, вылив растворы, промыть пробирки.

Опыт 2. Определите среду раствора универсальным индикатором. Для быстрого определения pH раствора удобно пользоваться универсальным индикатором, который придает раствору окраску, зависящую от pH в пределах от 1 до 10.

Как соотносятся окраска и pH, видно из следующей таблицы:

Окраска	pH	Окраска	pH
Малиновая	1	Зеленовато-желтая	6
Розово-оранжевая	2	Желто-зеленая	7
Оранжевая	3	Зеленая	8
Желто-оранжевая	4	Сине-зеленая	9
Желтая	5	Серовато-синяя	10

При изучении раствора к 2—3 мл приливают из капельницы одну-две капли универсального индикатора и по окраске раствора судят о его pH.

Опыт 3. Исследуйте чай. Это очень простое исследование можно выполнить самостоятельно. Необходимо продумать выполнение эксперимента, выполнить его, объяснить результаты (в самом общем виде) и, самое главное, очень точно, подробно изложить все это письменно.

Если в стакан с крепким чаем бросить кусок лимона, чай почти обесцветится. Ваша задача заключается в том, чтобы экспериментально определить причину обесцвечивания раствора — красящее вещество чая играет роль индикатора, приобретающего слабо-желтую окраску в кислотной среде (1), или красящее вещество чая реагирует с лимонной кислотой с образованием почти бесцветного вещества (2).

Опыт 4. Определите концентрацию раствора гидроксида натрия титрованием. Среди многочисленных методов определения концентрации раствора особое место занимает титрование. Титрование представляет собой постепенное приливание раствора известной концентрации (*стандартного раствора*) к раствору неизвестной концентрации, но точно известного объема.

Приливание стандартного раствора производится при помощи бюретки (рис. 88). Бюретка — это узкая трубка с делениями, указывающими объем вылитой из нее жидкости. Конструкции бюреток различаются способом открывания. Наиболее распространены бюретки с притертыми кранами (рис. 88, а), но в учебных лабораториях предпочитают вместо кранов использовать резиновые трубки с металлическим зажимом или с «бусинкой» в резиновой трубке (рис. 88, б).

Бусинка — это маленький стеклянный шарик диаметром чуть больше внутреннего диаметра резиновой трубки, который предотвращает выливание жидкости из бюретки. Для вытекания жидкости резину вокруг «бусинки» сжимают большим и указательным пальцами, чтобы образовалась складка, через которую и вытекает жидкость. Изменяя нажим на «бусинку», регулируют скорость вытекания жидкости.

Бюретка заполняется жидкостью через воронку немного ниже нулевой отметки (два — четыре деления) и записывается положение мениска жидкости. Если вы заполнили бюретку выше нулевой отметки, следует по каплям слить жидкость немного ниже нулевой отметки и записать положение мениска. После титрования вновь запишите положение мениска, и, вычитая из конечного значения начальное, вы получите объем израсходованной жидкости.

Запомните: показания уровня жидкости в бюретке следует снимать с максимальной точностью. Глаз должен находиться на одной горизонтальной линии с краем мениска — нижним, если жидкость прозрачна, и верхним, если жидкость непрозрачна (рис. 89).

Иногда ученики записывают в своих тетрадях только целочисленные, указанные на самой бюретке цифры, например 18 мл. Это совершенно неправильно.

На глаз всегда можно разделить самое маленькое деление на три-четыре части, а это значит, что объем жидкости может быть измерен с точностью до сотых долей миллиметра, например 18,75 мл.

При работе с бюреткой важно обратить внимание, чтобы в ее нижней части не оставалось пузырьков воздуха. У бюретки с носиком (стеклянной трубкой с оттянутым в капилляр концом) и бусинкой или зажимом достаточно загнуть носик бюретки вверх и, ослабив зажим, вытеснить воздух протекающей жидкостью. Из бюретки со стеклянным краном удалить пузырек воздуха труднее.



Рис. 89. Отсчеты по шкале бюретки при разном положении глаза

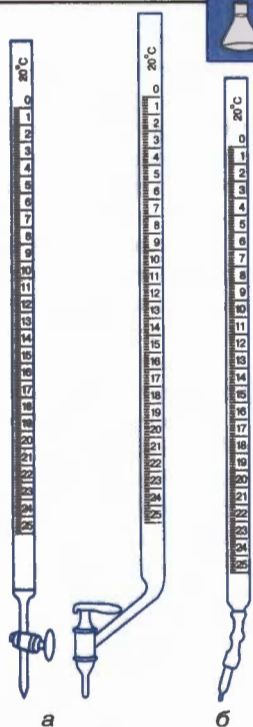


Рис. 88. Бюретки:

- а — с краном,
б — с бусинкой

Следует на мгновение полностью открыть кран и сильной струей жидкости вытолкнуть пузырек.

Если пузырек не удаляется и прилип к стеклу, это говорит о том, что бюретка плохо промыта. При работе в школьной лаборатории удаляющийся пузырек можно оставить, но нужно следить, чтобы во время титрования он не оторвался и не проскочил вниз вместе с жидкостью или не поднялся вверх.

Если нет специальных зажимов для крепления бюретки, то ее закрепляют двумя лапками в обычном штативе. На внутренних поверхностях лапок должны быть наклеены кусочки кожи или резины, чтобы не расколоть стекло. Можно на бюретку надеть в местах зажима 2—3-сантиметровые кусочки резиновой трубки, разрезанные вдоль, или обернуть эти места полосками бумаги.

После того как бюретка укреплена и заполнена жидкостью, следует налить в колбу с плоским дном точно отмеренный объем другой жидкости. Обычно рекомендуют раствор щелочи наливать в бюретку, а раствор кислоты в колбу. Но мы нальем кислоту в бюретку, а раствор щелочи в колбу. Это вызвано тем, что бюретку отмыть от щелочи (особенно если она с краном) труднее, чем от кислоты. Однако следует помнить, что щелочь в колбе, особенно при перемешивании, может поглотить значительное количество углекислого газа из воздуха. Кроме того, введение фенолфталеина в раствор щелочи приводит к тому, что титрование проводится до обесцвечивания раствора, что отмечается труднее по сравнению с появлением окраски от одной капли титрующего раствора.

Небольшим количеством раствора соляной кислоты точно известной концентрации (заранее приготовлен учителем) один-два раза ополосните бюретку для удаления капель воды с ее стенок. Укрепите бюретку в штативе двумя лапками. Заполните через маленькую воронку бюретку раствором соляной кислоты до положения нижнего края мениска немного ниже нулевой отметки и запишите с точностью до сотых долей миллиметра начальное положение раствора.

Теперь следует влить в коническую колбу вместимостью 200—250 мл точно отмеренный объем раствора щелочи неизвестной концентрации. Промойте колбу дистиллированной водой. Сушить ее не обязательно. Почему? Отмерьте чистой и просушенной пипеткой 10 мл (или 5 мл) анализируемого раствора щелочи.

В этом опыте мы будем пользоваться простой пипеткой для отмеривания строго определенного объема жидкости, указанного на самой пипетке (рис. 90). Простая пипетка представляет собой стеклянную трубку с расширением посередине. В верхней части трубки над расширением имеется метка, соответствующая вместимости пипетки, отмеченной на расширении.

Для наполнения пипетки на ее верхний конец надевают резиновую грушу, а нижний конец опускают в сосуд с жидкостью. Сжиманием груши из пипетки вытесняют такой объем воздуха, который после разжимания груши будет замещен немного большим объемом жидкости. Подняв нижний край пипетки над поверхностью жидкости в сосуде, слегка сжимая грушу, выливают из пипетки по каплям избыток жидкости, добываясь, чтобы в пипетке остался требуемый меткой объем жидкости, который и переносят в колбу.

Иногда поступают по-другому. Жидкость грушей набирают в пипетку на 2—3 см выше штриха, затем быстро снимают грушу, закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем, придерживая пипетку средним и большим пальцами (рис. 90). Слегка ослабляя нажим указательного пальца, позволяют жидкости медленно, по каплям вытекать из пипетки. Когда мениск жидкости опустится до риски, нажимом пальца прекращают сливание жидкости. Глаз должен находиться на уровне нижнего края мениска (на одной горизонтальной плоскости), иначе ошибка в отмеривании нужного объема жидкости может достигать 0,2 мл. Если на конце пипетки осталась капля жидкости, ее удаляют прикосновением к стенке сосуда.

Не ослабляя нажима пальца, быстро вынимают пипетку из сосуда и вставляют носик пипетки в колбу. Отводят указательный палец от края пипетки, давая жидкости свободно вылиться в колбу. При сливании жидкости пипетку держат вертикально, прислоняя кончик ее к стенке сосуда. После вытекания жидкости пипетку не встряхивают и не продувают для удаления оставшейся на стенках жидкости.

Освоить правильную работу с пипеткой довольно трудно, поэтому рекомендуем предварительно потренироваться выполнять операции с пипеткой, используя воду.

Пипетки должны быть чистыми и тщательно высушенными. В противном случае результаты анализов будут неверными.

В коническую колбу с раствором гидроксида натрия неизвестной концентрации внесите две-три капли раствора индикатора фенолфталеина. В щелочной среде раствор окрашивается в красно-малиновый цвет. Под бюретку с раствором соляной кислоты известной концентрации на белый лист бумаги поставьте коническую колбу с раствором гидроксида натрия так, чтобы носик бюретки не намного входил внутрь колбы.

Еще раз запишите с точностью до 0,02—0,03 мл положение нижнего края мениска раствора в бюретке. Начинайте, одной рукой немно-

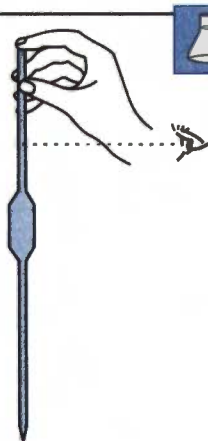


Рис. 90. Простая пипетка. Положение пальцев рук и глаз при заполнении пипетки до риски



го приоткрыв кран или слегка сжимая резину вокруг бусинки, приливать раствор кислоты к раствору щелочи. Другой рукой, держа колбу за ее горло и делая вращательные движения дна колбы, постоянно перемешивайте жидкость.

При появлении в красно-фиолетовом растворе бесцветных «облаков» скорость приливания кислоты из бюретки надо замедлить. Титровать следует до того момента, когда добавление одной капли кислоты вызовет устойчивое обесцвечивание раствора. Запишите с точностью до 0,02 мл положение уровня раствора в бюретке.

В научном исследовании титрование повторяется три раза. Объемы израсходованной кислоты не должны отличаться более чем на 0,02 мл. Если первое титрование сильно отличается от двух последующих, проводят еще одно-два титрования.

Теперь приступим к расчету концентрации раствора гидроксида натрия. Приливание раствора из бюретки заканчивается в момент, когда вещества растворов бюретки и колбы полностью прореагируют в соответствии с уравнением реакции (это обязательное условие подобного количественного анализа!). Этот момент окончания титрования называется *точкой эквивалентности*, так как при этом количество стандартного (точно известного) и анализируемого веществ становится равным, т. е. эквивалентным.

В этом опыте вы титровали сильное однокислотное основание раствором сильной одноосновной кислоты, и реакция представляла собой реакцию нейтрализации:



Поэтому объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны молярным концентрациям ионов водорода и гидроксида, или, что то же самое, молярным концентрациям кислоты и основания:

$$V_{\text{кисл}} \cdot c_{\text{кисл}} = V_{\text{осн}} \cdot c_{\text{осн}}$$

Вычислите концентрацию раствора гидроксида натрия. Если другие ученики анализировали тот же раствор, соберите их результаты и вычислите среднее значение концентрации. Тот, кто увлекается математикой, может вычислить погрешность эксперимента (статистическая обработка результатов).

Советы учителю. Для опыта следует приготовить стандартный раствор соляной кислоты и раствор гидроксида натрия примерно той же концентрации. 0,100M раствор соляной кислоты удобнее приготовить из «стандарт-титров», или фиксаналов, как об этом уже рассказывалось раньше. Одна ампула рассчитана на приготовление 1л 0,100M раствора. Если нет мерной колбы на 1 л, а есть колба на 100 мл, то в этой колбе готовится 1M раствор



кислоты, который затем при помощи пипетки и другой мерной колбы разбавляется водой до нужной концентрации раствора.

Раствор гидроксида натрия (калия), приблизительно 0,1М, готовится внесением в мерную колбу емкостью 1 л, заполненную на 3/4 водой, отвешенного в фарфоровой чашке (бюксе, стаканчике) требуемого количества кристаллического гидроксида. Необходимо работать в очках и резиновых перчатках; брать гидроксид натрия только шпателем или ложкой! Взвешивание можно проводить на технических весах.

При добавлении к раствору основания раствора кислоты или наоборот среда раствора изменяется. График зависимости pH от объема добавляемого раствора называется *кривой титрования* (рис. 91). На графике показаны две кривые титрования 0,1М раствора HCl: 0,1М раствором NaOH (сплошная линия) и 0,001М раствором NaOH (пунктирная линия). Также показаны интервалы переходов индикаторов фенолфталеина и метилового оранжевого. Чем меньше концентрации растворов кислоты и основания, тем уже интервал скачка pH.

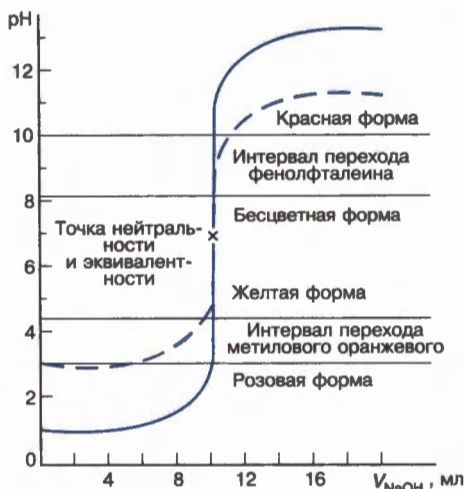


Рис. 91. Кривые титрования 0,100М раствора HCl 0,100М раствором NaOH (сплошная линия) и то же для 0,001М растворов (пунктирная линия)

Опыт 5. Определите pH 0,1 и 0,01М раствора уксусной кислоты и сравните с pH растворов соляной кислоты тех же концентраций. Оцените значение константы диссоциации уксусной кислоты.

Опыт 6. Определите pH 0,1 и 0,01М раствора гидроксида аммония (раствора аммиака) и сравните с pH растворов гидроксида натрия тех же концентраций. Оцените значение константы диссоциации уксусной кислоты.

Опыт 7. Сместите равновесие диссоциации уксусной кислоты. К 2—3 мл раствора уксусной кислоты (2М или другой) прибавьте одну-две капли метилоранжевого индикатора. Отметьте окраску раствора. Выше какого значения не может быть pH этого раствора? Внесите в ту же пробирку несколько кристалликов ацетата натрия до изменения цвета раствора. Предложите объяснения, применяя прин-



цип Ле Шателье и используя выражение константы равновесия уксусной кислоты и ее численное значение $K_{\text{дисс}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

Другую порцию раствора уксусной кислоты испытайте действием ацетата аммония и ацетата кальция. Сформулируйте выводы.

Опыт 8. Сместите равновесие диссоциации гидроксида аммония. К 2—3 мл раствора гидроксида аммония (2М раствор или другой) прибавьте одну-две капли индикатора фенолфталеина. Отметьте окраску раствора. Выше какого значения не может быть pH этого раствора? Внесите в ту же пробирку несколько кристалликов хлорида аммония до изменения цвета раствора. Предложите объяснения, применяя принцип Ле Шателье и используя выражение константы равновесия гидроксида аммония кислоты $K_{\text{дисс}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

Другую порцию раствора гидроксида аммония испытайте действием ацетата аммония, сульфата аммония и нитрата аммония. Сформулируйте выводы.

Опыт 9. При помощи индикаторов лакмуса, фенолфталеина или метилового оранжевого определите среду следующих растворов хлоридов или сульфатов (2—3 мл ~ 0,1М раствора и одну-две капли раствора индикатора):

хлорид железа (III)
хлорид алюминия

хлорид аммония
хлорид цинка

В раствор внесите по маленькому кусочку цинка. Если реакция не проходит, слегка нагрейте пробирку на водяной бане. Что вы наблюдаете? Объясните природу реакции.

То же самое проделайте и с растворами хлоридов натрия и кальция. Сформулируйте выводы.

Если вы заинтересовались химией, испытайте действие этих растворов на другие металлы, кусочки которых имеются в вашей лаборатории.

Опыт 10. Пользуясь набором индикаторов (можно работать только с одним индикатором — лакмусом или фенолфталеином, а также с универсальным индикатором), определите (оцените) среду растворов солей; варианты исследования вам укажет учитель. Уравнения реакций гидролиза в сокращенной молекульно-ионной форме записывать обязательно! Выше или ниже какого значения может быть pH раствора?

- | | |
|------------------------------|------------------------|
| 1) хлорид натрия | 9) сульфат натрия |
| 2) хлорид кальция | 10) сульфид натрия |
| 3) нитрат натрия (или калия) | 11) ацетат натрия |
| 4) хлорид железа (III) | 12) карбонат аммония |
| 5) хлорид алюминия | 13) фосфат натрия |
| 6) хлорид аммония | 14) гидрофосфат натрия |



7) карбонат натрия (сода)

8) гидрокарбонат натрия
(питьевая сода)

15) дигидрофосфат натрия

16) любая соль по указанию
учителя

Опыт 11. Определите pH растворов одинаковой концентрации карбоната натрия Na_2CO_3 и гидрокарбоната натрия NaHCO_3 . Сформулируйте выводы.

Опыт 12. Определите влияние температуры на равновесие гидролиза. В две пробирки налейте по 2—3 мл раствора ацетата натрия. Добавьте в каждую пробирку по две-три капли раствора фенолфталеина. Отметьте окраску и среду раствора. Нагрейте одну из пробирок на водяной бане. Если окраска изменилась, то в какую сторону — кислотную или основную — изменилась среда раствора? Охладите раствор (окраска?) и снова нагрейте. Докажите, что изменение температуры раствора приводит к смещению равновесия гидролиза. На основании принципа Ле Шателье предскажите знаки теплового эффекта и изменения энтальпии реакции гидролиза.

Опыт 13. Определите «необратимый», или полный, гидролиз. К 2—3 мл раствора хлорида железа FeCl_3 приливайте по каплям раствор карбоната натрия Na_2CO_3 до прекращения реакции. Докажите, что образовался осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а не карбонат железа.

Опыт 14. Исследуйте сульфид алюминия. Это задание — творческое, самостоятельное, но под наблюдением учителя. Исследование включает получение из простых веществ сульфида алюминия и изучение его поведения в воде. Рассчитайте количества алюминиевых опилок и порошка серы, которые следует взять, чтобы получить примерно 2 г сульфида алюминия. Отвесьте вычисленные количества веществ и осторожно (не в ступке!) смешайте порошки. Высыпьте смесь в виде конуса на поверхность керамической плитки или кирпича. Подожгите вершину конуса. (Осторожно! Запах?) После охлаждения смеси рассмотрите ее. (Состав смеси однороден?) Соберите смесь и поместите ее в стакан с водой. Предскажите продукты реакции с водой и докажите правильность своего предположения. Напишите уравнение реакции и объясните причины ее прохождения.

Опыт 15. Исследуйте поведение двух солей в растворе. Изучите поведение следующих пар веществ в их водных растворах. Слейте в пробирке по 2—3 мл растворов, указанных в каждом варианте. Вариант вам укажет учитель. Наблюдайте за тем, что будет происходить в растворе:

- 1) хлорид алюминия + карбонат натрия (сода)
- 2) хлорид алюминия + сульфид натрия
- 3) хлорид цинка + карбонат натрия

- 4) хлорид цинка + сульфид натрия
- 5) хлорид железа + карбонат натрия
- 6) хлорид железа + сульфид натрия
- 7) хлорид магния + карбонат натрия
- 8) хлорид магния + сульфид железа
- 9) сульфат меди + карбонат натрия
- 10) сульфат меди + сульфид натрия

Составьте уравнения реакций, протекающих в водных растворах. Предложите способы, как узнать, какой осадок образовался в результате реакции — карбонат, гидроксид, сульфид алюминия, цинка, магния, железа или меди.

Опыт 16. Определите среду растворов (2—3 мл ~ 0,1М) фосфатов натрия: однозамещенного (дигидрофосфат натрия), двухзамещенного (гидрофосфат натрия) и трехзамещенного (фосфат натрия). Напишите уравнения реакций, объясняющих обнаруженную среду растворов солей.

Опыт 17. Определите кислотность или щелочность природной воды. Одной из характеристик природной воды является ее кислотность или щелочность, которые определяются титрованием 100 мл воды соответственно 0,1М раствором гидроксида натрия с индикатором фенолфталеином до исчезновения слабо-розовой окраски или 0,1М раствором соляной кислоты с индикатором метиловым оранжевым (метилоранж) до появления слабо-розовой окраски. Кислотность или щелочность выражают числом миллилитров 1М растворов щелочи или кислоты, пошедших на титрование, или же в единицах pH природной воды.

Определите кислотность или щелочность воды из различных источников (река, пруд, водопровод, дистиллятор, дождевая вода, снег и т. п.). Рассчитайте pH изученных образцов воды.

Почему это задание дано в этом разделе?

Попросите вашего учителя переговорить с администрацией города, поселка, села, где вы живете, о заключении с вашим классом договора на оплату работы по контролю за pH водоемов ближайшей местности.

Опыт 18. Исследуйте ацетатный буферный раствор. Воспользуйтесь приготовленным учителем ацетатным буферным раствором с концентрациями компонентов по 0,1 моль/л. Налейте в пробирку 1—2 мл исследуемого буферного раствора и определите его pH.

Налейте в каждую из шести пробирок по возможности одинаковые объемы (по 1—2 мл) воды, растворов соляной кислоты, гидроксида натрия, уксусной кислоты, ацетата натрия и буферного раствора (все растворы 0,1М). В каждую пробирку внесите по две-три капли универсального индикатора, запишите цвет раствора и его pH.



В каждую пробирку по каплям, считая их число, добавляйте 1М раствор соляной кислоты. После добавления каждой капли кислоты записывайте цвет раствора и его pH. Сколько капель кислоты понадобилось прибавить в каждую пробирку для изменения pH? Сравните буферные емкости всех растворов.

Можно повторить это исследование, воспользовавшись раствором гидроксида натрия.

Самостоятельно продумайте, как узнать о влиянии на pH разбавления водой растворов. Прodelайте все эти опыты и сформулируйте выводы. По полученным результатам предложите определение понятия «буферный раствор».

Опыт 19. Исследуйте аммиачный буферный раствор. Воспользуйтесь приготовленным учителем аммиачным (аммонийно-аммиачным) буферным раствором с концентрациями компонентов по 0,1 моль/л. Налейте в пробирку 1—2 мл исследуемого буферного раствора и определите его pH.

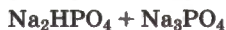
Налейте в каждую из шести пробирок по возможности одинаковые объемы (по 1—2 мл) воды, растворов соляной кислоты, гидроксида натрия, уксусной кислоты, ацетата натрия и буферного раствора (все 0,1М растворы). В каждую пробирку внесите по две-три капли универсального индикатора, запишите цвет раствора и его pH.

В каждую пробирку по каплям, считая их число, добавляйте 1М раствор соляной кислоты. После добавления одной капли кислоты записывайте цвет раствора и его pH. Сколько капель кислоты понадобилось прибавить в каждую пробирку для изменения pH? Сравните буферные емкости всех растворов.

Можно повторить это исследование, воспользовавшись раствором гидроксида натрия.

Самостоятельно подумайте, как узнать о влиянии разбавления водой на pH растворов. Прodelайте все эти опыты и сформулируйте выводы. По полученным результатам предложите определение понятия «буферный раствор».

Опыт 20. Исследуйте карбонатный и фосфатный буферные растворы. Предлагаемый эксперимент имеет творческий характер и выполняется самостоятельно. Исследуйте свойства карбонатного и фосфатного буферных растворов (0,1М по каждому компоненту), важнейших для жизни природы:



Вам следует доказать, что эти растворы проявляют буферные свойства при действии растворов кислот и щелочей и при разбавлении.



Каждая группа учеников (из двух — четырех человек) выполняет указанный учителем вариант исследования.

Опыт 21. Исследуйте раствор ацетата аммония. Можно ли считать буферным раствор $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$? Эта соль диссоциирует на ионы:



При введении в раствор кислоты ее ионы водорода будут связываться по реакции:



При введении в раствор ацетата аммония щелочи будет проходить реакция:



Казалось бы, раствор должен обладать буферным действием. Проверьте это предположение, самостоятельно разработав план исследования. Работать можно малой группой (два — четыре ученика).

Опыт 22. Изучите амфотерные свойства некоторых простых веществ. Испытайте действие на:

алюминий

железо

медь

цинк

магний

растворов соляной кислоты и гидроксида натрия (0,1М). Металлы могут быть взяты в виде порошков, опилок, гранул, кусочков проволоки и т. п. В пробирки налейте по 2—3 мл растворов кислоты и щелочи и внесите исследуемые металлы. Для ускорения реакции пробирки можно нагреть в горячей воде.

Напишите уравнения тех реакций, которые, как вы обнаружили, протекают.

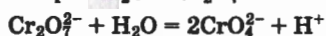
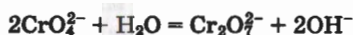
Опыт 23. Изучите амфотерные свойства гидроксида алюминия. В одну пробирку налейте 1—2 мл раствора хлорида алюминия (0,1М), в другую — столько же раствора гидроксида натрия (1М). В пробирку с раствором хлорида алюминия прилейте по каплям раствор гидроксида натрия. В пробирку с раствором гидроксида натрия прилейте по каплям раствор хлорида алюминия. Объясните причины различия в тех реакциях, которые проходили в каждой пробирке. Напишите уравнения реакций.

Опыт 24. Изучите амфотерные свойства гидроксида цинка. Этот опыт проведите самостоятельно.

Опыт 25. Изучите свойства хромат- и дихромат-ионов, для этого возьмите растворы хромата и дихромата калия (0,1—0,01М). Имейте в виду, что хромат-ионы CrO_4^{2-} окрашены в растворе в желтый цвет, а



дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — в оранжевый. В водном растворе оба этих иона находятся в равновесии, описываемом уравнением реакции гидролиза:



В пробирку налейте 1—2 мл раствора хромата калия и прилейте по каплям раствор серной кислоты (1М). Почему не рекомендуется приливать соляную кислоту? После того как цвет раствора изменился, прилейте к нему по каплям раствор щелочи (1—2М) до изменения цвета раствора. Напишите уравнения реакций.

Проделайте аналогичные опыты, но в качестве исходного вещества возьмите дихромат калия (натрия). Убедитесь, что состав равновесной системы не зависит от того, какие вещества выступали в качестве исходных, а какие — в качестве продуктов в уравнении реакции.

Глава 8. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ И РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

§ 35. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции — это реакции, часто встречающиеся в нашей жизни. Все важнейшие реакции в организме человека, животных, растений и бактерий сопровождаются переходом электронов (атомы одних элементов отдают электроны, другие — присоединяют).

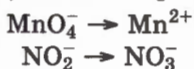
Окислительно-восстановительные реакции — это реакции, сопровождающиеся переходом электронов от атомов одного вещества к атомам другого. В окислительно-восстановительных реакциях происходит изменение валентности элементов (или их степени окисления).

Если слить подкисленные растворы одинаковой концентрации перманганата калия KMnO_4 , имеющего красно-фиолетовую окраску, и бесцветного нитрита натрия NaNO_2 , то происходит быстрое обесцвечивание. Анализ получившегося раствора показывает, что в нем содержится ничтожно малое количество перманганат-ионов MnO_4^- и нитрит-ионов NO_2^- и значительное количество ионов марганца Mn^{2+} и нитрат-ионов NO_3^- .

Очевидно, произошло превращение:



Растворенные в воде перманганат калия и нитрит натрия по отдельности могут храниться долгое время без изменения. Следовательно, наблюдавшаяся реакция обусловлена двумя взаимосвязанными переходами, в результате которых изменяются валентности (степени окисления) азота и марганца:



По отдельности эти реакции в обычных условиях не проходят.

Для составления одного общего уравнения окислительно-восстановительной реакции мы будем пользоваться способом не электронного баланса (знакомым вам по предыдущим курсам химии), а *электронно-ионного баланса*.

Сначала по отдельности составляем схемы уравнений реакций приема и отдачи электронов (это выясняется после установления материального баланса уравнения). Записываем схему перехода:



Число атомов азота в правой и левой частях уравнения одинаково. В левой части уравнения недостает одного атома кислорода, поэтому в правой части уравнения записываем формулу одной молекулы воды:



Далее следует сделать так, чтобы числа атомов водорода в обеих частях схемы были одинаковы. Записываем в правой части два иона водорода:



Теперь материальный баланс соблюдается, но суммы чисел зарядов в правой и левой частях схемы не равны. Левая часть уравнения имеет один отрицательный заряд, а правая часть — один положительный заряд. Поэтому следует вычесть или прибавить в левой части уравнения такое число электронов, чтобы сумма зарядов левой части уравнения была равна сумме зарядов правой части. Как сделать, чтобы в правой части сумма зарядов была бы равна +1? Вычитание нескольких отрицательных зарядов электронов равносильно прибавлению того же числа положительных. Поэтому достаточно вычесть из левой части два заряда ($2e$), чтобы сумма зарядов в левой части уравнения стала равной +1:



Мы получили уравнение реакции перехода нитрит-иона в нитрат-ион. Таким способом мы, не зная ни валентностей элементов, ни их степеней окисления, обнаружили, что в этой схеме имеет место отдача двух электронов.

Очень важное замечание: число электронов всегда записывается перед знаком равенства!

Теперь займемся переходом перманганат-ионов в ионы марганца:



Действия те же самые. Число атомов марганца в правой и левой частях схемы уравнения равно. В правой части схемы недостает четырех атомов кислорода, поэтому справа записываем формулы четырех молекул воды:



В левой части схемы недостает восьми атомов водорода, поэтому вписываем восемь ионов водорода и получаем схему уравнения с уравненными числами атомов:

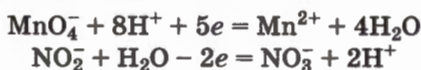


Подсчитываем суммы зарядов в правой и левой частях уравнения — и видим, что в левой части необходимо прибавить 5 отрицательных зарядов (электронов):



Разумеется, при составлении уравнений реакции их не следует переписывать несколько раз, а нужно последовательно дополнять недостающими ионами и молекулами и расставлять стехиометрические коэффициенты.

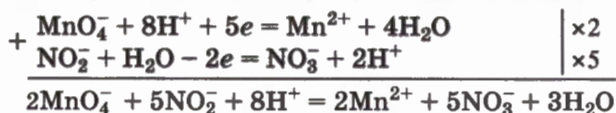
Таким образом, мы получили уравнения двух взаимосвязанных реакций (иногда их неудачно называют полуреакциями), одновременно протекающих в растворе:



В первой реакции перманганат-ион играет роль *окислителя* (вещество, принимающее электроны, — акцептор электронов), а реакция называется реакцией восстановления. Во второй реакции нитрит-ион играет роль *восстановителя* (вещество, отдающее электроны, — донор электронов), и она называется реакцией окисления.

Примечание. Названия реакций нужно знать, если вы будете сдавать экзамен по химии.

В общем уравнении окислительно-восстановительного процесса число принятых окислителем электронов должно равняться числу электронов, отданных восстановителем. Поэтому умножим стехиометрические коэффициенты и число электронов первого уравнения на 2, а второго уравнения на 5 и просуммируем оба уравнения:



В левой части уравнения находятся ионы водорода, что говорит о необходимости проведения реакции в кислотной среде.

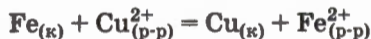
Иногда от учеников требуют написать молекулярное (молекулярное) уравнение реакции. При его составлении следует уравнивать число катионов, входящих в состав солей. Если раствор был подкислен серной кислотой, получаем следующее уравнение:



Подобное уравнение в практической деятельности едва ли понадобится. Это уравнение показывает, какие продукты могут получиться при выпаривании раствора, однако смесь кристаллов будет загрязнена некоторыми исходными веществами, так как приготовить растворы с концентрациями компонентов, которые полностью прореагируют, невозможно. Более того, мы не можем предсказать, что получится — нитрат марганца, сульфат марганца или их смесь. Для более удобного составления уравнения реакции мы воспользовались нитритом калия, а теперь попытайтесь самостоятельно составить уравнение реакции с нитритом натрия. Реакция будет проходить независимо от того, нитритом калия или натрия мы воспользовались, но продукты реакции теперь становятся еще более неопределенными!

Рассмотренная реакция относится к *межионным и межмолекулярным окислительно-восстановительным реакциям*. Это наиболее обширная группа окислительно-восстановительных процессов. В этих реакциях обмен электронами происходит между различными по составу частицами — атомами, ионами, молекулами.

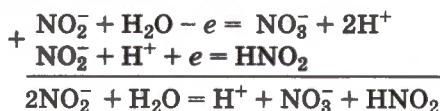
Если железо поместить в раствор сульфата меди, оно покрывается слоем меди, так как проходит реакция:



Напишите уравнения приема и отдачи электронов. Какое вещество играет роль окислителя, а какое — восстановителя?

Ко второй группе окислительно-восстановительных реакций относятся реакции *самоокисления-самовосстановления*, или *диспропорционирования*.

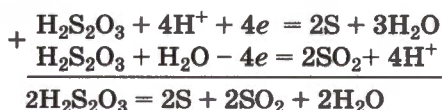
Эту группу составляют реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного элемента, который может и принимать и отдавать электроны, т. е. имеет валентность промежуточную между более высокой и более низкой. Например, диоксид азота при взаимодействии с водой образует нитрат-ионы NO_3^- и слабую азотистую кислоту:



К третьей группе относятся *реакции внутримолекулярного окисления-восстановления*, в которых два разных атома в молекуле или ионе могут быть по отношению друг к другу и окислителем и восстановителем. Например, распад слабой тиосерной кислоты:



Подбор коэффициентов в уравнениях этого типа реакций проводится так же:

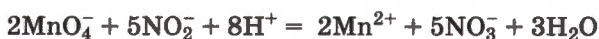


или



Так как окислительно-восстановительная реакция состоит из двух реакций, окисления и восстановления, протекающих одновременно с переходом электронов от восстановителя к окислителю, то оказывается возможным провести эти процессы пространственно раздельно, но не независимо друг от друга (в замкнутой гальванической цепи).

Рассмотренную выше реакцию окисления нитрита калия перманганатом калия



можно осуществить следующим образом. В один стакан нальем подкисленный раствор перманганата калия, а в другой стакан — раствор нитрита калия (рис. 92). Соединим сосуды *электролитическим мостиком* — П-образной трубкой, наполненной раствором хлорида калия. В каждый сосуд опустим по платиновой пластинке и соединим их проводниками (проводами) с измерительным прибором (потенциометром). Прибор покажет наличие в цепи электри-

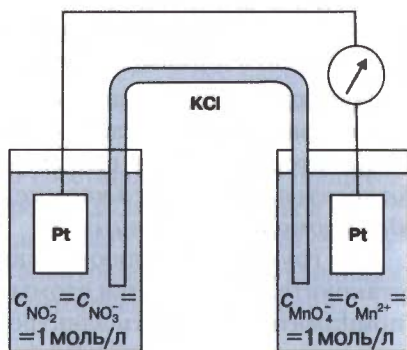
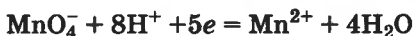


Рис. 92. Гальванический элемент из электродов с нитритом калия и перманганатом калия

ческого тока и электродвижущую силу гальванического элемента, т. е. электрическое напряжение между двумя платиновыми электродами. *Электродвижущая сила* данного гальванического элемента при стандартных условиях (298,15 К и равенстве концентраций всех компонентов системы по 1 моль/л) равна 0,57 В.

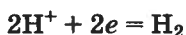
Возникновение напряжения свидетельствует об образовании на каждом электроде электрических потенциалов благодаря тем электронам, которые принимают участие в двух реакциях:



Иногда электроды обозначают сокращенно в виде дроби, записывая формулы веществ, у которых изменяется валентное состояние элементов. При этом уравнение электродной реакции должно быть записано так, чтобы прибавляемые электроны находились перед знаком равенства. В этом случае дробь будет напоминать выражение константы равновесия.

Электродные потенциалы можно сравнивать, но абсолютное значение потенциала мы измерить не можем (так же как не можем определить абсолютное значение внутренней энергии и энтальпии). Можно было бы сравнивать электродные потенциалы окислительно-восстановительных реакций по отношению, например, к электроду $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$, но это неудобно из-за невысокого постоянства потенциала — он изменяется по мере прохождения реакции.

Для сравнения потенциалов окислительно-восстановительных реакций предложено пользоваться *водородным электродом*. Этот электрод представляет собой платиновую, т. е. покрытую рыхлой (черной) платиной пластинку, которая погружена в раствор с концентрацией ионов водорода 1 моль/л (серная кислота). Снизу сосуда в раствор подается газообразный водород, который проходит через раствор и соприкасается с платиной, при этом платина насыщается водородом. Водород не только поглощается платиной, но и растворяется в ней, переходя в атомы. Таким образом, водород платинового электрода находится в равновесии с ионами водорода раствора кислоты:



Если давление водорода 101325 Па (1 атм), концентрация ионов водорода 1 моль/л и температура 298,15 К, то потенциал такого электрода считается равным 0 В (Вольт) и называется *стандартным водородным потенциалом*.

Соберем из $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ электрода и водородного электрода гальванический элемент, соединив их электролитическим мостиком — П-образной трубкой, заполненной раствором хлорида калия (рис. 93). Электрод, потенциал которого сравнивается с потенциалом водородного электрода, должен находиться при тех же условиях. Так, в электроде $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ концентрации всех ионов равны 1 моль/л: $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = [\text{H}^+] = 1$ моль/л, температура также равна 298,15 К.

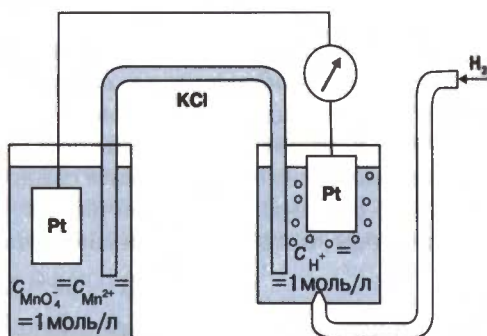


Рис. 93. Схема гальванического элемента, состоящего из водородного электрода и электрода $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$

В таком гальваническом элементе между двумя электродами образуется определенная разность потенциалов и возникает электродвижущая сила. Так как водородный электрод служит электродом сравнения, потенциал которого принят за 0 В, то ЭДС рассматриваемого гальванического элемента может считаться потенциалом E° второго электрода. Ниже для простоты индекс стандартного состояния $^\circ$ мы не будем записывать.

Таким образом:

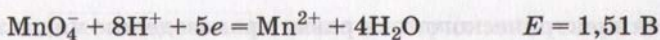


Точно так же, воспользовавшись водородным электродом, определяем потенциал $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ электрода:



Значения стандартных электродных потенциалов, приводимые в справочных таблицах, относятся к реакциям, в которых прибавляемые электроны записаны перед знаком равенства. Это очень важно знать, иначе вы не сможете рассчитать ЭДС суммарной реакции! Если уравнение электродной реакции переписывается в противоположном направлении, знак потенциала изменяется на противоположный. Здесь используется термодинамическая система знаков, хотя, разумеется, знак потенциала на электроде не зависит от способа записи уравнения.

Соберем гальванический элемент из двух электродов: $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ и $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$:

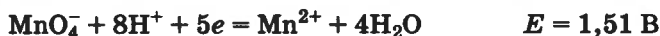


Измерительный прибор (потенциометр) покажет, что ЭДС этого гальванического элемента равна 0,57 В. Положительное значение ЭДС говорит о том, что в гальваническом элементе протекает химическая реакция.

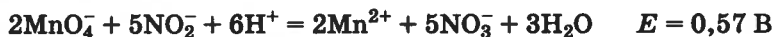
Как же узнать или предсказать гальваническую реакцию и определить, возможна ли она? В учебниках химии предлагается много способов определения направления окислительно-восстановительной реакции в водном растворе. Воспользуемся самым простым и наглядным способом.

Направление окислительно-восстановительной реакции определяется направлением самопроизвольного перехода электронов с одного электрода на другой. Электроны переходят с электрода, имеющего более высокий отрицательный или меньший положительный потенциал по отношению к другому электроду. Для большей наглядности можно представить себе, что на таком электроде «содержание» электронов больше и они переходят на электрод, где их «содержание» меньше.

На каком электроде — $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ или $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ — «содержание» электронов больше? Их электродные потенциалы соответственно равны 1,51 и 0,94 В. Очевидно, на $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ электроде «содержание» электронов больше (они более свободны), поэтому они будут переходить с этого электрода на $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ электрод. А это означает, что в гальваническом элементе будут протекать реакции:



В суммарной реакции число принятых электронов должно равняться числу отданных. Для этого стехиометрические коэффициенты второй реакции следует умножить на 5 и алгебраически просуммировать обе реакции и их потенциалы. Потенциалы не умножаются на множитель числа электронов.



Положительное значение ЭДС реакции подтверждает ее самопроизвольное прохождение.

Как известно, изменение изобарного потенциала в реакции равно работе, совершаемой этой реакцией:

$$-\Delta G = A$$

Работа электрического тока равна произведению числа моль перенесенных электронов n , постоянной Фарадея $F = 96485$ Кл/моль и напряжения E° (В) в электрической цепи:

$$A = nE^\circ F$$

Объединяя оба выражения, получаем для стандартных условий:

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F$$

Реакция проходит при $\Delta G < 0$, поэтому $E > 0$, т. е. ЭДС должна быть положительной величиной.

Ниже символом E будем обозначать как ЭДС окислительно-восстановительной реакции, так и электродный потенциал (иногда обозначаемый символом ϕ), помня, что электродный потенциал — это ЭДС в цепи с водородным электродом.

В физике единица измерения ЭДС — Вольт — представляет собой электродвижущую силу, которая необходима, чтобы заряд в 1 Кулон приобрел энергию в 1 Джоуль. Так как 1 Фарада — это заряд 1 моль электронов ($6,02 \cdot 10^{23}$ электронов), то $1 F = 96485$ Кл/моль электронов = 96485 Дж/(В · моль электронов).

Вспомните основные термодинамические соотношения и объедините их с полученным выражением:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -nEF = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K = \\ &= -nE \cdot 96485 = -2,303 \cdot 8,314 \cdot T \lg K\end{aligned}$$

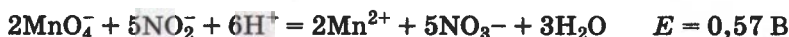
Рассчитайте константу равновесия реакции окисления нитрит-ионов перманганат-ионами при стандартных условиях:

$$\lg K = \frac{96485 \cdot nE}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15} = 16,90 \cdot nE$$

В реакции участвует 10 электронов, и ее ЭДС равна 0,57 В, поэтому

$$\begin{aligned}\lg K &= 16,90 \cdot 10 \cdot 0,57 = 96,33 \\ K &= 10^{96,33} = 2,14 \cdot 10^{96}\end{aligned}$$

Константа равновесия реакции



$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{NO}_3^-]^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{NO}_2^-]^5 [\text{H}^+]^6} = 2,14 \cdot 10^{96}$$

Огромна! В образовавшемся растворе содержатся практически только ионы марганца и нитрат-ионы. Обнаружить в равновесной

смеси исходные перманганат-ионы и нитрит-ионы современными аналитическими средствами невозможно.

Попытайтесь приближенно вычислить тот объем раствора, в котором находится один перманганат-ион.

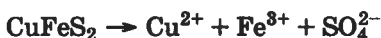
Обратите внимание на то, каково влияние концентрации ионов водорода на смещение равновесия этой реакции и на ее ЭДС. С увеличением концентрации ионов водорода ЭДС реакции повышается или понижается?

Если вы экспериментально определили хотя бы при двух температурах T_1 и T_2 два значения ЭДС изучаемой реакции: E_1 и E_2 , то, составив систему из двух уравнений

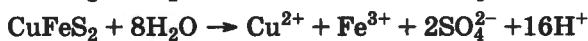
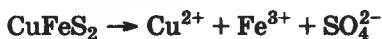
$$\begin{cases} \Delta H - T_1 \Delta S = -nE_1 F \\ \Delta H - T_2 \Delta S = -nE_2 F, \end{cases}$$

просто вычислить термодинамические характеристики ΔH и ΔS реакции в данном интервале температур, а также получить зависимость константы равновесия от температуры.

Для того чтобы вы поняли важность электронно-ионного способа подбора коэффициентов, разберем еще один пример окислительно-восстановительной реакции, уравнение которой можно составить этим методом подбора коэффициентов. На минерал калькопирит CuFeS_2 действуют азотной кислотой, при этом образуются ионы Cu^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} и оксид азота NO . Составим схему уравнения реакции. Минерал в воде почти нерастворим, поэтому записываем его формулу:



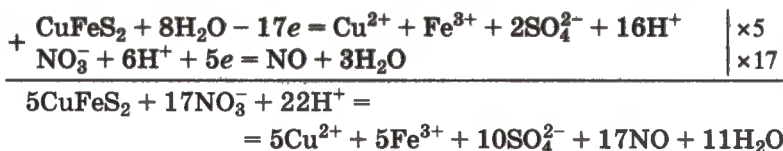
Далее подбираем коэффициенты по известной вам последовательности действий:



Второе уравнение, в котором нитрат-ион отдает электроны, получаем тем же методом:



Суммируем оба уравнения, не забыв, что число отданных электронов должно равняться числу принятых:



Попробуйте подобрать коэффициенты этого уравнения другим способом. Чему равны валентности или степени окисления в CuFeS_2 ?

Уравнение в молекулярном виде составить нетрудно, но оно не будет отражать состав полученных продуктов. Для проведения реакции вы должны будете взять некоторый избыток азотной кислоты. И тогда возникает вопрос: какие соли образуют медь и железо после выпаривания воды — сульфаты или нитраты?

Механизм окислительно-восстановительных реакций не раскрывается тем уравнением, которое описывает реакцию в целом и указывает только исходные и конечные вещества.

Прочитайте то, что написано ниже, и вы увидите, как сложно и трудно объяснять даже простые явления природы. Вы также увидите, что в науке разные объяснения не отвергаются, а рассматриваются одновременно, и только дальнейшие исследования выбирают правильный вариант модели.

Даже простейшая окислительно-восстановительная реакция обмена электронами:



протекает по достаточно сложному пути. Действительно, сближение двух положительно заряженных ионов затруднено из-за их взаимного отталкивания. Введение в раствор отрицательно заряженных ионов A^- значительно ускоряет реакцию. Это объясняется тем, что ионы A^- образуют неустойчивые соединения с ионами железа, в результате чего происходит ослабление сил межйонного отталкивания. Возможно, реакция протекает по стадиям:

1. $\text{Fe}_I^{3+} + \text{A}^- = \text{Fe}_I\text{A}^{2+}$
2. $\text{Fe}_I\text{A}^{2+} + \text{Fe}_{II}^{2+} = (\text{Fe}_I \dots \text{A} \dots \text{Fe}_{II})^{4+}$
3. $(\text{Fe}_I \dots \text{A} \dots \text{Fe}_{II})^{4+} = \text{Fe}_I^{2+} + \text{AFe}_{II}^{2+}$
4. $\text{AFe}_{II}^{2+} = \text{Fe}_{II}^{3+} + \text{A}^-$

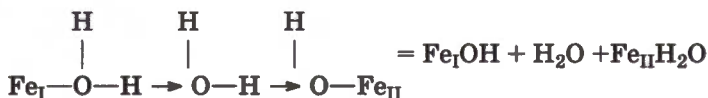
Образующийся на первой стадии ион Fe_IA^{2+} имеет меньший по сравнению с исходным ионом Fe_{II}^{3+} заряд, и поэтому столкновение ионов Fe_IA^{2+} и Fe_{II}^{2+} с большей вероятностью приводит к их взаимодействию и формированию на второй стадии трехатомного иона $(\text{Fe}_I \dots \text{A} \dots \text{Fe}_{II})^{4+}$, играющего роль активного комплекса. В этом

ионе на третьей стадии совершается перенос электрона от Fe_{II} к А и далее к Fe_{I} . В результате трехатомный ион распадается на $\text{Fe}_{\text{I}}^{2+}$ и $\text{Fe}_{\text{II}}^{2+}$. Последний распадается на ионы $\text{Fe}_{\text{II}}^{3+}$ и исходный A^- .

В этой реакции анион A^- играет роль катализатора. Важнейшее требование к этому аниону состоит в том, чтобы его связь с катионом железа была не слишком прочной, иначе скорость распада активного комплекса ($\text{Fe}_{\text{I}} \dots \text{A} \dots \text{Fe}_{\text{II}}$) может оказаться слишком низкой и добавление аниона приведет не к ускорению реакции, а к ее замедлению.

Заниматься научными исследованиями интересно, потому что каждый шаг приводит к некоторым дополнениям к существующей теории и одновременно к противоречиям с ней. Оказалось, что в изопропиловом спирте (каково его главное отличие от воды?) скорость обмена электронами между Fe^{2+} и Fe^{3+} в 10^8 раз (!) ниже, чем в воде. Это говорит об участии в реакции молекул воды. Более того, оказалось, что скорость обмена электронами в тяжелой воде D_2O в два раза ниже, чем в обычной. Это указывает на участие атомов водорода в реакции.

На основании этих данных было выдвинуто предположение, что обмен электронами совершается посредством переноса атома водорода от гидратированного иона $[\text{Fe}_{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ через молекулу воды к иону $[\text{Fe}_{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$:

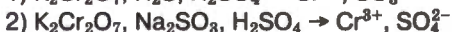


Возможны и другие механизмы этой, казалось бы, простой реакции.

Особая трудность описания механизма окислительно-восстановительных реакций состоит в том, что путь превращения какого-либо вещества зависит от природы другого участника реакции, для которого, в свою очередь, путь превращения зависит от природы первого вещества. Такое взаимовлияние компонентов системы присуще всей природе в целом.



1. Воспользовавшись электронно-ионным способом подбора стехиометрических коэффициентов, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих по следующим схемам (формула воды не указана):





- 4) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{HClO}_3 \rightarrow \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$
- 5) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
- 6) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{I}^-$
- 7) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2, \text{Mn}^{2+}$
- 8) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2, \text{Cr}^{3+}$
- 9) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2, \text{NO}_2$
- 11) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (глицерин), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2, \text{Cr}^{3+}$
- 12) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2, \text{NO}_2$
- 13) Fe_3O_4 (магнетит), $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{NO}$
- 14) FeS_2 (пирит), $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{SO}_2, \text{NO}$
- 15) Fe_7S_8 (пирротин), $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{SO}_2, \text{NO}$
- 16) Cu_5FeS_6 (борнит), $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{SO}_2, \text{NO}$
- 17) $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-, \text{HNO}_2$
- 18) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3, \text{S}$
- 19) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{CH}_3\text{COOH}$ (обнаружение алкоголя в выдыхаемом воздухе)
- 20) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{HClO} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{S}, \text{Cl}^-$

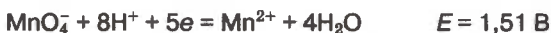
2. Выберите любые два уравнения электродных реакций:

- | | |
|---|----------------------|
| 1) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | $E = 1,33 \text{ В}$ |
| 2) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | $E = 1,51 \text{ В}$ |
| 3) $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ | $E = 0,45 \text{ В}$ |
| 4) $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$ | $E = 0,17 \text{ В}$ |
| 5) $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ | $E = 0,98 \text{ В}$ |
| 6) $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | $E = 1,45 \text{ В}$ |
| 7) $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | $E = 0,17 \text{ В}$ |
| 8) $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ | $E = 0,36 \text{ В}$ |
| 9) $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ | $E = 0,31 \text{ В}$ |
| 10) $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | $E = 0,96 \text{ В}$ |

Составьте из двух выписанных уравнений электродных процессов одно суммарное уравнение. Рассчитайте ЭДС реакции, ее ΔG и константу равновесия. Сделайте вывод о направлении смещения равновесия этой реакции. Назовите окислитель и восстановитель.

Если вы забыли, как следует поступить, то обратитесь к основному тексту этого раздела или прочитайте, что написано ниже. Выпишите из этого списка два любых уравнения. Посмотрите на значения их электродных потенциалов и одно из уравнений перепишите в противоположном направлении. (Какое, почему и зачем?) Вспоминаете, что число отданных и принятых электронов должно быть равным, умножаете коэффициенты на некоторое число (какое?) и суммируете оба уравнения. Так же суммируются и электродные потенциалы, но их вы не умножаете на число участвующих в процессе электронов. Положительное значение ЭДС говорит о возможности прохождения реакции.

3. Устойчив ли водный раствор перманганата калия? По-другому вопрос можно сформулировать так: будет ли перманганат-ион выделять кислород из воды, если

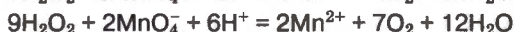
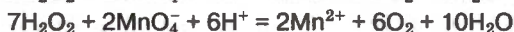
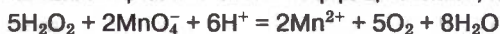


4. Окисление кислородом воздуха в водном растворе описывается уравнением



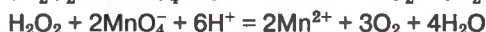
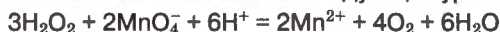
Определите, можно ли кислородом воздуха окислить вещества, записанные в правой части уравнения, задания № 2. Учитель укажет вам номер уравнения.

5. Это задание рассчитано на проверку вашей сообразительности. Реакция взаимодействия перманганат-иона с пероксидом водорода в кислотном растворе (серная кислота) может быть записана несколькими уравнениями с различными коэффициентами, например:



Укажите причину этого и напишите хотя бы еще одно уравнение взаимодействия перманганат-иона с пероксидом водорода

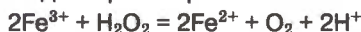
Если вам удалось объяснить причину такого странного явления, объясните возможность написания следующих уравнений:



Могут ли проходить реакции в соответствии с двумя этими уравнениями?

6. Это задание может служить темой реферата или доклада.

Обсудите протекание реакции восстановления ионов Fe^{3+} пероксидом водорода в водном растворе:

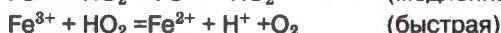


Рассчитайте ЭДС реакции, ее ΔG и константу равновесия, воспользовавшись стандартными электродными потенциалами:



Изучение зависимости реакции от концентрации компонентов показало, что при увеличении концентрации по отдельности Fe^{3+} или H_2O_2 в два раза скорость реакции возрастает в два раза. Каково кинетическое уравнение реакции? Определите, как изменится скорость реакции при увеличении концентрации Fe^{3+} или H_2O_2 в три раза. Предскажите, как изменится скорость реакции при разбавлении раствора водой в два или десять раз.

Предложен следующий механизм реакции:



Докажите, что этот механизм не противоречит вышерассмотренной зависимости скорости от концентраций реагирующих веществ.



Обратите внимание на существование таких сложных ионов и молекул, как HO_2^- и HO_2 .

7. Сколько таблеток гидропирита (можно купить в аптеке) следует растворить в 100 мл воды, чтобы получить приблизительно 1%-ный раствор пероксида водорода? Одна таблетка гидропирита (1,5 г) соответствует 15 мл (1 столовая ложка) 3%-ного раствора пероксида водорода.

§ 36. РЕАКЦИИ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ-РАСТВОР

Растворимость одного вещества в другом — свойство, присущее всем веществам. Растворимость может быть неограниченной и крайне малой, что зависит от термодинамических свойств растворимого вещества и растворителя. Даже при чрезвычайно малой растворимости одного вещества в другом всегда имеет место переход веществ через поверхность их контакта.

Любой металл растворяется в воде, однако растворимость металлов изменяется в очень широких пределах. Например, щелочные металлы бурно взаимодействуют с водой, при этом выделяется из воды водород и образуется раствор гидроксида.

Серебро практически не реагирует с водой, тем не менее процесс перехода частиц серебра в воду происходит, и получается лечебная так называемая серебряная вода. Таким образом, одни металлы активно растворяются в воде, другие — крайне мало. Ответ на вопрос, чем обусловлена различная растворимость металлов в воде, дает электрохимия — отрасль химической науки.

Ниже обсуждается особая группа гетерогенных процессов — электрохимические реакции, протекающие на границе раздела фаз, в частности металл-вода (или раствор соли металла). Эти реакции характеризуются переносом заряда и вещества через границу раздела фаз твердое вещество-жидкость.

Вы знаете, что металлы проводят ток благодаря тому, что в кристаллической решетке металла имеются свободные (или слабо связанные с атомами) электроны. А это означает, что в кристаллической решетке имеется некоторое количество положительно заряженных ионов металла.

Если металлическую пластинку, например медную, погрузить в воду или раствор соли меди, то из слоя металла, находящегося на границе с водой, положительно заряженные ионы Cu^{2+} начнут переходить в воду. Из-за этого пластинка приобретает отрицательный заряд. Между отрицательно заряженной пластинкой и пере-

шедшими в раствор положительными ионами возникает электростатическое притяжение, что препятствует дальнейшему переходу ионов в раствор, т. е. процесс растворения металла прекращается.

Одновременно развивается противоположный процесс: ионы меди из раствора, подойдя к поверхности пластинки, принимают от нее электроны и, переходя в нейтральное состояние, осаждаются. Через некоторое время устанавливается состояние динамического равновесия, при котором скорость перехода ионов из металла в раствор равна скорости осаждения на металле. Схематически описанное явление представлено на рисунке 94. Ионы металла для простоты изображены негидратированными.

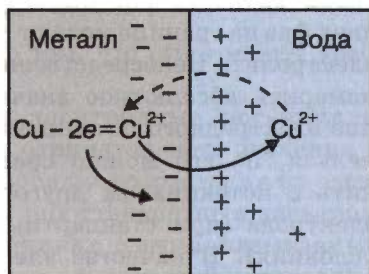


Рис. 94. Схема процесса, протекающего на границе раздела металл (медь)-вода

При контакте металла с водой или раствором соли жидкая и кристаллическая фазы приобретают на границе раздела противоположные заряды, в результате чего на межфазной границе образуется *двойной электрический слой* и возникает разность электрических потенциалов. Равновесие между металлом, жидкой фазой и двойным электрическим слоем полностью подчиняется всем положениям смещения химического равновесия.

Равновесие между ионами раствора и металлом выражается уравнением:



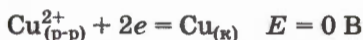
В уравнении равновесия электрохимической реакции принимаемые электроны принято записывать в левой части уравнения, перед знаком равенства. Соблюдение этого правила крайне важно, так как, пользуясь такими уравнениями, можно предсказывать направление электродных процессов.

Посмотрите на уравнение — это уравнение окислительно-восстановительной реакции! Поэтому все, что вы знаете об окислительно-восстановительных реакциях, следует использовать и для этих реакций.

Система, состоящая из электрического проводника и раствора (или расплава) электролита, в который погружен проводник, называется *электродом*. Так, медная пластинка, погруженная в водный раствор сульфата меди CuSO_4 , — типичный электрод.

Состояние равновесия электродного процесса определяется *электродным потенциалом* E , представляющим собой разность потенциалов двух фаз на границе металл — электролит. Непосредственно измерить абсолютное значение электродного потенциала нельзя, но его можно сравнить с потенциалом другого электрода (при стандартных условиях). В качестве электрода сравнения применяют водородный электрод (рис. 95), потенциал которого принят равным нулю.

На медном электроде (медь в растворе с концентрацией ионов Cu^{2+} 1 моль/л) при разомкнутой гальванической цепи устанавливается равновесие



Хотя, разумеется, знак заряда электрода не зависит от способа написания электродного процесса, при изменении направления реакции или при записи уравнения реакции в противоположном направлении знак потенциала изменяется на противоположный.

Разность электродных потенциалов E — это электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента. Так как водородный электрод служит электродом сравнения, потенциал которого принят равным нулю, то измеряемая ЭДС — это потенциал медного электрода по отношению к водородному электроду.

ЭДС гальванической цепи из стандартных водородного и медного электродов составляет 0,34 В:



Положительное значение ЭДС электродной реакции означает, что реакция может проходить самопроизвольно (при наличии второго электрода, поставляющего электроны), т. е. ионы меди могут переходить в металлическую медь (медь будет осаждаться на электроде).

Если составить гальваническую цепь из цинкового и водородного электродов, то ЭДС такой цепи при стандартных условиях будет равна $-0,76 \text{ В}$. Следовательно, электродный потенциал цинка в растворе его соли с CZn^{2+} — 1 моль/л равен

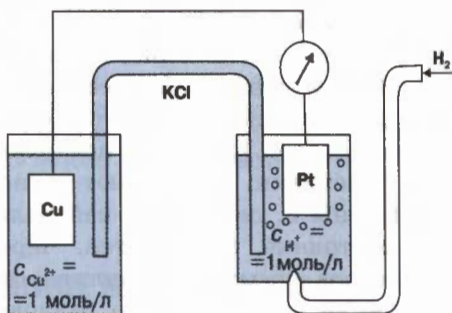
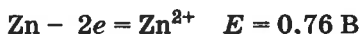


Рис. 95. Схема гальванического элемента, состоящего из медного и водородного электродов

Отрицательное значение стандартного потенциала цинка свидетельствует о невозможности прохождения реакции по этому уравнению. Самопроизвольно проходит процесс в противоположном направлении:



Уравнение этой реакции говорит о том, что цинк может «растворяться» в кислотах.

Если расположить стандартные электродные потенциалы металлов в порядке уменьшения их отрицательного значения и повышения положительного, т. е. в порядке возрастания их электродных потенциалов, то получится ряд стандартных электродных потенциалов (в обычных учебниках химии называемый рядом напряжений металлов или рядом активностей металлов):

Электродная реакция	$E, \text{В}$
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,03
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,93
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,37
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,66
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,44
$2\text{H}^+(10^{-7} \text{ М, вода}) + e = \text{H}_{2(\text{г})}$	-0,41
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,13
$2\text{H}^+(1 \text{ М}) + 2e = \text{H}_{2(\text{г})}$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,34
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,80
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,20
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,50

Чем более отрицателен электродный потенциал, тем выше способность металла посылать ионы в раствор и тем сильнее проявляет себя металл как восстановитель. Литий — самый сильный восстановитель среди металлов.

Все металлы, расположенные в этом списке выше водорода, т. е. имеющие отрицательное значение электродного потенциала, растворяются в растворах кислот с концентрацией ионов водорода

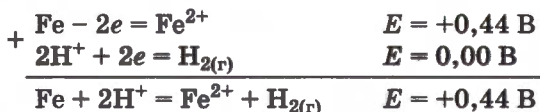
1 моль/л. Если электродный потенциал металла имеет положительный знак, то металл не растворяется в растворах кислот с $c\text{H}^+ = 1$ моль/л.

Эти правила можно не запоминать, лучше запомнить общий подход (уже вам известный) к определению направления окислительно-восстановительной реакции в гальваническом элементе.

Будет ли железо растворяться в соляной кислоте? Выпишем электродные потенциалы железа и водорода в 1М растворе соляной кислоты:

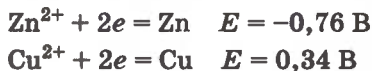


Из этих двух реакций в написанном направлении будет протекать только та, у которой бóльшая способность отдавать электроны, т. е. большее отрицательное значение электродного потенциала. Поэтому металлическое железо будет отдавать электроны, а ионы водорода будут их принимать:



Следовательно, железо будет растворяться в соляной кислоте.

Составим цепь (рис. 96) из стандартных медного и цинкового электродов (концентрация ионов металлов в растворах по 1 моль/л). Определим направление реакции в этом гальваническом элементе и ее ЭДС. Значения электродных потенциалов следующие:



Потенциал цинкового электрода имеет отрицательный знак, а медного — положительный, следовательно, цинковый электрод обладает большей способностью отдавать электроны и на нем будет проходить противоположно направленная реакция, а медный электрод будет электроны принимать:

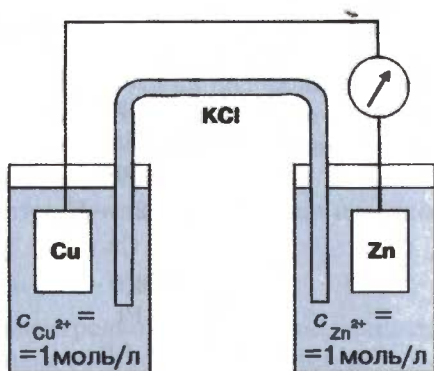
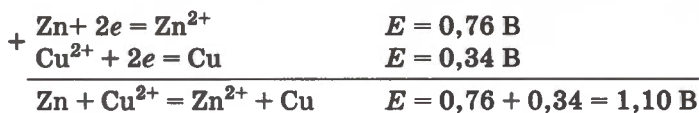


Рис. 96. Схема гальванического элемента, состоящего из медного и цинкового электродов



Вычисленное значение ЭДС реакции почти точно совпадает с определенным экспериментально. Таким образом, если мы погрузим кусок металлического цинка в раствор сульфата меди, то цинк будет переходить в раствор в виде ионов и одновременно на нем будет осаждаться слой меди.

Для электродных реакций, потенциалов и ЭДС действуют все те формулы, которые мы раньше вывели для окислительно-восстановительных реакций:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -nEF = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K = \\ &= -nE \cdot 96484 = -2,303 \cdot 8,314 \cdot T \lg K\end{aligned}$$

Электродные потенциалы и ЭДС электрохимических реакций очень сильно зависят от концентраций ионов и рН среды. Поэтому часто предсказываемое при стандартных условиях направление процесса не совпадает с тем, которое проходит при данных условиях.

Все металлы (за исключением золота и платины) и изделия из них подвергаются разрушению в результате химического взаимодействия с окружающими их веществами. В самом общем случае эти процессы называются коррозионными или просто *коррозией*. Суммарный химический процесс коррозии в системе «вещество — окружение» всегда самопроизволен, $\Delta G < 0$, хотя отдельные реакции могут иметь $\Delta G > 0$ и проходить под воздействием других реакций.

Ниже пойдет речь об электролитной, или электрохимической, коррозии металлов. Эта коррозия обусловлена образованием гальванических элементов при контакте различных металлов. Коррозии создают сложнейшую систему взаимосвязанных реакций, имеющих различные значения изобарных потенциалов, констант скорости и энергий активации. Эта система настолько сложна, что часто для новых металлических материалов или сред коррозия оказывается непредсказуемой.

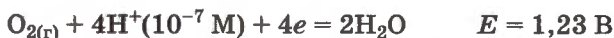
Изучение коррозии всегда преследует цель ее предотвращения или замедления. Защита от коррозии основывается на термодинамических и кинетических принципах. Некоторые важнейшие способы защиты от коррозии состоят в следующем.

Электрохимическая коррозия предотвращается контактом разрушающегося от коррозии металла с металлом, имеющим более отрицательный электродный потенциал, например, железо в кон-

такте с цинком или покрытое им (оцинкованное) не подвергается коррозии в связи с тем, что в образующемся гальваническом элементе растворяется цинк, а на железе выделяется водород.

Цинк по сравнению с железом обладает большей способностью к передаче ионов в раствор, поэтому приобретает отрицательный заряд, переходящий в виде электронов на железо. Возникающая высокая концентрация электронов на железе препятствует переходу железа в виде ионов в раствор, что уже защищает железо от растворения (коррозии). В результате на железе выделяется водород.

Электрохимическая коррозия главным образом вызывается примесями и различного вида неоднородностями, выходящими на поверхность металла. При соприкосновении металла с электролитом, которым может быть просто влага, адсорбируемая или конденсирующаяся на поверхности, возникают гальванические элементы. Металл растворяется, на загрязнениях и примесях в кислотной среде выделяется водород, а в нейтральной и щелочной средах выделяется кислород:



Заметим, что в обычных условиях при коррозии водород в свободном виде не выделяется, так как окисляется атмосферным кислородом и превращается в воду уже в момент образования.

Интересна одна особенность коррозии — в течение довольно длительного начального периода скорость коррозии довольно низка и значительно возрастает со временем. Это связано с постепенным накоплением на поверхности тех включений, которые в начале коррозии не находились на поверхности металла и не образовывали микрогальванических элементов.

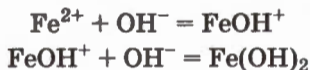
На практике контакт разрушающегося коррозией металла с тем, который разрушается легче, осуществляется так: защищаемый металл покрывается слоем такого металла, который термодинамически легче разрушается. На этом принципе основано использование *оцинкованного железа*. Легко корродирующий металл может быть в виде куска размещен поблизости от защищаемого металла и соединен с ним проводником (*протекторная защита*).

Железо может быть покрыто слоем олова (*«луженое железо»*), которое устойчиво к действию воды или водных растворов некоторых электролитов в присутствии кислорода воздуха. Поведение «луженого железа» в условиях эксплуатации изделия принципиально отличается от поведения оцинкованного железа. Поврежде-

ние слоя цинка на железе не приводит к разрушению железа, так как происходит разъедание цинка. Но повреждение слоя олова приводит к ржавлению железа, при этом само олово не разъедается.

В случае с «луженым железом» также возникает гальванический элемент, но направление перехода электронов в нем иное, чем в случае с оцинкованным железом. Электроны с железа переходят на олово, на поверхности которого они, взаимодействуя в кислотной среде с ионами водорода или в нейтральной и щелочной средах с молекулами воды, приводят к образованию водорода. Железо же в этих условиях переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} .

Образовавшиеся ионы Fe^{2+} в дальнейшем участвуют во многих других реакциях. Они могут взаимодействовать с гидроксид-ионами, образующимися в реакции выделения водорода из воды:

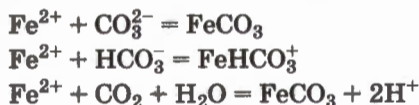


Дигидроксид железа Fe(OH)_2 на воздухе переходит в тригидроксид железа Fe(OH)_3 :



который под действием углекислого газа переходит в карбонат железа.

Ионы Fe^{2+} могут непосредственно реагировать с углекислым газом или с карбонат-ионами:



Ионы Fe^{2+} могут окисляться на воздухе до ионов Fe^{3+} :



Основным продуктом ржавления железа считают тригидроксид Fe(OH)_3 . При удалении воды (высушивание) образуется FeOOH , отвечающий составу бурой ржавчины:



Гальванические микроэлементы образуются не только при контакте двух различных металлов, но и при наличии в металле любых участков, отличающихся друг от друга какими-либо параметрами: температурой, давлением, плотностью, состоянием поверхности и т. п. Даже предыстория обработки металла играет роль в возникновении коррозии. Расположенные рядом деформи-

рованные и недеформированные участки металла приводят к возникновению разности потенциалов, и деформированный участок корродирует сильнее недеформированного.

Важнейшим показателем коррозии является ее скорость. По стехиометрическим коэффициентам уравнения реакций коррозии довольно просто, но по механизму и виду элементарных стадий коррозия относится к числу наиболее сложных гетерогенных реакций. Скорость коррозии определяется скоростью наиболее медленной в данных условиях стадии, а она может быть как химической (окисление металла, переход электронов и т. п.), так и физической природы (диффузия электролита, газа, продуктов коррозии).

Ингибитор замедляет обычно лишь одну из стадий химического процесса. Из-за многостадийности процесса коррозии и очень высокой чувствительности скорости отдельных стадий даже к незначительному изменению внешних условий поиск ингибитора и теоретически и практически очень затруднен, и часто положительные результаты обнаруживаются случайно.

Скорость коррозии выражается различными единицами измерения. Часто скорость коррозии оценивают в изменении (потере) веса, приходящегося на единицу площади поверхности за некоторый промежуток времени, например $\text{г}/(\text{мм}^2/\text{год})$ или $\text{моль}/(\text{см}^2/\text{год})$. Иногда скорость коррозии выражают уменьшением толщины изучаемого образца или толщиной образовавшегося слоя продукта. Скорость коррозии может быть выражена плотностью тока, необходимой для данного изменения массы или толщины образца за единицу времени. При действии на металл кислотных сред скорость коррозии может быть выражена объемом выделяющегося газа за единицу времени.

Вы убедились, что коррозия является сложнейшей химической системой, обладающей огромной и ярко выраженной многоаспектностью способов ее обсуждения и решения. Коррозия, как и все явления природы, зависит от огромного числа факторов: природы вещества, термодинамических и кинетических характеристик отдельных реакций и всего процесса в целом, примесей, состояния поверхности, климата, географических и геологических условий эксплуатации изделия и др. Именно поэтому коррозия, как и погода или стихийные бедствия, часто непредсказуема, а результаты лабораторных экспериментов часто не подтверждаются в условиях реального использования металла.

При прохождении электрического тока через металлы (проводники 1-го рода) химические реакции не проходят, и металлы оста-

ются неизменными. Если же электрический ток проходит через раствор электролита или расплав (проводники 2-го рода), на границе электролит — металлический проводник (электрод) происходят различные химические реакции и образуются новые вещества. Этот процесс называется *электролизом*.

При электролизе положительно заряженные ионы, катионы, перемещаются к отрицательно заряженному электроду, катоду, а отрицательно заряженные ионы, анионы, — к положительно заряженному электроду, аноду. При этом, однако, не всегда катионы и анионы электролита разряжаются, принимая или отдавая электроны. Часто в реакциях электролиза принимает участие растворитель-электролит, например вода.

Принципиальное различие между реакциями в гальваническом элементе и электролизере заключается в их направлении и самопроизвольности. В замкнутой цепи гальванического элемента электрохимическая реакция протекает самопроизвольно, а в электролизере только под действием электрического тока внешнего источника.

Следует обратить внимание на названия электродов:

в гальваническом элементе отрицательный электрод — анод, а положительный — катод;

в электролизере, наоборот, отрицательный электрод — катод, а положительный — анод.

При этом следует помнить, что термины «отрицательный» и «положительный» всегда относятся к полюсам источника тока, именно так они и обозначают электроды электролизера. Общее в этих процессах состоит в том, что как в гальваническом элементе, так и в электролизере на отрицательном электроде создается избыток электронов, а на положительном — их недостаток. На катоде ионы или молекулы принимают электроны и восстанавливаются, на аноде частицы отдают свои электроны электроду и окисляются.

Запомните: в электролизере катионы K^{n+} перемещаются к катоду (-), а анионы A^{n-} к аноду (+).

Напряжением разложения электролита при электролизе называется минимальное напряжение, которое нужно приложить к электродам для получения продуктов электролиза. Например, для раствора хлорида цинка при стандартных условиях



напряжение разложения равно сумме стандартных электродных потенциалов обоих электродов: $0,76 + 1,36 = 2,12 \text{ В}$, т. е. напряжение

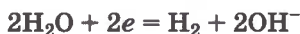
разложения не может быть ниже ЭДС соответствующего гальванического элемента. Напряжение разложения составляется из потенциалов двух электродов — *потенциалов разряжения ионов*.

Потенциал разряжения катиона иногда называют *потенциалом осаждения* металла. Это тот минимальный потенциал, который должен быть приложен к электроду для того, чтобы катион потерял заряд и произошло осаждение металла. Для некоторых ионов (Fe^{3+} , Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+}) потенциал осаждения близок к электродному потенциалу, для других же ионов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) потенциалы осаждения значительно превышают электродные потенциалы металлов — для электролиза необходимо определенное перенапряжение.

При электролизе водных растворов электролитов часто вместо металла на катоде выделяется водород. Такие катионы, как Na^+ или K^+ , в водном растворе вообще не разряжаются, а выделяется водород. В кислотных средах водород образуется по реакции:



В нейтральных и щелочных средах водород образуется по реакции с участием воды:



Катионы могут быть сгруппированы по способности разряжаться — от не разряжающихся в водном растворе до легкоразряжающихся, — и по продуктам электролиза:

Катионы:

Li^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , H^+
 Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , H^+ (pH = 7)
 Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , H^+ (pH = 0)
 Cu^{2+} , Ag^+ , Pt^{2+} , Au^{3+}

Продукты электролиза

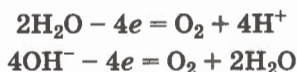
H_2
 $\text{M} + \text{H}_2$
 $\text{M} + \text{H}_2$
 M

Обратите внимание, что для некоторых катионов возможно одновременное образование металла и водорода. В ряду катионов от Li^+ до Al^{3+} металл при электролизе водных растворов не образуется, а выделяется водород (требуется значительное перенапряжение) за счет восстановления воды. В ряду катионов от Mn^{2+} до Pb^{2+} при электролизе образуются одновременно металл и водород. И в совсем немногочисленной группе катионов от Cu^{2+} и до Au^{3+} образуется только металл.

Следовательно, чем меньше отрицательное значение электродного потенциала и выше его положительное значение, тем легче выделить металл электролизом из водного раствора его соли.

Если к раствору, содержащему несколько катионов, приложить постепенно возрастающее напряжение, то электролиз начинается тогда, когда достигается потенциал осаждения катиона с самым высоким (наиболее положительным) электродным потенциалом. Например, при электролизе из раствора, содержащего ионы цинка ($E = -0,76$ В) и меди ($E = 0,34$ В), сначала выделяется медь и лишь после того, как почти все ионы меди разрядятся, начнет выделяться цинк. Таким образом, если в растворе одновременно содержатся различные катионы, то при электролизе их можно выделить последовательно в соответствии со значениями их электродных потенциалов.

Что касается разряджения анионов при электролизе водных растворов, следует помнить, что галогенид-ионы и другие, не содержащие кислорода ионы (кроме ацетат-иона) в водном растворе разряжаются и вместо кислородсодержащих анионов в процессе электролиза участвуют молекулы воды или гидроксид-ионы в щелочных растворах:



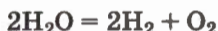
Если раствор содержит хлорид-ионы ($E = 1,36$ В), бромид-ионы ($E = 1,09$ В) и иодид-ионы ($E = 0,54$ В), то сначала будут разряжаться анионы с самым низким (наиболее отрицательным) потенциалом и далее с более высоким: иод, бром и хлор. Фторид-ионы в водном растворе вообще разряжаться не могут ($E = 2,87$ В).

Обсудим несколько примеров.

При электролизе серной кислоты (графитовые электроды) происходят следующие процессы:



Суммарное уравнение:

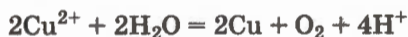


показывает, что при электролизе раствора серной кислоты за счет разложения воды выделяются водород и кислород.

При электролизе сульфата меди мы видим, что:

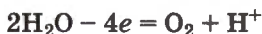


Суммарное уравнение:



В результате электролиза сульфата меди образуются медь, кислород и серная кислота.

Электролиз раствора хлорида натрия зависит от его концентрации. Электролиз разбавленного раствора хлорида натрия проходит без разряджения хлорид-ионов, а разлагается вода с выделением кислорода и накоплением ионов водорода (соляная кислота):



По мере повышения концентрации соли на аноде вместе с кислородом начинается выделение хлора, и в концентрированных растворах образуется хлор с примесью кислорода:



Суммарное уравнение:

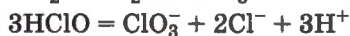


Таким образом, в этом случае продуктами электролиза являются водород, хлор и гидроксид натрия.

При электролизе раствора хлорида натрия при выделении хлора на основной процесс образования хлора накладываются реакции взаимодействия хлора с водой и последующих превращений образующихся веществ. Гидролиз хлора проходит с образованием слабой хлорноватистой кислоты хлорид-ионов (сильная соляная кислота):



При повышении температуры гидролиз хлора проходит с образованием хлорат-иона:



Если электролиз разбавленного раствора хлорида натрия проводится в химическом стакане или другом подобном сосуде, то растворы ионов водорода (кислота) и гидроксид-ионов (щелочь) смешиваются и электролиз сводится к образованию водорода и кислорода. Если же анодное и катодное пространства разделить перегородкой (мембраной), пропускающей ионы—переносчики электрического тока, но препятствующей смешению приэлектродных растворов, то можно в качестве продуктов электролиза получить растворы кислоты и щелочи.

С законами электролиза вы знакомы по курсу физики. Напомним некоторые наиболее важные положения.

Если через раствор, содержащий ионы серебра Ag^+ , пропустить постоянный ток силой 1 А в течение 1 с, на катоде выделится 0,001118 г металлического серебра. Количество электричества, выделяющее это количество серебра, называется *кулоном*, т. е. $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot 1 \text{ с}$. Чтобы из раствора выделить 1 моль серебра, следует пропустить через раствор однозарядных ионов Ag^+ число Авогадро электронов, или 1 моль их. Чтобы из раствора выделить 107,868 г серебра (1 моль), через раствор следует пропустить $107,868 / 0,001118 = 96485 \text{ Кл}$ электричества. Это число называют *постоянной Фарадея F* или *числом Фарадея*, а иногда просто *Фарадеем*. Постоянная Фарадея F — одна из фундаментальных физических постоянных. Число Фарадея равно произведению заряда электрона e на число Авогадро N_A :

$$1F = \frac{1,602 \cdot 10^{-19}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 96485 \text{ Кл/моль}$$

Так как 96485 Кл электричества выделяют при электролизе массу металла, равную его атомной массе, если ионы металла однозарядны, то серебра выделится 107,868 г. Если же через раствор сульфата меди пропустить 96485 Кл электричества, то выделится не 63,546 г меди, а в два раза меньшее количество, 31,773 г, так как ионы меди двухзарядны. Если пропустить 1 F электричества через раствор трехзарядных катионов, то будет получено количество металла, в три раза меньшее его атомной массы.

Если вам придется заниматься электролизом, запомните два выражения: $1 F = 96485 \text{ Кл/моль}$ и $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot 1 \text{ с}$. Они помогут вам вычислить количество электричества, необходимое для осаждения заданного количества металлами время пропускания тока известной силы:

$$1 F = 96485 \text{ Кл/моль} = 96485 \text{ А} \cdot \text{с/моль} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$$

Масса выделившегося металла m (г), сила тока I (А), время t (с), атомная масса металла A и заряд его ионов n связаны соотношением:

$$m = \frac{AIt}{nF} = \frac{AIt}{96485 \cdot n}$$

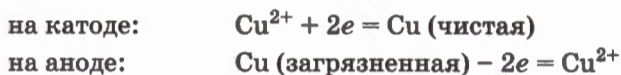
Законы Фарадея могут на практике не соблюдаться из-за того, что происходят побочные явления (наряду с металлом выделяется водород и т. п.).

При образовании газообразных продуктов, особенно кислорода, в большинстве случаев потенциалы разложения не соответствуют электродным потенциалам из-за высоких значений *перенапряжения*. Перенапряжением называют разность между реальным напряжением разложения и теоретически рассчитанным из электродных потенциалов ЭДС соответствующей реакции. Перенапряжения при выделении галогенов незначительны. Перенапряжение зависит от материала электрода, его формы, состояния поверхности, плотности тока, температуры раствора, интенсивности перемешивания раствора и других факторов.

Роль перенапряжения двойственна. С одной стороны, перенапряжение приводит к повышенному расходу электроэнергии, но, с другой стороны, благодаря перенапряжению удастся осаждать из водных растворов многие металлы, которые по значениям их стандартных электродных потенциалов осаждаться не должны. Это — Fe, Pb, Sn, Ni, Co, Zn, Cr. Именно благодаря перенапряжению, а также влиянию концентрации раствора на электродный потенциал возможны электролитическое хромирование и никелирование железных изделий, а на ртутном электроде удастся даже получить из водного раствора натрий.

Все предыдущие рассуждения и примеры касались электролиза с инертными, нерастворимыми анодами. Если металл отдает электроны легче, чем молекулы воды или ионы OH^- или Cl^- , то тогда анод из этого металла растворяется. Например, на медном аноде хлор или кислород не выделяется, а происходит *растворение анода* — переход в раствор меди в виде ионов Cu^{2+} . Одновременно на катоде те же ионы разряжаются и осаждается металлическая медь. Таким образом, электролиз с растворимым анодом сводится к переносу меди с анода на катод.

Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов (электрорафинирование). При электрорафинировании меди в электролизер в качестве анода помещают пластины из загрязненной меди. Катодом при этом служит пластина из ранее электролитически очищенной меди:



Если медь содержит примеси серебра или золота, то они в раствор не переходят, а оседают на дне электролизера. Загрязнения из менее благородных металлов типа Pb, Fe, Zn переходят в раствор, но на катоде не осаждаются и не загрязняют осаждающуюся на нем медь.

Электролиз с растворимым анодом используется в гальванотехнике для покрытия одних металлов тонким слоем других. Технологически это очень удобно, так как концентрации ионов (солей) в электролизном растворе не изменяются.

Различают два вида гальванических технологий: гальванопластику и гальваностегию.

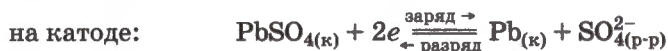
Гальванопластика — получение точных металлических копий методом электролитического осаждения на металлическом и неметаллическом оригинале.

Гальваностегия — нанесение металлических покрытий на поверхность металлических изделий электролитическим осаждением.

Если осаждать металл из его соли, часто покрытие получается различной толщины с выступающими кристаллами. Чтобы этого избежать, в электролит добавляют фенол, крезол, желатину, клей.

Процессы электролиза протекают и в *аккумуляторах* — химических источниках постоянного тока многократного использования, накапливающих электрическую энергию при своем заряде и отдающих ее при разряде. По принципу работы аккумуляторы не отличаются от гальванических элементов.

Наибольшее распространение имеет свинцовый автомобильный аккумулятор, состоящий из свинцового катода и анода из свинца, покрытого слоем диоксида свинца PbO_2 . Оба электрода погружены в общий раствор серной кислоты. Схематически электродные реакции могут быть представлены уравнениями:



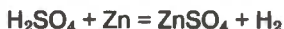
Суммарная реакция:



В разряженном состоянии аккумуляторный раствор содержит 12—24% (масс) серной кислоты, а в заряженном — 28—40%. Степень заряженности можно контролировать по плотности раствора, которая отвечает плотности раствора серной кислоты и растворенного сульфата свинца. При температуре 20 °C рекомендуется поддерживать плотность в заряженном состоянии $\rho = 1,27$ г/мл. При плотности $\rho < 1,19$ г/мл аккумулятор считается разряженным на 50%, и при $\rho = 1,11$ г/мл — разряженным полностью.



1. Если металл опускать в раствор его соли, то на поверхности металла возникает или отрицательный, или положительный заряд. Каковы причины возникновения заряда и каковы условия образования того или иного знака заряда? При каких условиях заряд отсутствует? Каким способом можно регулировать величину заряда и изменять его знак? Почему в раствор переходят ионы металла, а не электроны?
2. Укажите окислитель и восстановитель в следующих реакциях, записанных полными молекулярными уравнениями:



Запишите те же уравнения сокращенным молекулярно-ионным способом.

3. Что произойдет, если электролитический мостик в гальваническом элементе заменить на металлическую проволоку?
4. Укажите, будет ли свинец растворяться в 1М растворе соляной кислоты, если



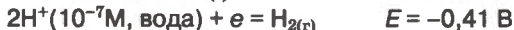
Уравнение реакции должно быть написано, а ЭДС вычислена.

5. Будет ли золото растворяться в 1М растворе соляной кислоты, если

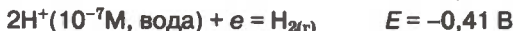


Уравнение реакции должно быть написано, а ЭДС вычислена.

6. Будет ли олово растворяться в 1М растворе соляной кислоты или в воде, если

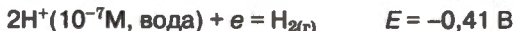


7. Каковы процессы (в простейшем случае) в гальваническом железо-цинковом электроде? Электродные потенциалы:



Зачем дан электродный потенциал водорода в воде? Как предотвращается коррозия железа, покрытого цинком?

8. Каковы процессы (в простейшем случае) в гальваническом железо-оловянном электроде? Электродные потенциалы:



Зачем приведен электродный потенциал водорода в воде? Как предотвращается коррозия железа, покрытого оловом?

9. Выберите любые два уравнения электродной реакции и определите, какая из реакций будет проходить, если оба металла поместить в раствор с концентрацией их ионов по 1 моль/л:

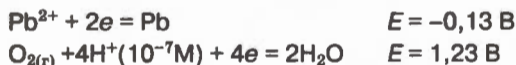
Электродная реакция	$E, \text{В}$	Электродная реакция	$E, \text{В}$
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,66	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,13
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,76	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,34
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,74	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,80
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,44	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,20
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,14	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,50

10. Можно ли металлическим железом перевести Fe^{3+} в Fe^{2+} , если



11. Историки считают, что одной из причин гибели Римской империи было использование древними римлянами свинцовых труб для водопровода и свинцовой посуды. Отравление свинцом происходит не сразу, а медленно, по мере накопления свинца в организме. Свинцовое отравление римлян подтверждается результатами анализа их останков.

Обсудите возможность растворения свинца в воде, если электродные потенциалы свинца и воды равны соответственно:



Растворимость свинца сильно возрастает при высоком содержании углекислого газа в воде из-за образования растворимого в воде гидрокарбоната свинца $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$.

12. Какой металл выделится в первую очередь при электролизе раствора нитратов меди и серебра? Электродные потенциалы:



13. Через раствор нитрата серебра пропущен ток силой 1 А в течение 1 с. Сколько серебра выделилось?
14. Через раствор сульфата меди пропущен ток силой 0,5 А в течение 1 мин. Сколько меди выделилось?
15. Как долго следует пропускать ток силой 1 А через раствор сульфата меди, чтобы осадить 1 г меди?
16. Через 1 л 0,5М раствора сульфата меди при 25 °С и атмосферном давлении 100000 Па пропущен постоянный ток силой 2 А в течение 1 ч. Сколько меди выделилось?

§ 37. РЕАКЦИИ И РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

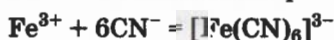
Химические соединения образуются взаимодействием не только атомов, но и молекул и их ионов. Взаимодействие частиц может быть обусловлено слабыми силами Ван-дер-Ваальса, водородными связями и донорно-акцепторным способом.

Химические связи, образованные между атомами, имеющими по одному неспаренному электрону, которые объединяются в пару электронов, принадлежащих обоим атомам, — это связи, образованные по ковалентному способу. Донорно-акцепторный способ образования связи проявляется тогда, когда атом одной частицы имеет незаполненную орбиталь, а атом другой частицы, наоборот, орбиталь с парой электронов, которые могут считаться не участвующими в образовании химической связи. Этот атом отдает в образование связи пару электронов, которая становится общей для обоих атомов. Связи, образованные двумя способами, неотличимы по своим свойствам друг от друга. Атом, отдающий пару электронов, называется донором, а атом, предоставляющий свободную орбиталь, — акцептором.

В большинстве случаев по донорно-акцепторному способу образованы так называемые комплексные (координационные) соединения.

Если сливать растворы хлорида железа FeCl_3 и цианида калия KCN различных концентраций и определять анализом в полученных растворах ионы железа Fe^{3+} и цианид-ионы CN^- , то обнаружится удивительное явление: при некотором соотношении ионов Fe^{3+} и CN^- в сливаемых растворах эти ионы обнаружить не удается. Так, при сливании равных объемов точно 0,01М раствора FeCl_3 и 0,06М раствора KCN образуется раствор, в котором ионы Fe^{3+} и CN^- не обнаруживаются. Тот же эффект получается при сливании одного объема 0,01М раствора FeCl_3 и шести объемов 0,01М раствора KCN . Попробуйте объяснить причину такого поведения веществ в полученных растворах.

Конечно, ионы не исчезают, они просто взаимодействуют друг с другом с образованием настолько прочных соединений, что они не открываются качественными реакциями. Так, тиоцианат (роданид) аммония NH_4NCS , реактив на ионы Fe^{3+} , не показывает их присутствия в растворе. По-видимому, в растворе протекает реакция, стехиометрический коэффициент которой находится из концентрационных соотношений сливаемых растворов:



После испарения воды из раствора выпадают кристаллы двух различных веществ — бесцветные и красные. Бесцветные кристаллы растворимы в воде и малорастворимы в спирте. Красные кристаллы растворимы в воде, нерастворимы в спирте и растворимы в ацетоне.

Качественный химический анализ раствора бесцветных кристаллов в воде показывает, что этот раствор содержит ионы калия (обнаруживаются по фиолетовой окраске пламени горелки) и хлорид-ионы (при действии раствора нитрата серебра осаждается белый хлорид серебра AgCl). Изучение электрической проводимости раствора показывает, что одна «молекула» вещества при растворении в воде распадается на два иона. Таким образом, это позволяет утверждать, что бесцветные кристаллы представляют собой хлорид калия KCl .

В растворе красных кристаллов ионы калия также обнаруживаются, но ионы железа не обнаруживаются.

Количественный элементный анализ кристаллов красного цвета показывает, что вещество содержит 35,63% (масс.) K, 16,96% Fe, 21,89% C и 15,52% N. Соотношение чисел атомов в этом соединении составляет:

$$\begin{aligned} \text{K} : \text{Fe} : \text{C} : \text{N} &= \frac{35,63}{39,10} : \frac{16,96}{55,85} : \frac{21,89}{12,01} : \frac{25,52}{14,01} = \\ &= \frac{0,911}{0,304} : \frac{0,304}{0,304} : \frac{1,822}{0,304} : \frac{1,822}{0,304} = 3 : 1 : 6 : 6 \end{aligned}$$

Следовательно, простейшая формула вещества — $\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$.

Изучение электрической проводимости раствора этого вещества показывает, что одна «молекула» вещества распадается на четыре иона. На основании этих данных можно предположить, что в растворе наряду с ионами калия содержатся ионы $\text{FeC}_6\text{N}_6^{3-}$. Известно, что цианид-ион CN^- очень прочный ион, и есть все основания предположить, что при взаимодействии с ионами железа он сохраняет свое строение и состав. Следовательно, ион состава $\text{FeC}_6\text{N}_6^{3-}$ может быть представлен формулой $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, а состав красных кристаллов может быть выражен формулой $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Это соединение называется гексацианоферратом (III) калия.

Точно так же, если слить растворы сульфата меди и аммиака и затем выпарить из раствора воду, можно выделить кристаллы состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, называемого сульфатом тетрааммин меди. При растворении в воде этих кристаллов обнаруживаются сульфат-ионы (при действии раствора гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ образуется белый осадок сульфата бария BaSO_4), но не ионы меди и аммиак.

Приведенные примеры иллюстрируют реакции образования *комплексных соединений*. В частности, рассмотренные соединения $K_3[Fe(CN)_6]$ и $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ относятся к *комплексным солям*. В состав комплексных солей входят *комплексные ионы* $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Могут быть получены комплексные кислоты и основания. Так, при действии на $K_3[Fe(CN)_6]$ концентрированной хлороводородной кислоты получается комплексная кислота $H_3[Fe(CN)_6]$. При действии на $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ щелочи образуется комплексное основание $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Известны также многочисленные комплексные неэлектролиты.

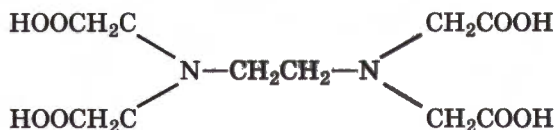
В состав комплексного иона или молекулы комплексного соединения обязательно входит центральный ион или атом, вокруг которого располагаются, *координируются*, другие частицы (ионы, атомы, молекулы). Центральная частица называется *комплексообразователем*. Частицы, располагающиеся вокруг комплексообразователя, называются *лигандами* (раньше их называли аддендами). Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу комплексного соединения. Число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется *координационным числом*. Наиболее часто встречаются комплексообразователи с координационными числами 6 и 4, менее часто — с числами 2 и 8 и еще реже — с другими.

Во многих случаях координационное число измеряется общим числом связей между лигандами и комплексообразователем. Это вызвано тем, что некоторые лиганды могут вести себя как частицы, занимающие два места во внутренней сфере. Если один лиганд соединен с комплексообразователем одной связью, то координационное число совпадает с числом лигандов, и такие лиганды называются *монодентантными*. Координационные числа центральных ионов в $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ равны 6 и 4, а лиганды CN^- и NH_3 — монодентантные.

Лиганд, образующий с комплексообразователем две связи, называется *бидентантным*.

Например, оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$ бидентантный и образует с Cu^{2+} соединение $K_2[Cu(C_2O_4)_2]$. Заряд иона-лиганда не определяет его дентантность. Так, в соединении $K_2[Ce(NO_3)_6]$ координационное число церия равно 12, поскольку каждый ион NO_3^- соединен с ионом церия через два атома кислорода.

К числу *полидентантных* лигандов относится *этилендиаминтетрауксусная кислота* (ЭДГА):



Динатриевая соль ЭДТА называется *трилоном* и *комплексоном*, хотя к комплексонам относится большая группа соединений, которые образуют циклические структуры с комплексообразователем. Подобного типа комплексы называют *хелатными* (клешневидными). Динатриевая соль ЭДГА используется в аналитической химии для определения многих элементов металлического характера, для их удаления при очистке веществ, для устранения жесткости воды. ЭДТА получают из этилендиамина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и монохлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH .

При написании формул комплексных соединений комплексообразователь с лигандами, т. е. *внутреннюю сферу*, заключают в квадратные скобки. Этим подчеркивается, что в растворе комплексный ион почти не диссоциирует на составляющие его частицы. Ионы, нейтрализующие суммарный заряд ионов внутренней сферы и располагающиеся более отдаленно от комплексообразователя, образуют *внешнюю сферу*. На рисунке 97 показана схема строения комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

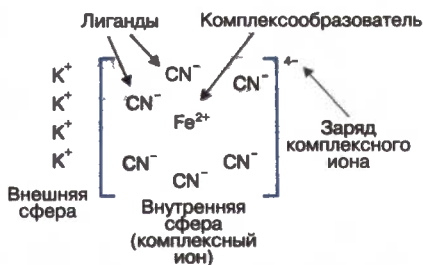


Рис. 97. Схема строения комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Задание. Составьте схему строения комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Известно много комплексных соединений без внешней сферы, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Нейтральные комплексные частицы не имеют внешней сферы.

Если во внутреннюю сферу входят ионы, то заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Если лигандами являются только нейтральные молекулы, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя. Помня это, вы всегда можете проверить правильность составленной формулы.

Задание. Теперь проверьте еще раз, правильно ли вы составили схему строения комплексного соединения $K_4[Fe(CN)_6]$, и составьте схему строения $K_3[Fe(CN)_6]$. Каков заряд иона железа в этом соединении?

Формулу комплексного соединения, в которой указана внутренняя сфера и координационное число комплексообразователя, называют *координационной формулой*.

Для чтения даже самой простой научной химической литературы вам понадобится знакомство с правилами составления названий комплексных соединений и написания формулы по названию.

Сразу же обращаем внимание, что формула комплексного соединения читается в обратной последовательности ее написания.

В формуле комплексной частицы лиганды располагают в зависимости от их заряда в следующей последовательности: положительные, нейтральные и отрицательные.

Лиганды называют в соответствии со следующими правилами.

Название отрицательно заряженного лиганда, представляющего собой анион кислоты, составляется из полного названия (или корня названия) аниона и окончания из буквы «о», например: I^- — иодо, Cl^- — хлоро, O_2^- — оксо, O_2^{2-} — пероксо, CO_3^{2-} — карбонато, $C_2O_4^{2-}$ — оксалато, $S_2O_3^{2-}$ — тиосульфато, CH_3COO^- — ацетато. Некоторые лиганды имеют особые названия, например OH^- — гидроксо, CN^- — циано, NCS^- — тиоцианато, NO^- — нитрозо, NO_2^- — нитро (связь через атом O).

Нейтральные лиганды (молекулы) называют без специальных приставок и окончаний, например C_2H_4 — этилен, N_2H_4 — гидразин, N_2 — диазот, C_5H_5N — пиридин. Специальные названия используются только для небольшого числа лигандов, например H_2O — аква, NH_3 — аммин, CO — карбонил, NO — нитрозил.

С положительно заряженными лигандами вы едва ли встретитесь. Их названия имеют окончание *-ий*, например NO^+ — нитрозилий. Катион H^+ называют гидро.

В названиях комплексных частиц число одинаковых лигандов указывают приставками, греческими числительными: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса-* и т. д., которые записывают слитно с названием лиганда.

Перед сложными лигандами, имеющими в названии числительное, число лигандов обозначают приставками: *бис-*, *трис-*, *тетраксис-*, *пентаксис-*, *гексаксис-* и т. д. Иногда название

сложного лиганда заключают в скобки, например $[\text{Cu en}_2]\text{Cl}_2$ — хлорид бис (этилендиамин) меди(II).

Часто многие органические лиганды обозначают буквенными сокращениями их названий, например: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — *ox* (оксалато), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ — *py* (пиридин), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — *ur* (карбамид, мочеви́на), *thio* (тиомочеви́на), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ — *en* (этилендиамин), *edta* (этилендиаминтетрауксусная кислота).

Название комплексообразователя составляется по следующим правилам. Если комплексообразователь входит в состав комплексного аниона, то к корню русского или латинского названия элемента добавляют суффикс *-ат* и после него в круглых скобках указывают римской цифрой заряд (валентность) комплексообразователя. Например:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(II) калия

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(III) калия

При чтении различной литературы вам может пригодиться знание устаревших названий этих солей:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — *желтая кровяная соль*, ферроцианид калия, гексацианоферрат калия, железистосинеродистый калий.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — *красная кровяная соль*, феррицианид калия, гексацианоферрат калия, железосинеродистый калий.

Кровяными солями эти вещества были названы так потому, что раньше их получали, прокаливая на скотобойнях остатки животных (рога, кожу, мясные обрезки) с золой (поташом) и железными стружками в отсутствие кислорода. В результате этого процесса получается желтая кровяная соль. Из полученной спекшейся массы соль растворяли в воде и затем выделяли кристаллизацией (выпариванием) воды. Красную кровяную соль получали из желтой окислением хлором. Обе соли используются в красильном деле и в различных синтезах. Красная кровяная соль при действии солнечного света переходит в желтую кровяную соль.

Желтая кровяная соль гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ служит реактивом на ионы железа Fe^{3+} , так как эти ионы образуют с ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ малорастворимую в воде комплексную соль гексацианоферрат(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ синей окраски, называемую *берлинской лазурью* (раствор имеет ту же окраску). Берлинская лазурь используется как краска в живописи, при производстве синих чернил, как бельевая синька (может быть и другого состава).

Красная кровяная соль гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ служит реактивом на ионы железа Fe^{2+} , так как эти ионы образуют с ионами $[Fe(CN)_6]^{3+}$ малорастворимую в воде комплексную соль гексацианоферрат(III) железа(II) $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ синей окраски, называемую *турнбулевой синью* (раствор имеет зеленовато-бурую окраску). Турнбулева синь используется как синяя краска. Берлинская лазурь и турнбулева синь имеют одинаковый состав.

Комплексный катион называется одним словом, которое начинается с названия отрицательно заряженного лиганда с прибавлением буквы «о», затем следуют названия нейтральных молекул и атома-комплексобразователя с указанием римской цифрой в круглых скобках его заряда (для элементов с переменной валентностью), например $K_3[Co(NO_2)_6]$ — гексанитрокобальтат(III) калия.

Если комплексобразователь входит в состав комплексного катиона, или нейтральной комплексной частицы, или частицы без внешней сферы, то комплексобразователь имеет обычное название химического элемента с указанием его заряда. Например:

$[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ — катион гидроксопентаакваалюминия

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ — гидроксид тетраамминмеди(II)

$[Ni(CO)_4]$ — тетракарбонилникель(0)

Если соединение построено из комплексного иона и одного или нескольких ионов внешней сферы, т. е. является комплексной солью, то первым в именительном падеже называется анион, а затем в родительном падеже — катион. При названии комплексного иона сначала указываются лиганды, затем — комплексобразователь. Лиганды в комплексном ионе перечисляются в следующем порядке: 1) гидроксид-ион, если он имеется, простые анионы и затем в алфавитном порядке органические анионы; 2) нейтральные молекулы воды, аммиака и др. Нейтральные лиганды называются именами соответствующих молекул, кроме воды и аммиака. Для их обозначения в качестве лиганда применяют термины «аква» и «аммин». К анионным лигандам прибавляют окончание «о» (хлоро, сульфато).

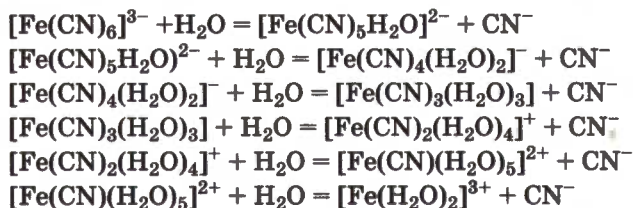
Комплексобразователи — атомы или ионы, имеющие вакантные (пустые) орбитали. Способность к комплексообразованию возрастает с увеличением заряда иона и уменьшением его размера. Наиболее часто встречающиеся комплексобразователи находятся среди *d*-элементов побочных подгрупп I, II, VII, VIII групп периодической таблицы.

Растворяясь в воде, комплексные соли диссоциируют как сильные электролиты на комплексный ион (внутренняя сфера) и ионы внешней сферы:



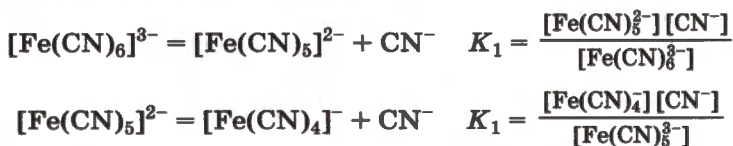
В водных растворах комплексные соли ведут себя как обычные соли, и для их растворов характерны все свойства, присущие растворам электролитов — понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление, электропроводимость и др. По результатам изучения свойств водных растворов комплексных солей можно установить состав внешней сферы соединения.

Комплексный ион подвергается, как принято говорить, диссоциации, но эта диссоциация по типу слабого электролита отличается тем, что координационное число комплексообразователя сохраняется постоянным за счет замены имеющегося лиганда молекулой воды:



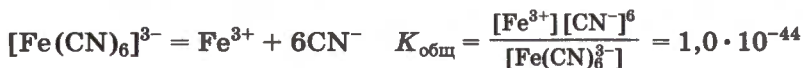
Вы видите, что при диссоциации комплексного иона происходит изменение заряда комплексного иона, на одной из ступеней образуется нейтральная молекула и конечным результатом диссоциации является образование иона $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Таким образом, диссоциация комплексного иона — это замещение лиганда на молекулу растворителя (воды).

Прочность образующегося на каждой ступени комплексного иона характеризуется *константой нестойкости* иона. Для записи этой константы принято уравнения диссоциации составлять обычным способом, без молекул воды:



И так далее: $K_3, K_4, K_5, K_6...$ В константах нестойкости квадратными скобками обозначены равновесные концентрации ионов.

Если данные по ступенчатым константам нестойкости отсутствуют, пользуются общей константой нестойкости комплексного иона:



Общая константа нестойкости равна произведению ступенчатых констант нестойкости.

В аналитической химии вместо констант нестойкости в последнее время пользуются *константами устойчивости* комплексного иона:



Константа устойчивости относится к процессу образования комплексного иона и равна обратной величине константы нестойкости:

$$K_{\text{нест}} = \frac{1}{K_{\text{уст}}}$$

Зная концентрацию комплексной соли в растворе и константу нестойкости комплексного иона, можно рассчитать состав раствора. Предположим, что имеется 0,01M раствор гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Соль диссоциирует как сильный электролит:



поэтому концентрация ионов калия в растворе будет равна $3 \cdot 0,01 = 0,03$ моль/л и концентрация комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ равна 0,01 моль/л. В справочной литературе имеется общая константа нестойкости комплексного иона:



Если при диссоциации комплексного иона образовалось x моль ионов Fe^{3+} , то ионов CN^- должно образоваться $6x$ моль/л. Подставляем эти значения в выражение константы нестойкости и учитываем, что из-за крайне слабой диссоциации концентрация комплексного иона равна концентрации соли:

$$\frac{x \cdot (6x)^6}{0,01} = 1,0 \cdot 10^{-44} \quad \text{или} \quad 46656 \cdot x^7 = 1,0 \cdot 10^{-44}$$

$$x^7 = \frac{1,0 \cdot 10^{-44}}{46656} = 2,14 \cdot 10^{-49}, \text{ следовательно } x = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Таким образом, концентрация ионов железа Fe^{3+} в растворе равна $1,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и концентрация-цианид ионов CN^- равна $6,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Такой расчет дает приближенные результаты. Более точные результаты получаются при использовании ступенчатых констант нестойкости.

Равновесия диссоциации комплексных ионов подчиняются всем правилам смещения ионных равновесий.

Комплексные соединения с малоустойчивой внутренней сферой называют *двойными солями* и обозначают перечислением формул простых солей, разделяя их точкой. Например, соль $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ из-за высокого значения константы нестойкости комплексного иона $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ часто представляют формулой $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$. Такая формула не означает смеси двух солей!

Наиболее часто вам придется встречаться с *квасцами*, двойными солями сульфатов калия, натрия, алюминия, железа, хрома и аммония:

квасцы алюмоаммониевые	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
квасцы алюмокалиевые	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
квасцы железоаммониевые	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
квасцы алюмонатриевые	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
квасцы хромокалиевые	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

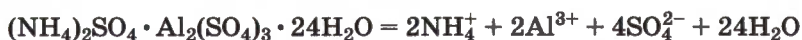
Формула квасцов может быть выражена другим способом, например алюмокалиевые квасцы:



Алюмокалиевые квасцы часто называют просто квасцами. Их готовят из прокаленных боксита или каолина (Al_2O_3) обработкой серной кислотой. Получающийся сульфат алюминия растворяют в воде, добавляют сульфат калия (или карбонат калия, поташ). Выделившиеся квасцы перекристаллизуют из горячего раствора. При нагревании до температуры 120°C квасцы теряют кристаллизационную воду и превращаются в белую рыхлую массу (жженные квасцы). Применяются как протрава при обработке и крашении ситцевых тканей, для дубления кож и в медицине.

К двойным солям относятся также $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — *соль Мора*, удобный источник получения ионов Fe^{2+} в растворе, и *шени́ты*, с сульфатами двухвалентных железа, меди, цинка, один из которых, железокалиевый, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, напоминает соль Мора.

Двойные соли в растворе диссоциируют как сильные электролиты на составляющие их ионы:



Образование комплексных соединений хорошо объясняется теорией валентных связей. Связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется парой электронов, которая поставляется лигандом (донор), при этом электронная плотность лиганда перемещается к незаполненным орбиталям комплексообразователя (акцептор). В результате происходит как бы перекрывание незаполненных (пустых) орбиталей комплексообразователя заполненными орбиталями лиганда.

Большинство лигандов поставляет одну электронную пару, и координационное число комплексообразователя зависит от числа его незаполненных электронных орбиталей.

Рассмотрим примеры образования комплексных ионов железа Fe^{2+} . На рисунке 98, а изображено распределение электронов в невозбужденном атоме железа. $3s$ - и $3p$ -подуровни полностью заполнены парами электронов, и они не принимают участия в образовании химической связи. Для удобства обсуждения удалим их из схемы и оставим $4s$ - и $3d$ -подуровни (рис. 98, б).

Запишем распределение электронов по $4s$ - и $3d$ -подуровням в одну строчку вместе с незаполненными $4p$ - и $4d$ -подуровнями (рис. 98, в). При образовании иона Fe^{2+} отрываются два электрона с $4s$ -подуровня, и образуется электронная конфигурация, изображенная на рисунке 98, г.

Дальнейшее рассмотрение электронного строения комплексного иона зависит от типа лигандов, влияющих на электронное строение комплексообразователя и его магнитные свойства. Различают лиганды, создающие слабое и сильное электрическое поле.

Слабое поле создают такие лиганды, как вода или фторид-ионы. В водном растворе ионы Fe^{2+} представляют собой комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Заметим, что координационное число 6 наиболее предпочтительно из пространственных соображений — шесть лигандов располагаются на равных расстояниях от комплексообразователя, образуя *октаэдр* (рис. 99), который отличается наибольшей плотностью упаковки частиц и наименьшим энергетическим содержанием (в расчете на одну окружающую центральный атом частицу).

Октаэдр — правильный многогранник, имеющий восемь треугольных граней и шесть вершин, в каждой из которых сходятся

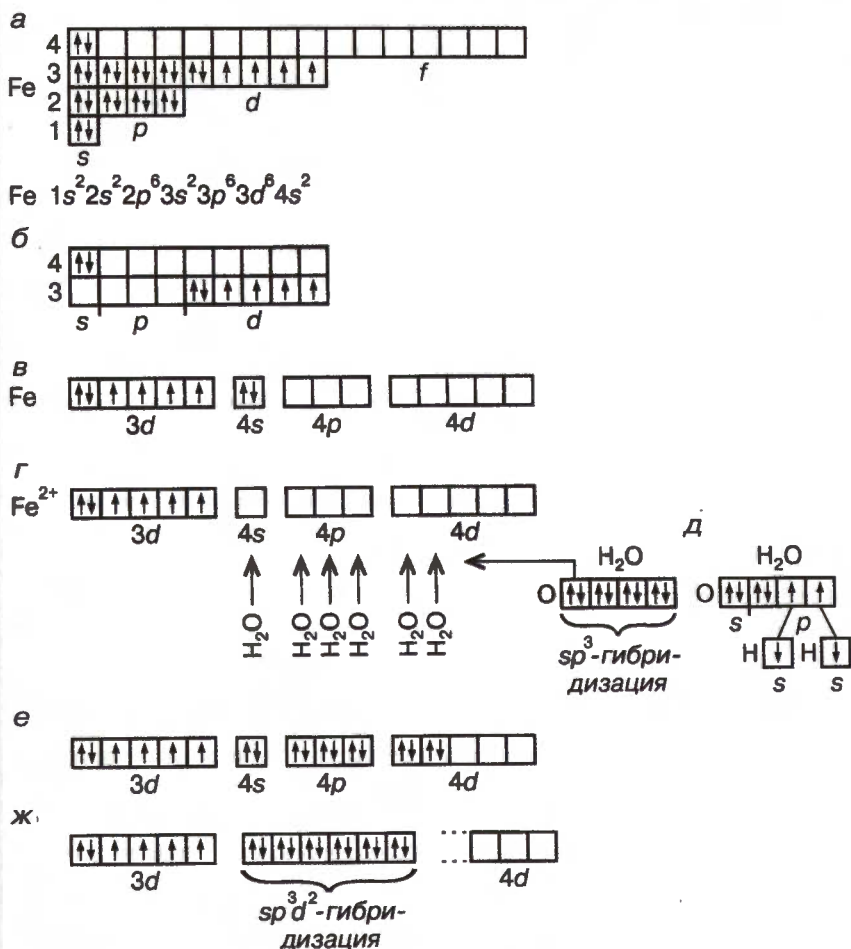


Рис. 98. Схема образования комплексного иона железа $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ по методу валентных связей: а, б, в — распределение электронов в атоме Fe; г — распределение электронов в ионе Fe^{2+} ; д — электронное строение молекулы H_2O ; е, ж — электронное строение Fe^{2+} в комплексном ионе

четыре ребра из двенадцати ребер. Все ребра имеют одинаковую длину. Это — две сложенные основаниями правильные четырехугольные пирамиды.

Вспомните про тетраэдр — правильный многогранник, имеющий четыре треугольные грани и вершины, в каждой из которых сходится три ребра из шести ребер. Все ребра имеют одинаковую длину. Это — правильная треугольная пирамида.

Шесть молекул воды, в которых электронные орбитали кислорода находятся в sp^3 -гибридном состоянии (рис. 98, д), отдают иону железа шесть электронных пар и заполняют одну $4s$ -, три $4p$ - и две $4d$ -орбитали (рис. 98, е). В образовавшемся ионе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ все шесть молекул воды энергетически равноценны, что свидетельствует о sp^3d^2 -гибридизации (рис. 98, ж).

Вы не забыли, что при написании формулы гибридизации в верхнем индексе указывается не число электронов, как в формулах электронных конфигураций, а число гибридных электронных орбиталей и перечисление гибридных подуровней дается от нижнего электронного энергетического уровня или подуровня к более высоколежащим?

Несмотря на то что у иона железа остаются незаполненными три $4d$ -орбитали, он не присоединяет еще трех молекул воды и не проявляет координационное число 9, настолько сильны пространственные и энергетические преимущества октаэдра перед другими геометрическими фигурами.

В образовавшемся ионе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеется три неспаренных электрона, и этот ион обладает парамагнитными свойствами. Подобными свойствами обладает также и ион $[\text{FeF}_6]^{4-}$.

При образовании гексаакважелезо(II)-иона и гексафторожелезо(II)-иона участвуют внешние орбитали четвертого уровня железа $4s$ -, $4p$ - и $4d$ -подуровня и не участвуют внутренние орбитали $3d$ -подуровня с неспаренными электронами. Поэтому такого типа комплексы называют *внешнеорбитальными*. Лиганды типа H_2O или F^- — это слабые лиганды. Под действием слабых лигандов одиночные электроны нижележащего уровня не спариваются, и ион железа находится в *высокоспиновом состоянии*.

Магнитные измерения показывают, что ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{FeF}_6]^{4-}$ парамагнитны и их магнитный момент определяется числом неспаренных электронов (четыре $3d$ -электрона).

Лиганд CN^- образует с ионом Fe^{2+} комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Несмотря на то же координационное число и ту же октаэдрическую структуру, что и у иона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, магнитные свойства этого иона иные. Лиганд CN^- — сильный лиганд. Этот лиганд стремится войти в донорно-акцепторное взаимодействие с внутренними орбиталями комплексообразователя и благодаря своему сильному полю вытесняет одиночные электроны на соседние орбитали, что приводит к образованию электронных пар (рис. 100, а, б).

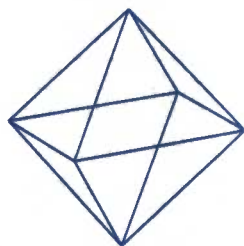


Рис. 99. Октаэдр

Вытеснив из орбиталей $3d$ -подуровня иона Fe^{2+} максимально возможное число неспаренных электронов и образовав из них электронные пары, сильные лиганды поставляют на освободившиеся орбитали $3d$ -подуровня, а также на свободные орбитали $4s$ - и $4p$ -подуровней иона Fe^{2+} свои пары электронов. У иона Fe^{2+} две освободившиеся $3d$ -орбитали, одна $4s$ - и три $4p$ -орбитали способны принять шесть пар электронов от доноров — лигандов CN^- . Все образовавшиеся шесть связей равноценны, что указывает на d^2sp^3 -гибридизацию (рис. 100, в). Структура комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — октаэдрическая. Этот ион диамагнитен.

Комплексы, в которых комплексообразователь отдает для связи внутренние орбитали, называются *внутриорбитальными*. В них центральный ион имеет минимальное (или вообще не имеет) число неспаренных электронов и находится в *низкоспиновом состоянии*.

Совершенно аналогичен подход к рассмотрению химической связи в комплексных ионах (рис. 101). Ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ парамаг-

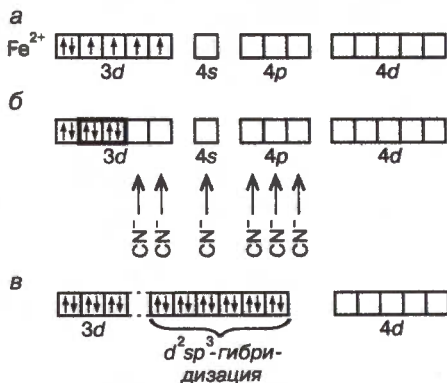


Рис. 100. Схема образования комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: а — распределение электронов в ионе Fe^{2+} ; б — донорно-акцепторное взаимодействие комплексообразователя с лигандами; в — распределение электронов в комплексном ионе

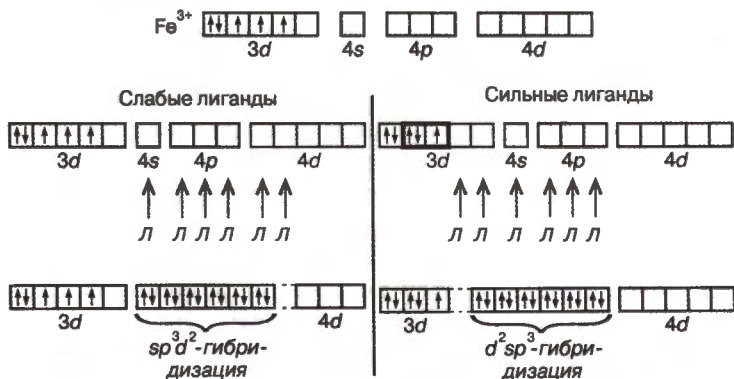


Рис. 101. Распределение электронов иона Fe^{3+} в окружении слабых и сильных лигандов

нитен (три неспаренных электрона), однако ион $[\text{F}(\text{CN})_6]^{3-}$, имея один неспаренный электрон, слабопарамагнитен.

Среди комплексных соединений известно много соединений одного состава, различающихся свойствами и, следовательно, строением. Подобные соединения являются изомерами. Часто по числу веществ одного состава, но с различными свойствами можно предсказать строение комплексного соединения.

Так, соединению $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ соответствуют два изомера, которые различаются окраской и растворимостью. В то же время их растворы одинаково плохо проводят электрический ток, и хлорид-ионы осаждаются в виде хлорида серебра одинаково медленно. Если бы этот комплекс имел тетраэдрическую конфигурацию, то вследствие равноценности всех четырех вершин тетраэдра соединение не могло бы иметь изомеров.

Только при квадратном строении комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ возможно существование двух изомеров: *цис*-дихлордиамминплатина(II) и *транс*-дихлордиамминплатина(II), что видно из рисунка 102. Эти два изомера являются примером *геометрической изомерии*, или *цис-транс-изомерии*.

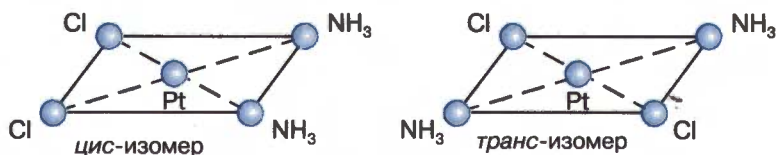


Рис. 102. Геометрические изомеры квадратного комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Кроме геометрической изомерии известны и другие виды изомерии. *Ионизационная изомерия* заключается в различном распределении ионов между внешней и внутренней сферами. Изомеры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ имеют различную окраску (первый имеет более интенсивную оранжево-желтую окраску), и при действии раствором нитрата серебра на раствор первого изомера выпадает в осадок хлорид серебра, а при действии на раствор второго — бромид серебра.

Гидратная изомерия проявляется при различном распределении молекул воды между внутренней и внешней сферами, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$.

Солевая изомерия обнаруживается у соединений, содержащих во внутренней сфере лиганды, имеющие два или более атомов, способных быть донорами электронных пар и поэтому образовать

вать два или более различных типов химической связи. Например, ион NO_2^- может образовывать с центральным атомом связь либо через кислород, либо через азот. Так, в комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ связь $\text{Co}-\text{ONO}$ осуществляется через атом кислорода и образуется нитритокомплекс, имеющий красную окраску, а в соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ связь осуществляется через азот $\text{Co}-\text{NO}_2$ и образуется нитрокомплекс коричнево-желтой окраски.

Оптическая, или зеркальная, изомерия имеет огромное значение в живой природе и проявляется в химии комплексных соединений. Некоторые комплексные соединения способны существовать в виде двух изомеров, один из которых по своей конфигурации является зеркальным изображением другого, причем эти конфигурации не могут быть совмещены в пространстве.

На рисунке 103 показано расположение относительно центрального атома К четырех различных лигандов в тетраэдрическом комплексе $[\text{KL}^{\text{I}}\text{L}^{\text{II}}\text{L}^{\text{III}}\text{L}^{\text{IV}}]$. Оптическая изомерия возможна у тетраэдрических и октаэдрических структур, но невозможна у квадратных.

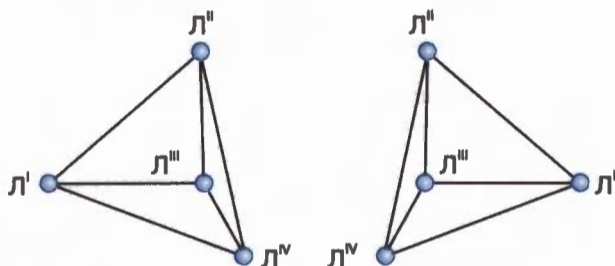


Рис. 103. Зеркальные изомеры тетраэдрического комплекса $\text{KL}^{\text{I}}\text{L}^{\text{II}}\text{L}^{\text{III}}\text{L}^{\text{IV}}$. Комплексообразователь К располагается в центре тетраэдра.

Растворы оптических изомеров имеют одинаковую электрическую проводимость. Магнитные свойства их также идентичны. Однако свойства, в которых проявляется асимметричность, оказываются различными. Так, у оптических изомеров равны, но противоположны по знаку углы вращения плоскости поляризации. Скорости реакций оптических изомеров с молекулами или атомами оптически активного заместителя также различны.



1. Назовите следующие комплексные соединения:

- | | | |
|---|--|--|
| 1) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ | 5) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ | 9) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ |
| 2) $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$ | 6) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ | 10) $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ |
| 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ | 7) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Cl}]\text{SO}_4$ | 11) $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$ |
| 4) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ | 8) $\text{K}_2[\text{CuBr}_4]$ | |



2. Напишите формулы следующих комплексных соединений:

- 1) тетрацианоникколат(II) натрия
- 2) тетрабромкупрат(II) калия
- 3) тетрахлорокобальт(II) кобальта(II)
- 4) тринитротриамминкобальт
- 5) гексахлороплатинат(IV) калия
- 6) пентахлороамминплатинат(IV) калия
- 7) тетрахлородиамминплатина
- 8) хлорид трихлоротриамминплатины (IV)
- 9) хлорид хлоропентаамминплатины(IV)
- 10) хлорид гексамминплатины (IV)
- 11) сульфат хлоронитротриамминплатины (II)

3. Объясните, почему соединение аммиака с водой правильнее изображать формулой $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (гидрат аммиака), а не NH_4OH , а кристаллическое соединение хлороводорода с аммиаком следует записывать формулой NH_4Cl , а не $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$.

4. Объясните, почему при действии на раствор CuSO_4 водным раствором аммиака образуется комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а при действии раствора хлорида аммония этого не происходит.

5. Валентные орбитали кислорода в молекуле воды находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, причем две sp^3 -гибридные орбитали свободны, поэтому возможно присоединение одного иона водорода H^+ (протона) по донорно-акцепторному способу образования химической связи:



Объясните, почему к иону гидроксония не может присоединиться еще один ион водорода к оставшейся свободной sp^3 -оболочке:



6. Почему комплексный ион $[\text{AlF}_6]^{3-}$ существует, а ион $[\text{AlCl}_6]^{3-}$ не обнаружен?

7. Приготовлен 1М (по хрому) раствор соли $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_x$. Определите значение x и валентность хрома, исходя из того, что для осаждения хлорида серебра на 50 мл этого раствора было израсходовано 100 мл 1М раствора AgNO_3 .

8. Из раствора комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает только $2/3$ содержащегося в ней хлора. Напишите координационную формулу соли.

9. Из раствора соли $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде AgCl , а из соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ — только четверть входящего в ее состав хлора. Напишите координационные формулы солей.

10. На рисунке 104 показаны геометрические структуры комплексов с координационным числом 4: тетраэдр (а), пирамида (б) и квадрат (в). Все связи «лиганд Л — комплексообразователь К» равноценны. Какой структурой обладает комплекс $[\text{KL}_2\text{L}'_2]$, если он имеет: а) два геометрических изомера, б) один изомер?

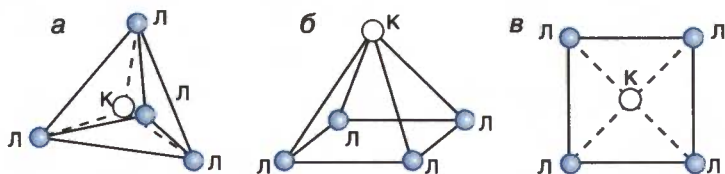


Рис. 104. Геометрические структуры комплексов с координационным числом 4: а — тетраэдр; б — пирамида; в — квадрат

11. На рисунке 105 показаны три возможные структуры комплексов с координационным числом 6. Все связи «лиганд Л — комплекссообразователь К» равноценны. Определите, какая из структур — а, б или в — способна к существованию, и объясните причины.

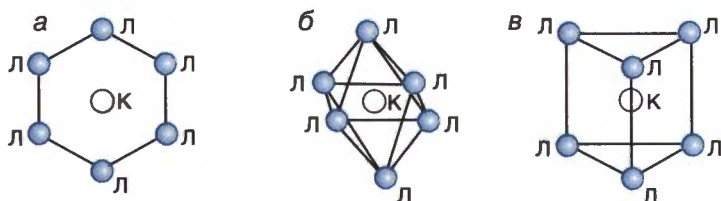
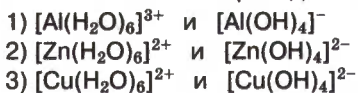


Рис. 105. Геометрические структуры комплексов с координационным числом 6

12. Еще до разработки метода определения кристаллической структуры (рентгеноструктурный анализ) было известно, что молекула $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ имеет структуру квадрата. Как это было доказано?

13. Напишите уравнения взаимных переходов ионов:



Укажите среду (кислотная, щелочная), которую необходимо создать для перехода ионов. Почему координационные числа с лигандами воды и гидроксид-иона различны?

14. Напишите уравнения кислотной диссоциации ионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Координационное число комплекссообразователя должно сохраняться постоянным.

15. Рассчитайте концентрации ионов в 0,01М растворе квасцов:



16. Вычислите концентрации ионов Cl^- , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ в 0,01М растворе соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Константа нестойкости комплексного иона при диссоциации по первой ступени равна $4,0 \cdot 10^{-5}$.



17. Вычислите концентрации ионов в 0,01М растворе комплексной соли $K_2[Zn(CN)_4]$, если общая константа нестойкости комплексного иона равна $2,0 \cdot 10^{-17}$.

18. Какой из комплексных ионов прочнее, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ или $[Fe(CN)_6]^{3-}$, если их константы нестойкости равны

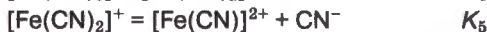
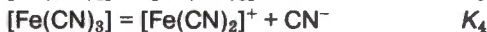
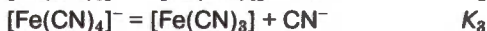
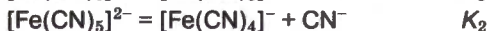
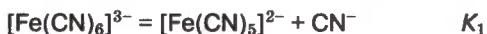
$$[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe^{3+} + 6CN^- \quad K_{общ} = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{3-}} = 1,0 \cdot 10^{-44}$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe^{2+} + 6CN^- \quad K_{общ} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}} = 1,0 \cdot 10^{-44}$$

19. Докажите, что общая константа нестойкости



равна произведению ступенчатых констант нестойкости



§38. ДИСПЕРСНОЕ (КОЛЛОИДНОЕ) СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Коллоидная химия — традиционное название области химии, изучающей *дисперсные системы и поверхностные явления*. Эта область химической науки занимается процессами, вызванными особенностями *высокораздробленных* (высокодисперсных) веществ, их получением и их устойчивостью, гелями (студнями) жидких дисперсных систем, дисперсным состоянием различных веществ в газах, жидкостях и кристаллах.

Свойства вещества в *раздробленном, дисперсном, состоянии* значительно отличаются от свойств того же вещества в недисперсном состоянии, т. е. в виде куска твердого тела или некоторого объема жидкости.

Так, давление пара воды при температуре 20 °С и 2333 Па, но если измерять давление пара над каплями воды в радиусе 1 мм, то оно окажется выше на 0,003 Па, а над каплями в радиусе 0,01 мм давление пара выше на 0,3 Па по сравнению с давлением пара над плоской поверхностью воды. Кристаллический гидрат оксида алюминия $AlO_2O_3 \cdot H_2O$ (или $Al(OH)_3$) начинает терять воду при температуре 200 °С, а в мелкоиздробленном состоянии — при температуре 100 °С. Золото в соляной кислоте не растворяется,

однако в высокодисперсном состоянии легко переходит в раствор. Растворимость CaSO_4 в воде составляет $4,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, но если же CaSO_4 находится в виде частиц размером $2 \cdot 10^{-4}$ см, то растворимость повышается до $15 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Системы, в которых одно вещество, *дисперсная фаза*, распределено в другом, в *дисперсионной среде*, называются *дисперсными*. Существует несколько различных классификаций дисперсных систем: по размеру частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы с веществом дисперсионной среды, по термодинамической и кинетической устойчивости дисперсных систем и т. п.

В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы дисперсные системы можно разделить на две группы: *высокодисперсные системы*, или собственно *коллоидные системы*, и *низкодисперсные системы*. Размер частиц высокодисперсных систем лежит в интервале 10^{-7} — 10^{-5} см, что по крайней мере на порядок больше размера частиц в истинных растворах ($\approx 10^{-8}$ см). Размер частиц низкодисперсных систем — 10^{-4} см и больше.

В реальных дисперсных системах частицы имеют различные размеры, распределение частиц по размерам описывается кривыми, похожими на кривые распределения молекул газа по энергиям и скоростям.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды приведена ниже.

Важнейшей отличительной особенностью дисперсных систем, или коллоидного состояния вещества, является большая площадь поверхности раздела фаз. В поверхностном слое вещество обладает существенно иными свойствами, во многом не похожими на свойства вещества в большом его куске и в атомном или молекулярном состоянии: большая поверхность раздела фаз вызывает сильное взаимодействие частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой, которое приводит к тому, что частицы дисперсной фазы окружаются молекулами и ионами дисперсионной среды (растворителя) или же приобретают довольно значительный электрический заряд.

По силе взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой коллоидные системы разделяют на *лиофобные* и *лиофильные* (по-гречески «лиос» — жидкость, «фобо» — ненавидеть, бояться, «фило» — любить). Эти названия указывают на то, что в лиофильных коллоидных системах взаимодействие частиц с веществом дисперсионной среды сильнее, чем в лиофобных.

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название системы	Примеры
Газ	Газ Жидкость Твердое тело	Дисперсная система не образуется <i>Пена</i> Твердая пена	Дисперсная система не образуется Пена газированной воды, пузырьки газа в жидкости Пенопласт, микропористая резина, пемза
Жидкость	Газ Жидкость Твердое тело	<i>Аэрозоль</i> <i>Эмульсия</i> Твердая эмульсия	Туман, облака, струя из аэрозольного баллона Молоко, сливочное масло, крем, мазь Жемчуг, опал
Твердое тело	Газ Жидкость Твердое тело	Аэрозоль, порошок <i>Суспензия</i> и золь (коллоидный раствор) Твердый золь	Пыль, дым Глина, паста, ил, жидкие смазочные масла с добавкой графита или MoS Сплавы, цветные стекла, минералы

Ниже мы остановимся на системах с жидкой дисперсионной средой — золях и эмульсиях.

В *золях*, или *коллоидных растворах*, дисперсной фазой является твердое вещество. Следует отметить, что термин «коллоидный раствор» не совсем правильный, так как истинные растворы — это гомогенные системы с молекулярной или ионной степенью раздробленности вещества, а коллоидные растворы — гетерогенные системы, обладающие межфазной поверхностью.

По размерам частиц и по ряду свойств золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами — *суспензиями*.

Можно предположить, что в реакциях, протекающих с получением и растворением осадков, одной из промежуточных стадий является образование и разрушение коллоидных частиц.

Золи — типичные коллоидные системы, которые наиболее ярко проявляют свойства, присущие веществу в коллоидном состоянии.

Рассмотрим процесс образования гидрозоля (дисперсионная среда — вода) и строение его дисперсных частиц на примере гидрозоля хлорида серебра AgCl . Этот гидрозоль образуется при медленном приливании водного раствора хлорида натрия NaCl к водному раствору нитрата серебра AgNO_3 , взятому в избытке (если ввести сразу большую порцию раствора NaCl , то мгновенно выпадет осадок хлорида серебра и золь не получится).

При постепенном приливании раствора NaCl в раствор AgNO_3 в первый момент из ионов Ag^+ и Cl^- образуются агрегаты $(\text{AgCl})_n$. В этих агрегатах ионы расположены в том же порядке, что и в кристаллической решетке AgCl . Далее агрегаты $(\text{AgCl})_n$ адсорбируют на своей поверхности те ионы, которые составляют этот агрегат и находятся в растворе в избытке. Этим условиям в данном случае отвечают ионы серебра. В результате адсорбции ионов Ag^+ агрегаты из хлорида серебра приобретают положительный заряд.

Ионы, адсорбирующиеся на поверхности кристаллического агрегата, называются *потенциалопределяющими*. Наличие одноименных зарядов на агрегатах препятствует их объединению и росту кристаллов AgCl . Таким образом, агрегаты AgCl с адсорбированными на них ионами приобретают состояние агрегативной устойчивости.

Агрегат $(\text{AgCl})_n$ вместе с потенциалопределяющими ионами Ag^+ составляет ядро. К заряженному ядру притягиваются ионы противоположного заряда — *противоионы*. В данном случае такими ионами будут ионы, содержащиеся в растворе (но не входящие в состав агрегата), — нитрат-ионы NO_3^- . Противоионы, непосредственно примыкающие к ядру, образуют *адсорбционный слой противоионов*. За этим слоем противоионов следует *диффузный слой* тех же противоионов. Концентрация противоионов диффузного слоя постепенно понижается по мере удаления от ядра. Противоионы диффузного слоя ориентируют полярные молекулы растворителя, создавая дополнительную сольватную (гидратную) оболочку.

Ядро вместе с противоионами адсорбционного слоя составляет *коллоидную частицу*, или *гранулу*. Коллоидная частица совместно с противоионами диффузного слоя называется *мицеллой*. Следует иметь в виду, что коллоидная частица всегда заряжена, знак ее заряда соответствует знаку заряда потенциалопределяющих ионов. Мицелла в отличие от гранулы электронейтральна.

Строение мицеллы гидрозоля хлорида серебра представлено на рисунке 106.

Формулу мицеллы гидрозоля хлорида серебра записывают так:



В фигурные скобки заключена гранула. Ионы, указанные за фигурными скобками, составляют внешнюю часть мицеллы. Эти ионы под действием электрического поля отрываются от мицеллы и передвигаются к положительному электроду, гранула передвигается к отрицательному электроду.

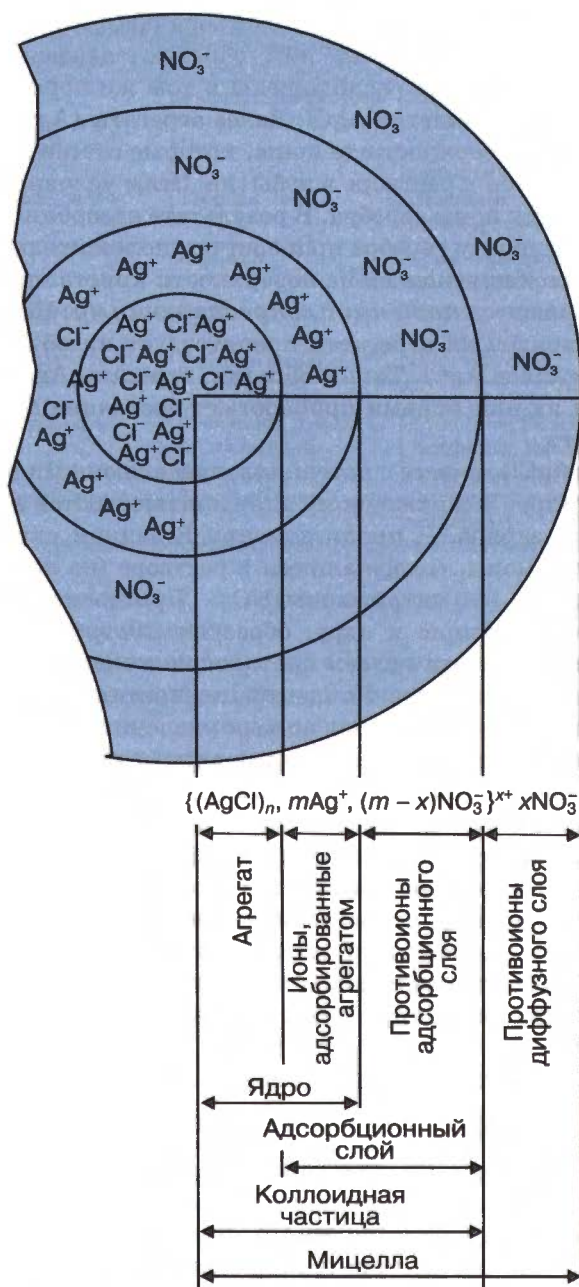


Рис. 106. Строение мицеллы золя хлорида серебра

Строение мицеллы и заряд гранулы зависят от способа получения коллоидного раствора. Если медленно приливать разбавленный раствор нитрата серебра к раствору хлорида натрия, взятому в избытке, то на поверхности агрегата $(\text{AgCl})_n$ будут адсорбироваться хлорид-ионы, имеющиеся в растворе в избытке (образуется слой потенциалоопределяющих ионов), а в качестве противоионов адсорбционного и диффузионного слоев будут выступать ионы натрия. Состав мицеллы полученного гидрозольа записывается формулой:



Знак заряда коллоидной частицы определяется ионами, адсорбированными агрегатом. На границе раздела коллоидной частицы и диффузного слоя противоионов имеется двойной электрический слой, возникающий на поверхности раздела любых фаз. Наиболее четко *двойной электрический слой* обнаруживается при ионной или металлической природе дисперсной фазы и электролитной — дисперсионной среды. Двойной электрический слой состоит из потенциалоопределяющих ионов, находящихся на поверхности твердой фазы (дисперсной частицы), и противоположно заряженных ионов — противоионов, находящихся в жидкой фазе.

Вследствие наличия двойного электрического слоя между твердой и жидкой фазами возникает разность потенциалов, которую принято называть *поверхностным потенциалом* ϕ .

Слой противоионов создает размытую, диффузную ионную атмосферу. Концентрация противоионов максимальна вблизи поверхности частицы, покрытой слоем потенциалообразующих ионов, и убывает по мере удаления от границы раздела фаз в глубь раствора.

При перемещении частицы происходит частичное разделение двойного электрического слоя и диффузного слоя ионов. При этом дисперсная фаза и дисперсионная среда приобретают противоположные заряды. В результате на границе разрыва возникает разность потенциалов, называемая *электрокинетическим потенциалом* или ζ -*потенциалом* (ζ — дзета).

Значение ζ -потенциала определяется толщиной диффузного слоя, которая зависит от концентрации в растворе не только ионов, входящих в диффузный слой, но и общей концентрации ионов в растворе. Увеличение концентрации электролита в растворе приводит к сжатию диффузного слоя и уменьшению ζ -потенциала. При некоторой концентрации ионов электрокинетический потенциал становится равным нулю. Такое состояние дисперсной системы называется *изоэлектрическим*. В изоэлектрическом или

близком к нему состоянии коллоидные системы наименее устойчивы и разрушаются с наибольшей скоростью.

Таким образом, поверхностный потенциал ϕ и электрокинетический потенциал ζ — важнейшие характеристики устойчивости дисперсных систем.

Если каким-либо путем заряд коллоидных частиц уменьшить или полностью уничтожить, то диффузный слой разрушается, происходит понижение устойчивости коллоидной системы и частицы получают возможность слипания и укрупнения. Тогда из ядра, играющего роль *кристаллического зародыша*, вырастает кристалл. Процесс укрупнения (слипания) коллоидных частиц, приводящий к образованию осадка, называется *коагуляцией*.

Явление осаждения частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести называется *седиментацией*. Подбором соответствующего электролита осевшие частицы можно снова зарядить и перевести в коллоидный раствор. Переход осадка в золь называется *пептизацией*.

Явления коагуляции и пептизации связаны с разрушением и образованием двойного электрического слоя.

Под устойчивостью дисперсных систем понимают способность дисперсной фазы сохранять состояние равномерного распределения в дисперсионной среде. Различают два вида устойчивости — *агрегативную* и *седиментационную*, кинетическую (по скорости осаждения частиц).

Агрегативная устойчивость золя понижается с уменьшением электрокинетического потенциала. Термодинамически все гидрофобные золи неустойчивы. Эта неустойчивость обусловлена огромной поверхностью дисперсной фазы и ее высокой поверхностной энергией. Состояние вещества с развитой поверхностью всегда менее устойчиво, чем состояние, при котором площадь его поверхности меньше. Процесс укрупнения частиц при коагуляции связан с образованием новых связей между ними и сопровождается выделением теплоты $Q > 0$ или уменьшением энтальпии $\Delta H < 0$.

Укрупнение частиц приводит к увеличению степени порядка в системе и уменьшению энтропии. При самопроизвольном процессе коагуляции изобарный потенциал уменьшается, $\Delta G < 0$, и этот процесс протекает до установления состояния, при котором энтальпийный и энтропийный факторы становятся равными, $\Delta H = T\Delta S$, и тогда $\Delta G = 0$. Для процессов образования и разрушения коллоидных систем эти простые положения усложняются рядом побочных факторов.

Коагуляция — самопроизвольный процесс, возникающий из-за стремления системы перейти в состояние с более низкой поверхностной энергией и более низким значением изобарного потенциала. Процесс пептизации скоагулированного вещества также протекает самопроизвольно. Основными движущими силами пептизации являются образование двойного электрического слоя, адсорбция ионов на частицах и сольватация частиц. Вещества, способствующие переходу осадка в золь, — *пептизаторы* — изменяют структуру двойного электрического слоя, увеличивают толщину диффузного слоя, повышают ζ -потенциал, увеличивают степень сольватации частиц и защищают их от слипания.

Пептизация протекает с выделением энергии ($\Delta H < 0$) и связана как с увеличением порядка вследствие сольватации частиц, так и с его уменьшением вследствие раздробления вещества.

Коагуляция может быть обусловлена различными причинами, наиболее эффективно действие электролитов (и температура). Минимальная концентрация электролита в растворе, вызывающая коагуляцию, называется *порогом коагуляции*. Порог коагуляции зависит от природы дисперсной фазы, концентрации ее в коллоидной системе, от скорости прибавления электролита, интенсивности перемешивания, присутствия других веществ.

Коагулирующее действие оказывает не весь электролит, а его ион, заряд которого по знаку противоположен заряду коллоидной частицы. По отношению к отрицательно заряженным частицам золь коагулирующая способность катионов возрастает с увеличением массы катиона. Коагулирующая способность анионов по отношению к положительно заряженным частицам изменяется в противоположном направлении.

Чем выше заряд иона, тем сильнее его коагулирующее действие и тем ниже порог коагуляции.

Коагуляция может проходить с различными скоростями. Медленная коагуляция совершается, когда энергия броуновского движения частиц достаточна для преодоления энергетического барьера расталкивания двух частиц, окруженных ионными оболочками одинакового заряда (аналогия с энергией активации). Скорость медленной коагуляции зависит от концентрации электролита, заряда его ионов, температуры, вязкости растворителя и других факторов.

В отличие от медленной коагуляции при быстрой коагуляции каждое столкновение частиц является эффективным, так как электрокинетический потенциал равен нулю и силы расталкива-

ния частиц отсутствуют. Скорость быстрой коагуляции описывается уравнением скорости реакции второго порядка:

$$\frac{-dn}{dt} = k n^2,$$

где n — число частиц в данный момент времени, k — константа скорости коагуляции.

Коагуляция коллоидных растворов наступает не только под действием электролитов, но и при смешении двух золей с различными знаками зарядов частиц. Это явление называется взаимной коагуляцией и вызывается нейтрализацией зарядов ионов диффузных слоев двух разноименно заряженных частиц.

Если агрегативная устойчивость коллоидных систем отвечает их способности сохранять постоянными размеры частиц, то седиментационная устойчивость характеризует противодействие осаждению в поле тяготения. Коллоидные частицы участвуют в тепловом (броуновском) движении, что обуславливает их равномерное распределение в растворе. Способность частиц удерживаться во взвешенном состоянии зависит от их размеров, массы, вязкости раствора, различия плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Повышение температуры увеличивает скорость броуновского движения частиц. При слишком высоких температурах сталкивающиеся частицы разрушают свои защитные оболочки из ионов и молекул растворителя, слипаются и начинается седиментация.

Устойчивость гидрофобных золей сильно повышается при введении в раствор даже незначительных количеств высокомолекулярных соединений, растворимых в дисперсионной среде (т. е. гидрофильных золей). Например, коагуляцию многих золей замедляют или предотвращают желатин, яичный белок, крахмал и даже сахар (перечислено в порядке уменьшения защитного действия). Это явление называется коллоидной защитой и объясняется адсорбцией веществ на поверхности частиц золя. При этом в результате определенной ориентации групп —ОН, —СООН, —NH₂ адсорбированных молекул образуются дополнительные и более прочные гидратные оболочки, препятствующие слипанию частиц.

Осадок, полученный коагуляцией, обычно бывает сильно загрязнен примесями. Для его промывания не следует применять чистую воду, так как с удалением посторонних ионов может произойти перезарядка частиц, пептизация и потеря части осажденного вещества. Поэтому осадки следует промывать растворами

электролитов. Наиболее эффективен раствор хлорида аммония, так как при нагревании осадка хлорид аммония улетучивается.

Во внешнем электрическом поле отрицательно заряженная гранула, образующаяся в этих условиях, перемещается к положительному электроду, ионы натрия — к отрицательному электроду. При движении мицеллы под действием электрического поля она распадается на две части: ядро (агрегат с потенциалопределяющими ионами) перемещается к одному электроду, а противоионы диффузного слоя — к другому (рис. 107). Вместе с гранулами передвигаются молекулы жидкости, составляющие их сольватные оболочки.

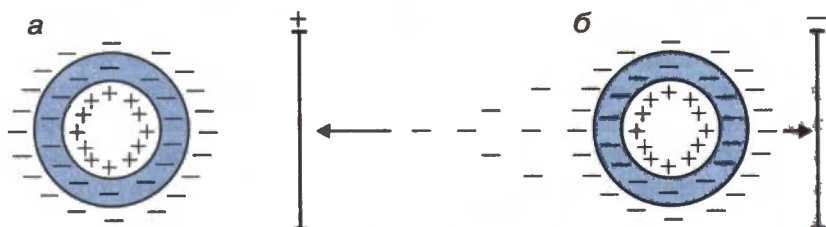


Рис. 107. Мицелла золя без воздействия внешнего электрического поля (а) и ее перемещение в электрическом поле (б)

Перемещение частицы во внешнем электрическом поле называется *электрофорезом*, а перенос жидкой дисперсионной среды — *электроосмосом*. Электрофорез и электроосмос используются не только для исследования дисперсных систем, но и для обезвреживания различных материалов (глина, почвы), очистки воды, выделения белков, аминокислот, витаминов и т.п.

Изоэлектрическое состояние определяется по отсутствию передвижения коллоидных частиц в электрическом поле, что свидетельствует об электронейтральности частицы.

Очень сложно очистить золи от находящихся в них обычно в больших количествах электролитов. Избыток электролита понижает устойчивость золя, но и не содержащий электролит коллоидный раствор также неустойчив. Для очистки можно провести *диализ*, который основан на прохождении ионов и молекул через полупроницаемые мембраны (перегородки из целлофана или коллодия, пленок животного происхождения, пергаментной бумаги и т. п.).

Принцип очистки золя от электролитов при помощи диализатора состоит в следующем (рис. 108, а). Если широкую трубку, нижний конец которой закрыт полупроницаемой мембраной, наполнить золем и погрузить в другой сосуд с чистой, желательно про-

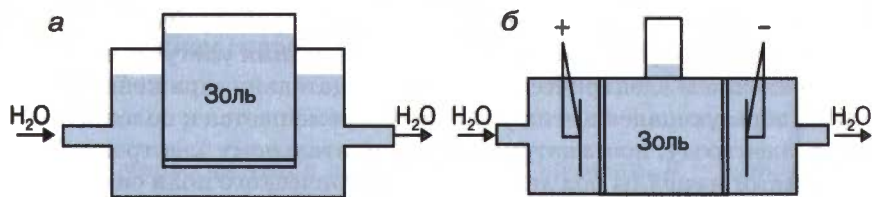


Рис. 108. Схемы диализатора (а) и электродиализатора (б)

точной водой, то ионы из коллоидного раствора будут переходить через мембрану в сосуд с водой. Слишком продолжительный и полный диализ может привести к удалению ионов диффузного слоя, что приведет к понижению устойчивости золя.

Метод *электродиализа* обеспечивает более полное и быстрое удаление электролита. Метод состоит в том, что золь помещают в сосуд (электродиализатор) с двумя полупроницаемыми мембранами, рядом с которыми в чистой, проточной воде располагают электроды (рис. 108, б). Под действием электрического поля ионы электролита проходят через мембраны к соответствующим электродам и уносятся проточной водой.

Для очистки зольей от электролитов применяют также *фильтрацию*. Для этого золь промывают водой, а затем фильтруют через специальные фильтры с очень малыми размерами пор. Для ускорения фильтрации процесс проводят при повышенном давлении над фильтром или при разрежении за фильтром.

Отделение золя или осадка от раствора электролита часто проводят *центрифугированием*, т. е. разделением центробежной силой фаз, имеющих различные плотности. После осаждения вещества раствор сливают, осадок взбалтывают в чистой воде и снова подвергают центрифугированию. Эту операцию повторяют многократно.

Методы исследования зольей (определение размера, формы и заряда коллоидных частиц) основаны на изучении их особых свойств, в частности оптических, обусловленных гетерогенностью и дисперсностью. Из явлений, возникающих при действии света на золь, наиболее характерно рассеяние света. Это явление проявляется *опалесценцией*: при боковом рассматривании золя, через который проходит световой луч, внутри коллоидной системы наблюдается светящийся конус (явление Тиндаля).

Рассеяние света возможно, если размер коллоидной частицы меньше длины волны проходящего света и показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды различны. Интенсивность светорассеяния резко увеличивается с уменьшением

длины световой волны. В рассеянном свете коллоидные растворы имеют синеватый оттенок, а в проходящем — красно-оранжевый.

Знак заряда коллоидной частицы может быть определен методами электрофореза и электроосмоса или же очень простым способом — по характеру взаимодействия коллоидных частиц с целлюлозой бумаги. В водной среде капилляры целлюлозы заряжаются отрицательно, а находящаяся в них вода — положительно. Следовательно, вдоль полоски фильтровальной бумаги (целлюлоза) по ее капиллярам могут передвигаться только частицы, имеющие тот же заряд, что и целлюлоза, т. е. отрицательно заряженные частицы. Положительно заряженные частицы осаждаются на стенках капилляров в самом начале пути.

Если в коллоидный раствор поместить конец фильтровальной бумаги и раствор будет перемещаться вдоль нее, это значит, что коллоидные частицы заряжены отрицательно. При исследовании бесцветного коллоидного раствора пропитанную раствором бумагу следует высушить и обработать реактивом, окрашивающим вещество коллоидных частиц. Подобный анализ представляет собой вариант хроматографического анализа на бумаге.

Как уже отмечалось, важнейшие свойства коллоидных систем в значительной степени зависят от характера взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Рассмотрим основные признаки различия лиофильных и лиофобных коллоидных систем. Заметим, что мицеллообразование относится к лиофобным коллоидам.

Леофильные системы самопроизвольно образуются в жидкостях без участия электролитов или поверхностно-активных веществ. Так, гидрофильные системы образуют желатин и крахмал, которые сначала набухают в воде, а затем переходят в раствор (студень, кисель, крахмальный клей); альбумины, в том числе яичный белок, также растворяющиеся в воде; натуральный каучук, легко растворимый в бензине (резиновый клей). К лиофильным коллоидным системам относится раствор обычного мыла в воде.

Леофобные золи с концентрацией дисперсной фазы выше 1% получить не удастся; лиофильные коллоидные системы могут быть очень концентрированными.

Заряд частиц лиофильных коллоидов значительно ниже или вообще отсутствует. Заряд на частице лиофильного коллоида изменяется очень легко при прибавлении небольшого количества электролита. Изменение концентрации ионов водорода в растворе (рН) приводит к перезарядке частиц коллоидного раствора. В изoeлектрическом состоянии лиофильные системы, в отличие от лео-

фобных, устойчивы (кроме некоторых белков). В электрическом поле лиофильные коллоиды или не перемещаются, или перемещаются в любом направлении.

Для осаждения лиофильных коллоидов требуется очень большое количество электролита. Коагуляцию, наступающую при добавлении больших количеств электролитов (или дегидратирующих веществ) в гидрофильный коллоидный раствор, называют *высаливанием*.

При высаливании, а также при испарении растворителя или увеличении концентрации лиофильного коллоида большинство из них превращается в студнеобразные массы — *гели*.

Влияние температуры на гелеобразование может быть различным: в одних случаях с понижением температуры образуется гель, в других случаях гель разрушается.

Если вязкость лиофобных коллоидных систем близка к вязкости дисперсионной среды, то лиофильные системы имеют более высокую вязкость. Электрофорез и электроосмос осуществимы только в том случае, если их частицы заряжены. Способность к светорассеянию у лиофильных коллоидных растворов проявляется слабо.

Принципиальное различие лиофобных и лиофильных коллоидных систем состоит в их термодинамических свойствах. Лиофобные золи — гетерогенные системы, и поэтому их нельзя относить к истинным растворам. Лиофильные золи — однофазные системы, обладающие многими свойствами истинных растворов. Вследствие высокой поверхностной энергии лиофобные системы термодинамически и кинетически неустойчивы. Лиофильные системы термодинамически устойчивы. От истинных растворов они отличаются размером частиц и их формой (длинные нитеподобные или свернутые в клубок молекулярные структуры).

Четкую границу между лиофобными и лиофильными коллоидами не всегда удается установить. Так, золь кремниевой кислоты устойчив в изoeлектрическом состоянии. Гидрозоли кремниевых кислот и гидроксидов железа или алюминия при коагуляции удерживают большое количество воды и образуют студнеобразные осадки. В то же время студнеобразный крахмал в водной среде при нагревании переходит в золь, обладающий многими свойствами гидрофобных коллоидов.

В подобных случаях часто невозможно провести границу между гетерогенными и гомогенными системами, и правило фаз Гиббса оказывается неприменимым. Поэтому для лиофильных коллоидных систем понятия «дисперсная фаза», «дисперсионная среда»,

«золь» и другие условны в той же мере, как понятие «раствор» для лиофобных систем.

Важным типом коллоидных систем являются *эмульсии* — высокодисперсные системы, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда являются жидкостями. Образование эмульсий возможно при нерастворимости или ограниченной растворимости одной жидкости в другой. В зависимости от условий каждая из фаз может быть либо дисперсионной средой, либо дисперсной фазой. Например, из масла и воды могут быть получены эмульсии «масло в воде» и «вода в масле». Агрегативная устойчивость эмульсий повышается введением специальных веществ — *эмульгаторов*, адсорбирующихся на поверхности капель и препятствующих их слиянию — *коалесценции*.

Эмульсии, как и золи, разделяются на лиофильные, термодинамически устойчивые, и лиофобные, термодинамически неустойчивые, для стабилизации которых необходимы эмульгаторы. Седиментационная устойчивость эмульсий определяется размером капель и различием в плотностях двух жидких фаз.

В дисперсном состоянии может находиться любое вещество. Поэтому коллоидная химия представляет собой науку, связывающую многие области химии и физики и другие науки.

1. На рисунке 109 схематически изображено строение мицелл хлорида серебра, образующихся при избытке в растворе нитрата серебра (а) и хлорида натрия (б). Найдите как можно больше существенных различий в строении мицелл двух типов. Объясните причины различий. Сформулируйте правило предсказания знака заряда частицы коллоидной системы.

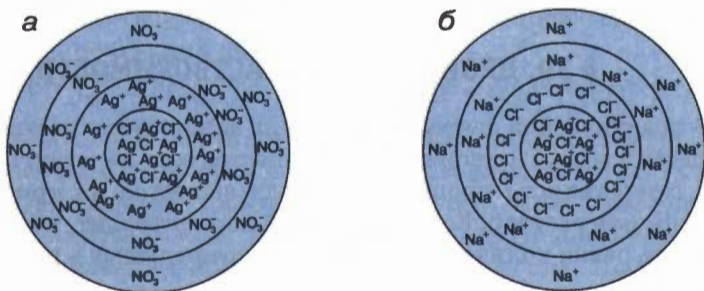


Рис. 109. Строение мицелл хлорида серебра, образующихся при избытке нитрата серебра (а) и при избытке хлорида натрия (б)

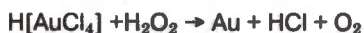
2. Напишите формулы коллоидной частицы (гранулы) и мицеллы золя, полученного медленным приливанием к водному раствору первой соли разбавленного раствора второй соли:



- | | | |
|--|---|--|
| 1) $\text{AgNO}_3 + \text{KI}$ | 7) $\text{KI} + \text{AgNO}_3$ | 13) $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ |
| 2) $\text{AgNO}_3 + \text{HCl}$ | 8) $\text{HCl} + \text{AgNO}_3$ | 14) $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ |
| 3) $\text{AgNO}_3 + \text{CaCl}_2$ | 9) $\text{CaCl}_2 + \text{AgNO}_3$ | 15) $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ |
| 4) $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ | 10) $\text{NaOH} + \text{FeCl}_3$ | 16) $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ |
| 5) $\text{NiCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}$ | 11) $\text{Na}_2\text{S} + \text{NiCl}_2$ | 17) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$ |
| 5) $\text{AsCl}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ | 12) $\text{Na}_2\text{S} + \text{AsCl}_3$ | 18) $\text{Na}_2\text{S} + \text{ZnSO}_4$ |
| 19) $\text{Na}_2\text{S} + \text{FeCl}_3$ (Будьте внимательны!) | | |
| 20) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{FeCl}_3$ (Будьте внимательны!) | | |

Определите к какому электроду будут двигаться частицы при электрофорезе. Какие ионы могут вызвать коагуляцию золя?

- Как получить золи гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с частицами, перемещающимися под действием электрического поля к отрицательному и положительному электродам?
- Золь металлического золота в воде может быть получен по следующей реакции:



Подберите коэффициенты этого уравнения. Одно из образующихся веществ стабилизирует частицы золота. Какое?

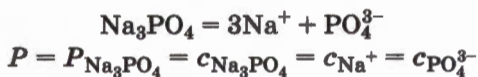
- Расположите следующие катионы в порядке повышения их коагулирующей способности по отношению к отрицательно заряженным частицам золь: Rb^+ , Cs^+ , Li^+ , K^+ , Na^+ .
- Расположите следующие анионы в порядке повышения их коагулирующей способности по отношению к положительно заряженным частицам золь: Cl^- , I^- , Br^- .
- Почему морская вода, как правило, прозрачнее речной?
- Почему ртуть легко образует эмульсию при растирании ее с жиром, а вода нет?
- Почему при сильном встряхивании в пробирке ртуть можно превратить в порошок?

§ 39. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

В практической деятельности очень важно знать растворимость веществ в воде. Растворимость P вещества есть константа равновесия гетерогенного процесса перехода вещества из кристаллической фазы в раствор. Если вещество A не электролит, то его растворимость равна количеству вещества, перешедшему в раствор:

$$A_{(к)} = A_{(р-р)} \quad K = P_A \text{ моль/л}$$

Если вещество является сильным и хорошо растворимым в воде электролитом, то его растворимость количественно связана с концентрациями ионов в растворе. Например, растворимость фосфата натрия Na_3PO_4 и концентрации ионов равны:



Очень важно, чтобы вы запомнили, что растворимость P относится к количеству электролита, в целом перешедшему в раствор, а концентрации ионов в растворе связаны с растворимостью через стехиометрические коэффициенты уравнения диссоциации электролита:

$$c_{\text{Na}^+} = 3P \text{ моль/л,}$$

$$c_{\text{PO}_4^{3-}} = P \text{ моль/л}$$

Если вы приготовили 0,01М раствор фосфата натрия Na_3PO_4 , то концентрация ионов натрия в нем равна 0,03 моль/л, а концентрация фосфат-ионов равна 0,01 моль/л.

В насыщенном при данной температуре растворе малорастворимого электролита K_xA_y между кристаллами и раствором устанавливается равновесие:



константа равновесия которого равна:

$$\text{ПР} = [\text{K}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y$$

В выражение константы равновесия концентрация кристаллической фазы не входит, так как она постоянна.

Следовательно, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов есть величина постоянная, называемая *произведением растворимости*.

Для насыщенного раствора малорастворимой соли $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ произведение растворимости записывается как произведение равновесных концентраций ионов в растворе:



Из определенной опытным путем растворимости электролита можно рассчитать его произведение растворимости, и наоборот, зная произведение растворимости электролита, можно рассчитать его растворимость в воде. В современных справочных таблицах приводятся значения произведений растворимости. Посмотрим, как по значению произведения растворимости можно рассчитать растворимость вещества в воде и концентрации ионов в растворе.

Произведение растворимости фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ равно $3,5 \cdot 10^{-33}$:



Обозначим растворимость фосфата кальция P моль/л. Это означает, что из перешедших в раствор P моль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в растворе образовалось $3P$ моль ионов кальция Ca^{2+} и $2P$ моль фосфат-ионов PO_4^{3-} . Произведение растворимости записывается в виде:

$$ПР = (3P)^3(2P)^2 = 3,5 \cdot 10^{-33}$$

Откуда вычисляем растворимость фосфата кальция в воде:

$$3^3 \cdot 2^2 \cdot P^5 = 3,5 \cdot 10^{-33}$$

$$P^5 = \frac{3,5 \cdot 10^{-33}}{108} = 3,2 \cdot 10^{-35}$$

$$P = \sqrt[5]{3,2 \cdot 10^{-35}} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Следовательно, над осадком $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в насыщенном растворе содержится в виде ионов $1,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или $3 \cdot 1,3 \cdot 10^{-7} = 3,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л ионов кальция и $2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-7} = 2,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л фосфат-ионов.

Рассмотрим еще один пример. Рассчитаем произведение растворимости по известному значению растворимости электролита. При комнатной температуре в 100 мл насыщенного раствора содержится $1,49 \cdot 10^{-5}$ г гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Для расчета произведения растворимости ПР необходимо выразить растворимость в моль/л. Молярная масса гидроксида цинка 99,39 г/моль. Растворимость P $\text{Zn}(\text{OH})_2$ равна

$$P = \frac{1,49 \cdot 10^{-5} \cdot 1000}{99,39 \cdot 100} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

В растворе гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_{2\text{p-p}} = \text{Zn}_{\text{p-p}}^{2+} + 2\text{OH}_{\text{p-p}}^-$ на каждый ион цинка приходится два гидроксид-иона. Поэтому $[\text{Zn}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[\text{OH}^-] = 2[\text{Zn}^{2+}] = 3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Отсюда произведение растворимости равно:

$$ПР = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = P \cdot (2P)^2 = 1,35 \cdot 10^{-17}$$

Следует обратить внимание на операцию, которую часто забывают проводить в расчетах: растворимость умножается на стехиометрический коэффициент и полученное произведение возводится в степень, равную стехиометрическому коэффициенту.

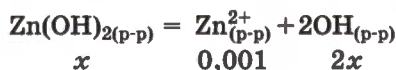
Равновесие кристаллизации и растворения электролита подчиняется всем правилам смещения равновесий. При увеличении в насыщенном растворе концентрации одного из ионов равновесие смещается в сторону образования кристаллической фазы, и наоборот.

рот, при уменьшении его концентрации равновесие смещается в сторону растворения осадка.

Условия растворения и образования осадков малорастворимых электролитов следующие. При произведении концентрации ионов в растворе в степени их стехиометрических коэффициентов большей, чем произведение растворимости, происходит образование осадка, которое продолжается до тех пор, пока численное значение произведения концентраций ионов не сравняется с произведением растворимости. При произведении концентрации ионов в степени их стехиометрических коэффициентов меньше, чем произведение растворимости, происходит растворение осадка, которое продолжается до тех пор, пока численное значение произведения концентраций ионов не сравняется с произведением растворимости.

На растворимость малорастворимого электролита сильно влияет введение в раствор электролита с одним из ионов, *одноименных* с ионом осадка. Выясним, как изменится растворимость гидроксида цинка при добавлении в раствор хлорида цинка. Рассчитаем, например, растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в 0,001M растворе ZnCl_2 .

В соответствии с уравнением равновесия запишем выражение для ПР гидроксида цинка при условии $[\text{Zn}^{2+}] = 0,001$ моль/л:



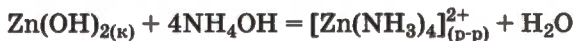
$$\text{ПР} = 1,35 \cdot 10^{-17} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-] = 0,001 \cdot (2x)^2 = 4x^2 \cdot 0,001$$

$$\text{Отсюда} \quad x = \sqrt{\frac{1,35 \cdot 10^{-17}}{0,004}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Следовательно, в 0,001M растворе ZnCl_2 растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ составляет $5,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л, что почти в 250 раз меньше, чем в чистой воде ($1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Предсказывать характер изменения растворимости при введении того или иного вещества в раствор следует с большой осторожностью, — так, прибавление в насыщенный раствор $\text{Zn}(\text{OH})_2$ большого количества щелочи NaOH приводит к растворению осадка, что объясняется амфотерностью $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



При введении в насыщенный раствор $\text{Zn}(\text{OH})_2$ такого слабого электролита, как NH_4OH , осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ растворяется в результате образования комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Растворение $\text{Zn}(\text{OH})_2$ объясняется тем, что при введении в раствор гидроксид-ионов или аммиака образуется комплексный ион, концентрация ионов цинка Zn^{2+} в растворе понижается и произведение концентраций ионов $[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ становится меньше произведения растворимости.

Интересно, что введение в насыщенный раствор малорастворимого электролита хорошо растворимого сильного электролита, не содержащего с ним одноименных ионов, приводит к некоторому повышению растворимости. Так, в морской воде растворимость многих веществ, малорастворимых в речной воде, заметно возрастает.

?

1. Вычислите растворимость хлорида серебра AgCl в воде, если $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.
2. Растворимость сульфида мышьяка в воде равна $2,00 \cdot 10^{-5}$ г/100 г H_2O . Рассчитайте произведение растворимости As_2S_3 .
3. Концентрация As_2S_3 в насыщенном растворе сульфида мышьяка равна $8,13 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Рассчитайте произведение растворимости As_2S_3 .
4. Глаз человека замечает осадок в виде мути в растворе при содержании в 1 мл раствора $\sim 10^{-5}$ г кристаллического вещества. Можно ли заметить образование осадка, если в пробирке смешать 5 мл 0,001М раствора нитрата серебра $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 5 мл 0,001М раствора иодида натрия NaI , если $\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$?
5. Произведение растворимости сульфида мышьяка As_2S_3 равно $3,84 \cdot 10^{-29}$. Рассчитайте растворимость сульфида мышьяка в моль/л и г/100 г H_2O .
6. Растворимость хлорида серебра AgCl равна $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите растворимость хлорида серебра в 0,01М растворах: а) хлорида натрия, б) нитрата серебра.
7. $\text{ПР}_{\text{AgCrO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$, $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Какая соль более растворима в воде?
8. Для растворения 1 г иодида свинца PbI_2 (при температуре 18 °С) требуется 1470 мл воды. Вычислите ПР_{PbI_2} .
9. Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет $1,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости гидроксида железа.
10. Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет $1,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Оцените pH насыщенного раствора гидроксида железа.
11. pH насыщенного раствора гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равен 12,37. Рассчитайте произведение растворимости гидроксида кальция.
12. Какой из растворов следует использовать для промывания осадка оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чтобы уменьшить его унос промывными водами: CaCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, чистая вода? Концентрации всех растворов одинаковы.
13. В питьевой воде обычно содержание фторид-ионов F^- составляет 0,7—1 мг/л. Сколько г фторида натрия NaF следует добавить в 1 л не содержащей фтора воды, чтобы его содержание отвечало норме?



Достигается ли требуемое содержание фтора в питьевой воде при ее пропускании над кристаллами фторида кальция? $ПР_{CaF_2} = 4,0 \cdot 10^{-11}$. Фторид кальция вводится в состав некоторых зубных паст для предотвращения кариеса. Фторид кальция встречается в природе в виде минерала — плакикового шпата, или флюорита.

14. Нижний предел бактерицидного действия серебра в воде оценивается концентрацией около 10^{-6} мг/л. Достаточно ли серебра в насыщенном растворе $AgCl$ для его бактерицидного действия? $ПР_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Лабораторная работа № 8

Предлагаемые вам задания представляют собой короткие научно-исследовательские работы. Для опытов отобраны реакции, имеющие важное значение не только в химии, но и в экологии. Совсем не обязательно выполнять все опыты — выберите те, которые вас интересуют. Как и раньше, желательно выполнение опытов небольшими группами по два-три человека. Это ускоряет время выполнения опыта, позволяет избежать ошибок, а самое главное, дает возможность участвовать вам в общении и развивает речь.



Опыт 1. Определите окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода. Пероксид водорода H_2O_2 — важнейший окислитель, который используется в быту, на производстве, при очистке воды от органических загрязнений. Пероксид водорода — биологически чистый окислитель, так как продукты его разложения — кислород и вода не загрязняют окружающую среду. Известна роль пероксида водорода и пероксидных органических соединений в процессах биологического окисления-восстановления.

3—6%-ные растворы пероксида водорода для бытовых и учебных целей готовят обычно из 30%-ных растворов разбавлением водой. Пероксид водорода при хранении разлагается с выделением кислорода (нельзя хранить в плотно закрытых сосудах!). Чем меньше концентрация пероксида водорода, тем он устойчивее. Для замедления разложения пользуются добавками фосфорной, салициловой кислот и других веществ. Особенно сильно действуют на пероксид водорода соли железа, меди, марганца и фермент каталаза.

3%-ный раствор пероксида водорода в медицине используют для промывания ран или полоскания рта и горла при стоматите и ангине.

30%-ный раствор пероксида водорода называют пергидролем. Пергидроль не взрывоопасен. Попадая на кожу, пергидроль вызывает ожоги, жжение, зуд и образование пузырей, кожа при этом белеет.



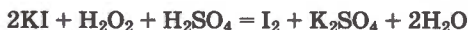
Обожженное место следует быстро промыть водой. Пергидроль в медицине используют для лечения гнойных ран и обработки десен при стоматите. В косметологии его используют для удаления пигментных пятен на коже лица. Пятна на одежде от пероксида водорода удалить невозможно. Пероксид водорода используют для отбеливания шерсти и шелка, а также меха.

Производство концентрированных (90—98%) растворов постоянно растет. Хранят такие растворы в алюминиевых сосудах с добавкой пиррофосфата натрия $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Концентрированные растворы взрывоопасны. Концентрированный раствор пероксида водорода на окисдном катализаторе при температуре 700°C распадается на пары воды и кислород, который служит окислителем для топлива в реактивных двигателях.

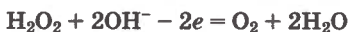
Пероксид водорода может проявлять окислительные и восстановительные свойства. Роль окислителя для пероксида водорода более характерна:



Например, в реакции:



Как восстановитель пероксид водорода выделяет кислород:



Например, в реакции:



Эти реакции используются для качественного и количественного определения пероксида водорода в растворе.

Окислительные свойства пероксида водорода более сильно проявляются в кислотной среде, а восстановительные — в щелочной.

В аптеке можно купить таблетки гидропирита, представляющего собой соединение пероксида водорода с карбамидом (мочевиной) $\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. При растворении в воде получается раствор пероксида водорода и карбамида. Гидропирит используют вместо пероксида водорода как антисептическое средство и при покраске волос. Одна таблетка гидропирита (1,5 г) соответствует 15 мл (1 столовой ложке) 3%-ного раствора пероксида водорода. Для полоскания рта и горла растворяют 1 таблетку в стакане воды (0,25%-ный раствор пероксида водорода). Для лабораторных работ можно пользоваться гидропири-том, если нет пероксида водорода.

Разложение пероксида водорода. Налейте в пробирку 2—3 мл раствора пероксида водорода и нагрейте на водяной бане. Должно начаться выделение газа. (Какого?) Докажите экспериментально, что это именно тот газ, который вы ожидаете.



В другую пробирку с раствором пероксида водорода бросьте крупишку диоксида марганца. Докажите, что выделяется тот же газ.

Напишите уравнение разложения пероксида водорода и отдельно уравнения приема и отдачи электронов. К какому типу реакций относится эта окислительно-восстановительная реакция?

Рассчитайте ЭДС реакции и константу равновесия, если электродные потенциалы реакций равны соответственно:



Какая из этих двух реакций обладает большей способностью отдавать электроны и какую следует переписать в противоположном направлении?

Из значения ЭДС рассчитайте ΔG реакции и сравните с ΔG , вычисленным из термодинамических данных веществ.

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})}$	-187,8	109,5
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	70,1
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205,0

Результаты ваших расчетов совпали? Если имеется некоторое расхождение в результатах, попытайтесь найти причины.

Обнаружение пероксида водорода. К разбавленному и подкисленному серной кислотой раствору (2—3 мл) иодида калия добавьте несколько капель раствора пероксида водорода. Раствор окрасится в желто-бурый цвет. При добавлении в него нескольких капель раствора крахмала цвет смеси мгновенно становится синим. Напишите уравнение реакции (образующиеся вещества вы знаете!).

Рассчитайте ЭДС реакции, чтобы убедиться, что реакция возможна. Электродные потенциалы (выберите нужную вам реакцию):



Черный сульфид свинца и пероксид водорода. Старые мастера писали свои картины красками, приготовленными на основе свинцовых белил, в состав которых входил белый основной карбонат $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. С течением времени свинцовые белила чернеют, а краски на их основе изменяют свою окраску из-за действия сероводорода, при этом образуется черный сульфид свинца PbS . Если картину осторожно протереть разбавленным раствором пероксида водорода, сульфид свинца переходит в белый сульфат свинца PbSO_4 , и картине почти полностью возвращается ее первоначальный вид.



В пробирку налейте 1—2 мл 0,1М раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ или ацетата $Pb(CH_3COO)_2$ (продается в аптеке как свинцовая примочка). Прилейте немного раствора сероводорода или сульфида натрия. Слейте раствор с образовавшегося черного осадка и подействуйте на него раствором пероксида водорода. Напишите уравнения реакций.

Все соединения свинца ядовиты!

Опыт 2. Озон — окислитель. Озон — важнейшее для жизни природы вещество. Озон образует вокруг Земли на высоте от 10 до 50 км озоносферу с максимумом содержания озона на высоте 20—25 км. Находясь в верхних слоях атмосферы, озон не пропускает к поверхности Земли большую часть ультрафиолетовых солнечных лучей, губительно действующих на человека, животных и растительный мир. В последние годы обнаружены участки озоносферы с сильно пониженным содержанием озона, так называемые озоновые дыры. Неизвестно, образовывались ли озоновые дыры раньше. Также непонятны и причины их образования. Предполагают, что хлорсодержащий фреон, используемый в холодильниках и парфюмерных баллончиках, реагирует с озоном и тем самым уменьшает его концентрацию в верхних слоях атмосферы. Опасность озоновых дыр в атмосфере крайне беспокоит ученых.

В нижних слоях атмосферы озон образуется в результате ряда последовательных реакций между кислородом воздуха и оксидами азота, выбрасываемыми плохо отрегулированными двигателями автомобилей и разрядами высоковольтных линий электропередачи. Озон очень вреден для дыхания — он разрушает ткани бронхов и легких. Озон чрезвычайно ядовит (вреднее угарного газа). Предельно допустимая концентрация в воздухе $10^{-5}\%$.

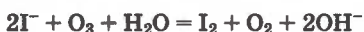
Озон наряду с хлором используют для озонирования воды, чтобы разрушить органические примеси и бактерии. Однако и хлорирование и озонирование воды имеют свои преимущества и недостатки. При хлорировании воды уничтожаются практически полностью бактерии, но образуются крайне вредные для здоровья органические вещества канцерогенного характера (способствуют развитию раковых опухолей) — диоксины и подобные им вещества. При озонировании воды такие вещества не образуются, но озон убивает не все бактерии. Оставшиеся живыми бактерии через некоторое время обильно размножаются, и вода становится даже более загрязненной бактериальной флорой. Поэтому озонирование питьевой воды возможно при ее быстром использовании. Очень эффективно озонирование воды в бассейнах, когда вода непрерывно циркулирует через озонатор. Озон применяют также и для очистки воздуха. Озон относится к числу экологически чистых окислителей, не оставляющих вредных продуктов своего распада.



Озон окисляет почти все металлы (кроме золота и металлов платиновой группы).

Химические способы получения озона неэффективны или слишком опасны. Поэтому советуем вам получить озон в смеси с воздухом в озонаторе (действие небольшого электрического разряда на кислород), имеющемся в школьной физической лаборатории.

Качественно обнаружить озон можно при помощи крахмального раствора иодида калия. Можно этим раствором пропитать полоску фильтровальной бумаги, раствор добавить в озонированную воду или воздух с озоном пропускать через раствор в пробирке. Кислород в реакцию с иодид-ионом не вступает. Уравнение реакции:



Поднесите к озонатору полоску фильтровальной бумаги, смоченную этим раствором. (Почему раствор иодида калия должен содержать крахмал?) Определению озона этим способом мешает пероксид водорода. (Почему?)

Напишите уравнения реакций приема и отдачи электронов. Рассчитайте ЭДС реакции. Электродные потенциалы:

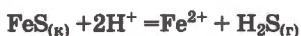


Опыт 3. Изучите восстановительные свойства сероводорода и сульфид-ионов. Сероводород — бесцветный газ с запахом тухлых яиц (в состав некоторых белков входит сера).

Для проведения опытов с сероводородом можно пользоваться газообразным сероводородом, пропуская его через раствор с изучаемым веществом, или приливать к исследуемым растворам заранее приготовленную сероводородную воду (это удобнее). Многие реакции можно проводить с раствором сульфида натрия (реакции на сульфид-ион S^{2-}).

Работать с сероводородом только под тягой! Смеси сероводорода с воздухом сгорают со взрывом.

Сероводород обычно получают в аппарате Киппа действием 25%-ной серной (разбавленной 1:4) или 20%-ной соляной (разбавленной 1:1) кислотой на сульфид железа в виде кусочков размером 1—2 см. Уравнение реакции:



Небольшое количество сероводорода можно получить, поместив кристаллический сульфид натрия в колбу с пробкой, через которую пропущены капельная воронка с краном и отводная трубка. Медленно приливая из воронки 5—10%-ную соляную кислоту (почему не серную?), колбу постоянно встряхивают покачиванием, чтобы избе-



жать местного скопления непрореагировавшей кислоты. Если этого не сделать, неожиданное смешение компонентов может привести к бурной реакции, выталкиванию пробки и разрушению колбы.

Равномерный ток сероводорода получается при нагревании с серой богатых водородом органических соединений, например парафина (одна часть парафина на одну часть серы), при температуре 300 °С.

Для получения сероводородной воды через дистиллированную воду (или прокипяченную) пропускают сероводород. В одном объеме воды растворяется около трех объемов газообразного сероводорода. При стоянии на воздухе сероводородная вода постепенно мутнеет. (Почему?)

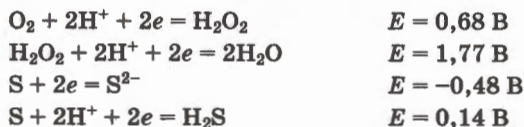
Сероводород — сильный восстановитель: галогены восстанавливаются им до соответствующих галогеноводородов, серная кислота — до диоксида серы и серы.

Сероводород ядовит. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,01 мг/л. Незначительные концентрации сероводорода вызывают головную боль. В то же время сероводородные ванны оказывают лечебное действие на организм человека. Концентрации выше 0,5 мг/л опасны для жизни — происходит раздражение глаз и дыхательных путей. При более высоких концентрациях поражается нервная система. При вдыхе сероводорода возможны остановка сердца и дыхания. Иногда сероводород скапливается в пещерах и канализационных колодцах, и попавший туда человек мгновенно теряет сознание и погибает.

Реакция с пероксидом водорода. Изучите действие раствора пероксида водорода на сероводородную воду или раствор сульфида натрия.

По результатам опытов составьте уравнения реакций. Рассчитайте ЭДС реакции и сделайте вывод о возможности ее прохождения.

Электродные потенциалы (выберите нужные вам):

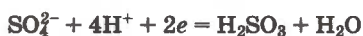


Реакция с серной кислотой. В пробирку с 2—3 мл сероводородной воды (или раствором сульфида натрия) прилейте по каплям концентрированной серной кислоты (осторожно!) до появления мути. Что это за вещество? Какие другие продукты могут получиться в этой реакции?

Напишите уравнения реакций.

Рассчитайте ЭДС реакции, если электродные потенциалы равны:





$$E = 0,17 \text{ В}$$



$$E = 0,36 \text{ В}$$

Опыт 4. Изучите диоксид серы и сульфит-ион. Диоксид серы — важнейший загрязнитель атмосферы, выделяемый автомобильными двигателями, сжигающими плохо очищенный бензин, и топками, в которых сгорают серосодержащие угли, торф или мазут. Ежегодно в атмосферу из-за сжигания угля и нефти выбрасываются миллионы тонн диоксида серы. В природе встречается в вулканических газах. Диоксид серы окисляется кислородом воздуха в триоксид серы, который, поглощая воду (пары), превращается в серную кислоту.

Выпадающие кислотные дожди разрушают дома, памятники архитектуры, высеченные из камня скульптуры; замедляют рост растений и даже приводят к их гибели, убивают живые организмы водоемов; вымывают из пашен малорастворимые в воде фосфорные удобрения, которые, попадая в водоемы, приводят к бурному размножению водорослей и быстрому заболачиванию прудов, рек и медленно текущих рек.

Диоксид серы — бесцветный газ с резким запахом. Получать диоксид серы и работать с ним следует под тягой.

Сернистый газ можно получить, поместив в колбу, закрывающуюся пробкой с отводной трубкой и капельной воронкой, 5—10 г сульфита натрия. Из капельной воронки с 10 мл концентрированной серной кислоты (крайняя осторожность!) приливайте по каплям кислоту к кристаллам сульфита натрия. Вместо кристаллического сульфита натрия можно воспользоваться его насыщенным раствором.

Диоксид серы можно получить также реакцией между металлической медью и серной кислотой. В круглодонную колбу, снабженную пробкой с газоотводной трубкой и капельной воронкой, помещают медные стружки или куски проволоки и приливают из капельной воронки немного серной кислоты (на 10 г меди берется около 6 мл концентрированной серной кислоты). Для начала реакции требуется слабое нагревание колбы. После прекращения нагревания кислоту приливают по каплям.

Это — знакомая вам окислительно-восстановительная реакция. Напишите ее уравнение и уравнения приема и отдачи электронов.

Свойства диоксида серы можно изучать, пропуская его через раствор реагента, или в виде водного раствора (сернистой кислоты). Такие же результаты получаются при использовании подкисленных растворов сульфитов натрия Na_2SO_3 или калия K_2SO_3 . В одном объеме воды растворяется до сорока объемов сернистого газа (получается ~6%-ный раствор).

Диоксид серы токсичен. При легких отравлениях начинается кашель, насморк, головокружение, появляются слезы.



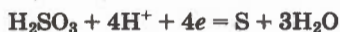
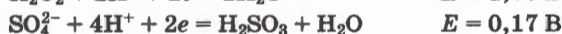
Взаимодействие с пероксидом водорода. Предскажите продукты взаимодействия сернистой кислоты и пероксида водорода. Проверьте свое предположение опытным путем.

К 2—3 мл сернистой кислоты прилейте столько же 3%-ного раствора пероксида водорода. Как доказать образование предполагаемых продуктов реакции?

Тот же опыт повторите с подкисленным и щелочным растворами сульфата натрия.

Напишите уравнения реакций.

Электродные потенциалы (выберите нужные вам) равны:



Реакция между сернистым газом и сероводородом. Реакция протекает между газообразными SO_2 и H_2S и служит для получения серы. Эта реакция интересна также тем, что два загрязнителя атмосферы взаимно уничтожают друг друга. Протекает ли реакция между растворами сероводорода и сернистого газа? Ответьте на этот вопрос с помощью опыта.

Электродные потенциалы для определения возможности прохождения реакции в растворе:



Термодинамические характеристики веществ для определения возможности прохождения реакции между газообразными веществами:

	$\Delta H_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	$S, \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$
$\text{S}_{(\text{к})}$	0	31,9
$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-296,9	248,1
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	-20,9	205,7
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,7	188,7

Опыт 5. Изучите окислительно-восстановительные свойства азотистой кислоты и нитрит-ионов. Азотистая кислота HNO_2 — один из промежуточных продуктов превращения оксидов азота, выброшенных в атмосферу, в азотную кислоту кислотных дождей.

Нитрит-ионы NO_2^- , как и нитрат-ионы NO_3^- — опаснейшие для человека вещества. Ошибочное употребление в пищу вместо поваренной



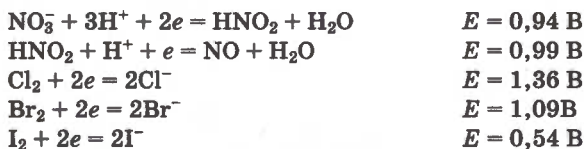
соли таких же малых количеств нитрата натрия или нитрита натрия приводит к смерти.

Избыточное внесение в почву нитратных удобрений (селитры) приводит к накоплению нитрит- и нитрат-ионов во фруктах и овощах. Иногда для быстрого созревания арбузов в них шприцом вводят раствор нитрата натрия. В небольших количествах нитрат натрия добавляют в колбасу, чтобы она дольше хранилась. Мясо, чтобы оно выглядело свежим, также обрабатывают (или раньше обрабатывали) растворами нитратов и нитритов.

Нитраты калия, натрия, кальция и аммония называют селитрами.

Азотистая кислота и нитрит-ионы проявляют окислительные (переход в NO) и восстановительные (переход в NO_3^-) свойства в зависимости от природы реагента. При составлении уравнений реакций, проходящих в нейтральных и щелочных растворах, используется формула нитрит-иона NO_2^- , а в кислотных растворах — формула азотистой кислоты HNO_2 .

Взаимодействие нитрит-ионов с галогенид-ионами. В три пробирки налейте по 2—3 мл раствора нитрита натрия (или калия) и добавьте для подкисления раствора по 1—2 мл разбавленного раствора серной кислоты (~2М, ~10%). Вместо серной кислоты можно воспользоваться уксусной. В каждую пробирку добавьте по отдельности по 1—2 мл (0,1—0,5М) растворов хлорида, бромиды и йодида натрия (или калия). В пробирку с йодидом можно добавить несколько капель раствора крахмала. Электродные потенциалы участников реакций равны (выберите нужные вам):

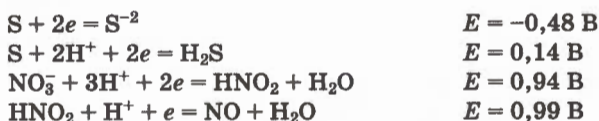


Какие галогенид-ионы реагируют или не реагируют с нитрит-ионами? Напишите уравнения проходящих реакций. Рассчитайте ЭДС. Совпадают ли результаты расчета возможности прохождения реакции, исходя из электродных потенциалов, с результатами опытов? Если не совпадают, то попытайтесь объяснить причины. Как изменяется окислительно-восстановительная способность галогенов и их ионов при переходе вниз по подгруппе элементов периодической таблицы Д. И. Менделеева?

Реакция между нитрит-ионами и сероводородом в водном растворе. Смешайте по 2—3 мл раствора нитрита натрия и сероводородной воды. Вместо сероводородной воды испытайте также раствор сульфида натрия (неподкисленный и подкисленный).



Электродные потенциалы:



Выберите из этих уравнений те, которые вам нужны. Напишите уравнения реакций и рассчитайте ЭДС, чтобы убедиться, что реакция возможна.

Опыт 6. Изучите окислительные свойства хромат- и дихроматионов. Нарисуйте диаграмму распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням атома хрома. Предскажите ожидаемые валентности хрома по числу неспаренных электронов.

При проведении опытов помните об окраске растворов ионов:

Cr^{3+} — фиолетовая. Точнее формула записывается в виде аква-иона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. При уменьшении числа молекул воды, окружающих ион хрома (например, при замене их на гидроксид-ион или хлорид-ион), окраска переходит в зеленую;

CrO_4^{2-} — желтая (хромат-ион, щелочная среда);

$Cr_2O_7^{2-}$ — оранжевая (дихромат-ион, кислотная среда).

Соли дихромовой кислоты $H_2Cr_2O_7$ называются дихроматами. Чаще всего они имеют оранжево-красную окраску. Смесь равных объемов насыщенного раствора дихромата калия и концентрированной кислоты обладает очень сильным окислительным действием и используется в лабораторной практике для мытья посуды и стеклянных приборов.

Хотя дихромат-ион — сильнейший окислитель, но для очистки загрязненных вод не используется из-за того, что реактив дорог и, кроме того, это не экологически чистый окислитель (образуются ядовитые соединения трехвалентного хрома). Соединения хрома токсичны. Дихроматы токсичнее хроматов.

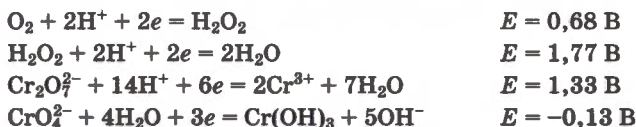
Окисление иона Cr^{+3} . К 2—3 мл 0,5М раствора хлорида или сульфата хрома(III) прилейте столько же 3%-ного раствора пероксида водорода. Если изменений в цвете раствора не замечается, изучите протекание реакции в кислотной и щелочной средах. Для этого отлейте половину раствора в другую пробирку и прилейте в одну раствор разбавленной серной кислоты, в другую — раствор щелочи. Если реакции проходят, напишите их уравнения.

К тому же раствору соли хрома (III) прилейте раствор гидроксида калия до образования осадка и на осадок подействуйте раствором пероксида водорода. В щелочной среде можно ожидать прохождения реакции:



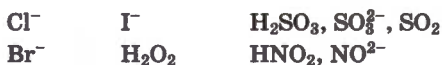


Рассчитайте ЭДС реакций и сделайте выводы о возможности их прохождения. Электродные потенциалы некоторых реакций:



Окислительные свойства дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$. Окислительные свойства хромат-иона CrO_4^{2-} мы изучать не будем, потому что этот ион устойчив в щелочных средах.

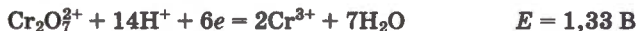
Изучите взаимодействие дихромат-иона с уже известными вам восстановителями:



Учитель скажет, какой опыт вам следует выполнить. Для опытов пользуйтесь 0,5—1М растворами реагентов (H_2O_2 — 3—6%-ный). Количество раствора — 2—3 мл. Сначала в пробирку налейте раствор дихромата калия, затем, если нужно, подкислите раствор приливанием 1—2 мл разбавленной серной кислоты. Затем к раствору прилейте раствор исследуемого восстановителя.

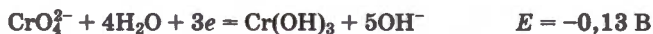
Реакция между $Cr_2O_7^{2-}$ и Cl^- в кислотной среде проходит при нагревании (горячей водой), и с прекращением нагревания хлор перестает выделяться.

Напишите уравнения реакций. Рассчитайте ЭДС реакции. Электродный потенциал $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$:



Электродные потенциалы других реакций найдите в заданиях этого раздела.

По желанию вы можете повторить те же опыты, пользуясь хроматом калия (щелочная среда). Электродный потенциал:



Опыт 7. Изучите окислительные свойства перманганат-иона. Перманганат калия $KMnO_4$ — темные красно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском. Растворим в холодной воде 1:18, в почти кипящей воде 1:3,5. Концентрированный раствор имеет темно-пурпурный цвет, разбавленный — красно-фиолетовый.

Перманганат калия как окислитель широко используется в химической практике и медицине.

Если вы отправляетесь в туристический поход, обязательно возьмите с собой немного перманганата калия. Разбавленные фиолето-



вые растворы перманганата калия (0,1%) используют для промывания ран и полоскания рта и горла. Для обработки ожогов используют более концентрированные растворы (2—5%). При расстройстве желудка рекомендуют выпить полстакана раствора перманганата калия (0,02—0,1%) розового цвета. Крупинка перманганата калия, брошенная в стакан с болотной водой, через полчаса делает ее питьевой. Однако злоупотреблять этим средством нельзя, так как соединения марганца плохо действуют на кровь (понижают ее вязкость и свертываемость).

Перманганат калия иногда используется для очистки загрязненных вод, но это не экологически чистый окислитель, так как в результате реакции образуются не безвредные для человека и природы соединения марганца.

Окислительные свойства перманганата калия сильно зависят от среды раствора. В кислотной среде образуются почти бесцветные ионы Mn^{2+} , в нейтральной среде образуется бурый осадок диоксида марганца MnO_2 (в природе — это минерал гаусманит, используемый для изготовления марганцевых батареек), в щелочной среде — темно-зеленый раствор с манганат-ионами MnO_4^{2-} .

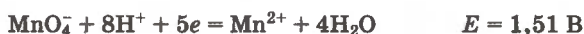
Мы будем ниже изучать окислительные свойства перманганат-иона в кислотной среде.

Исследуйте взаимодействие перманганат-ионов с уже известными вам восстановителями:



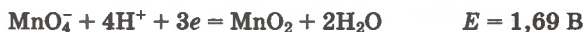
Учитель скажет, какой опыт вам следует выполнить. Для опытов пользуйтесь 0,5—1М растворами реагентов (H_2O_2 — 3—6%-ный). Количество раствора — 2—3 мл. Сначала в пробирку налейте раствор перманганата калия, затем, если нужно, подкислите раствор приливанием 1—2 мл разбавленной серной кислоты. Затем к раствору прилейте раствор исследуемого восстановителя.

Напишите уравнения реакций. Рассчитайте ЭДС реакции. Электродный потенциал $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$:



Электродные потенциалы других реакций найдите в заданиях этого раздела.

При желании вы можете повторить все эти опыты в нейтральной и щелочной средах. Электродные потенциалы реакций:





Опыт 8. Вытеснение водорода металлами из раствора кислоты. Это задание можно выполнять небольшими группами, распределив обязанности между отдельными участниками исследования.

Налейте в отдельные пробирки по 1—2 мл 0,1—1М раствора соляной кислоты и опустите в каждую пробирку пластинку, проволоку или кусочек железа, цинка, меди, алюминия или другого металла, имеющегося в лаборатории. Соберите результаты, полученные участниками исследования. Разделите металлы на два класса — вытесняющие водород и не вытесняющие его.

Сравните результаты вашего исследования с величинами электродных потенциалов металлов.

Электродная реакция	E, V	Электродная реакция	E, V
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,37	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,14
$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,66	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,13
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76	$2H^+(1M) + 2e = H_{2(r)}$	0,00
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,74	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,34
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44	$Ag^+ + e = Ag$	0,80
$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,04		

Попытайтесь объяснить причины возможных несоответствий результатов с ожидаемыми.

Напишите уравнения реакций и рассчитайте их ЭДС.

Опыт 9. Вытеснение металлов из растворов их солей. Это задание также можно выполнять небольшими группами, распределив обязанности между отдельными участниками исследования. Налейте в отдельные пробирки по 1—2 мл растворов солей цинка, железа, кальция, меди, магния, натрия, калия, свинца или других солей, которые имеются в лаборатории. Опустите в каждую пробирку по пластинке (или кусочку) цинка, предварительно очистив поверхность металла от загрязнений. Соберите сведения других участников исследования о том, какие металлы выделяются на поверхности цинка.

Напишите уравнения реакций. Рассчитайте ЭДС реакций, воспользовавшись стандартными электродными потенциалами.

Электродная реакция	E, V	Электродная реакция	E, V
$K^+ + e = K$	-2,93	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,87	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,04
$Na^+ + e = Na$	-2,71	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,14
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,37	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,13
$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,66	$2H^+(1M) + 2e = H_{2(r)}$	0,00
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,34
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,74	$Ag^+ + e = Ag$	0,80



Аналогичным путем проведите опыты, опуская в растворы проволоку или пластинку меди, алюминия, магния, железа, олова, свинца.

Сведите результаты наблюдений в таблицу, отмечая те сочетания «ион-металл», при которых металлы вытеснялись из растворов их солей.

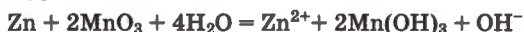
Расположите металлы в такой последовательности, чтобы каждый металл мог вытеснить все следующие за ним металлы из растворов их солей. Сравните ваши результаты с последовательностью металлов, расположенных по их электродным потенциалам.

Опыт 10. Изучение марганцево-цинкового источника электрического тока. Марганцево-цинковый элемент (элемент Лекланше) используют для питания радиоприемников и карманных фонарей. Название этого элемента не совсем точно, так как в элементе используется не металлический марганец, а диоксид марганца. Отрицательным электродом в этом элементе служит цинк, играющий роль батарейного сосуда. В него помещают пасту из желатинированной смеси диоксида марганца и хлорида аммония в качестве электролита. В пасту вставляется графитовый стержень — положительный электрод.

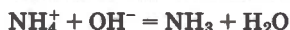
При работе элемента протекают следующие процессы:



Суммарное уравнение



не описывает всех протекающих в элементе реакций. Гидроксид-ионы взаимодействуют с ионами аммония, и образуется аммиак:



Выделяющийся аммиак или гидроксид аммония взаимодействует с ионами цинка, и образуется комплексный ион:



При работе с гальваническими элементами следует научиться определять их полюса. Один из способов определения состоит в том, что полосу фильтровальной бумаги пропитывают раствором хлорида натрия или сульфата натрия с несколькими каплями фенолфталеина. К полоске прикладывают на некотором расстоянии друг от друга концы проводников от элемента или батареи. Пурпурное пятно появится у катода — отрицательного полюса, где образуются гидроксид-ионы.

Снимите с батарейки обертку, на которой указаны ее полюса. Обертку не выбрасывайте. Определите полюса батарейки и проверьте правильность вашего опыта, воспользовавшись оставшейся оберткой.

Напишите уравнение реакции, вызвавшей окраску фенолфталеиновой бумаги.

Опыт 11. Изучите электролиз. В лаборатории опыты по электролизу удобнее всего проводить в U-образной трубке (рис. 110). Эту трубку следует укрепить за одно колено в лапке штатива (резиновая прокладка!). Источником постоянного электрического тока может служить автомобильный аккумулятор (12 В. Очень опасно короткое замыкание!), плоская батарейка (6 В) или соединенные последовательно 3—4 круглые (цилиндрические) батарейки (1,5 В). В трубку залейте примерно до $\frac{3}{4}$ ее вместимости исследуемый раствор. В каждое колено вставьте электроды, которые следует присоединить при помощи припаянной проволоки к источнику тока. Очень удобно, если вы в цепь вставите обычный электрический выключатель.

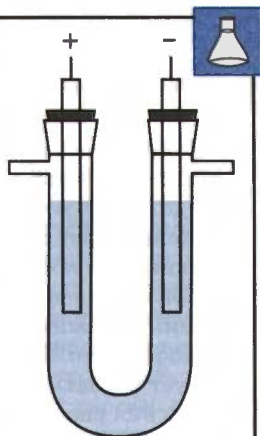


Рис. 110. Лабораторный электролизер

Желательно, чтобы электроды проходили через резиновые пробки. Если U-образная трубка не имеет боковых отводных трубок, в пробках следует сделать продольные прорезы для выхода образующихся при электролизе газов.

Если U-образной трубки нет, можно использовать маленький химический стакан, опустив в него электроды и следя, чтобы они случайно не соприкоснулись.

В качестве электродов можно пользоваться различными токопроводящими материалами. Наилучшим материалом при получении водорода и кислорода является платина, но в школьной лаборатории ее нет. Вместо нее можно пользоваться никелем или нержавеющей сталью. В учебных целях чаще всего пользуются графитовыми электродами от батареек для карманного фонарика, однако образующийся кислород, реагируя с графитом, загрязняется оксидами углерода CO и CO₂. Электроды из железа и никеля сильно окисляются кислородом, и пленки оксидов или гидроксидов затрудняют электролиз.

По указанию учителя проведите электролиз раствора одного из следующих веществ:

- | | |
|---|--|
| 1) HCl | 11) CrCl ₃ (или Cr ₂ (SO ₄) ₃) |
| 2) H ₂ SO ₄ | 12) FeCl ₃ (или Fe ₂ (SO ₄) ₃) |
| 3) NaOH (или KOH) | 13) CoCl ₂ (или CoSO ₄) |
| 4) NaCl (или KCl) | 14. NiCl ₂ (или NiSO ₄) |
| 5) MgCl ₂ (или MgSO ₄) | 15) CuSO ₄ (или CuCl ₂) |
| 6) AlCl ₃ (или Al ₂ (SO ₄) ₃) | 16) NaNO ₃ (или KNO ₃) |
| 7) CaCl ₂ | 17) Na ₃ PO ₄ (или K ₃ PO ₄) |
| 8) ZnCl ₂ (или ZnSO ₄) | 18) K ₂ Cr ₂ O ₇ |

9) Na_2SO_4 (или K_2SO_4)19) Na_2CO_3 (или K_2CO_3)10) MnCl_2 (или MnSO_4)

20) другая соль

по указанию учителя.

Концентрации растворов солей примерно 0,5—1М. Концентрации других растворов могут быть иными: NaOH 1—5М (10—20%-ный), HCl до 5М (20%-ный), NaCl до 5М (30%-ный).

Желательно прибор для электролиза снабдить реостатом, амперметром и вольтметром.

При проведении электролиза обращайте внимание на продукты реакции. Докажите, что образуются именно те вещества, которые вы предполагаете. При описании и объяснении процесса электролиза следует указать, какие ионы перемещаются к катоду или аноду, какие из них разряжаются, какова роль воды в электролизе. Далее следует написать уравнения реакций на катоде и аноде и суммарное уравнение электролиза.

В раствор для электролиза можно добавить несколько капель раствора фенолфталеина, чтобы судить о среде приэлектродного раствора.

При желании можно провести электролиз раствора хлорида натрия с перегородкой (диафрагмой), для этого в нижнюю часть электролизера следует вставить плотный комок ваты, ткани, фильтровальной бумаги или другого подобного материала и налить в сосуд раствор (с несколькими каплями фенолфталеина). Если вы изучаете электролиз раствора хлорида натрия, докажите образование на катоде водорода и раствора щелочи, а на аноде — кислорода и кислоты. Постарайтесь также выяснить, образуется чистый кислород или же в смеси с хлором.

Опыт 12. Изучите коррозию.

1. В три пробирки налейте по 2—3 мл 1М растворов соляной, серной и уксусной кислот. В каждую пробирку поместите по кусочку цинка примерно одинаковой величины. Сравните качественно скорости выделения водорода и приведите объяснения.

2. В маленький стеклянный стаканчик налейте 0,1М раствор соляной кислоты (можно взять согнутую под углом $\sim 90^\circ$ стеклянную трубку). Погрузите в раствор узкую полоску цинка. Что происходит? Рядом погрузите медную проволочку. Что вы наблюдаете? Прикоснитесь в растворе медной проволокой к цинку. Объясните, почему водород стал выделяться на меди. Разъедините металлы и, не вынимая их из раствора, соедините находящиеся над поверхностью концы. На каком металле выделяется водород? Дайте объяснения вашим наблюдениям.

Что произойдет, если вместо меди взять алюминий?

3. В пробирку с 2—3 мл 0,1—0,2М раствора сульфата меди опустите кусочек цинка. Через 4—5 мин слейте раствор и промойте металл водой. Что произошло с цинком?



Налейте в две пробирки по 3—4 мл 1М раствора соляной кислоты. В одну пробирку поместите кусочек омедненного цинка, а в другую — неомедненного. В какой из пробирок и почему водород выделяется в большем количестве?

4. Приготовьте кусочки (фольга, проволока и т. п.) цинка, олова, алюминия, меди, свинца и других металлов. Обрезками железной проволоки длиной 5—6 см (тщательно очищенной наждачной бумагой) обмотайте имеющиеся кусочки металлов. Вместо проволоки можно воспользоваться обычными тонкими железными канцелярскими скрепками. В несколько пробирок (по числу кусочков металла) налейте по 5 мл дистиллированной воды, 1 мл 1М раствора серной кислоты и 1 мл 1 М раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ (это вещество является реактивом на ионы Fe^{2+} , в присутствии которых раствор окрашивается в синий цвет за счет образования «турбулевой сини»).

В одну из пробирок с раствором поместите кусочек железа (проволока, гвоздь) без контакта с другим металлом. Реагирует ли железо с кислотой?

В другие пробирки поместите кусочки металлов, обмотанные железной проволокой. Отметьте те металлы, в контакте с которыми железо не растворяется в серной кислоте, т. е. не обнаруживается понижения раствора. Какой из металлов защищает железо от коррозии? Почему не все они используются для защиты железа от коррозии?

5. Железную проволоку (скрепку) опустите на 1—2 мин в концентрированную азотную кислоту. (Осторожно! Опыт выполняет учитель!) Взаимодействует ли железо с концентрированной азотной кислотой? Затем извлеките проволоку из кислоты, промойте ее дистиллированной водой и внесите в раствор серной кислоты. Сравните поведение в серной кислоте обработанной в азотной кислоте проволоки и необработанной. Извлеките из кислоты проволоку, промойте ее водой и часть ее потрите наждачной бумагой или отшлифуйте напильником и снова погрузите в раствор серной кислоты. Дайте объяснения вашим наблюдениям.

Повторите этот опыт, обрабатывая железную проволоку концентрированными растворами серной, соляной, фосфорной и уксусной кислот. Какие кислоты создают на железе защитные пленки? Каков может быть состав этой пленки?

6. В две пробирки налейте раствор (0,1М) сульфата меди и хлорида меди (если в лаборатории нет хлорида меди, можно в раствор сульфата меди добавить немного кристалликов хлорида натрия). В каком из растворов алюминий растворяется?

Объяснить понятно этот опыт трудно, но считается, что хлорид-ионы способствуют коррозии алюминия. Этот опыт показывает, что часто случайные факторы оказываются существенными для процесса коррозии.



7. Налейте в несколько пробирок по 3 мл 1М раствора соляной кислоты. В одну прилейте 1 мл воды, а в другие добавьте следующие реактивы (в зависимости от имеющихся в лаборатории): по 1 мл 40%-ного формалина и глицерина. В другие пробирки внесите приблизительно по 0,5 г измельченных уротропина (сухой спирт), карбамида (мочевина), сахара, крахмала, желатина, дихромата калия, фосфата натрия, сульфата меди, соды или какого-либо другого вещества, которое, по вашему мнению, может замедлить скорость растворения железа в кислоте. В каждую пробирку положите по кусочку железа (стружка, проволока, гвоздик, скрепка) желательной одинаковой площади поверхности.

Качественно скорость коррозии оцените по скорости выделения водорода. Скорость коррозии можно также оценить по времени появления синей окраски в присутствии красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Это вещество является реактивом на ионы Fe^{2+} , в присутствии которых раствор окрашивается в синий цвет за счет образования «турнбулевой сини».

Опыт 13. Комплексные соединения железа. В этих лабораторных исследованиях мы изучим комплексные соединения двухвалентного и трехвалентного железа.

Для опытов вам понадобится по 50 мл 0,1—0,5М растворов солей железа.

Растворы, содержащие Fe^{2+} , могут быть приготовлены из соли Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (в этом растворе ионы Fe^{2+} вполне устойчивы) или из железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. В этом растворе Fe^{2+} медленно окисляется до Fe^{3+} , и выпадает желтый осадок основной соли. Для предотвращения ее образования раствор подкисляют серной кислотой и помещают в него немного металлического железа (стружки). Можно в раствор сульфата железа добавить некоторое количество сульфата аммония, чтобы состав раствора примерно отвечал составу соли Мора.

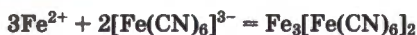
Растворы, содержащие Fe^{3+} , могут быть приготовлены из хлорида железа $FeCl_3$, из сульфата железа $Fe_2(SO_4)_3$ или железоаммониевых квасцов $(NH_4)_2 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Растворы тех же концентраций желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ и красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ готовятся из этих препаратов.

Ниже при изучении комплексных солей железа потребуются знания о качественных реакциях на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Для выполнения опытов наливайте в пробирки по 2—3 мл растворов солей железа и по столько же миллилитров растворов реактивов.

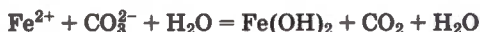
Реакции катиона Fe^{2+} . Гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ из растворов, содержащих ионы Fe^{2+} или $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, выделяет синий осадок «турнбулевой сини»:



«Турнбулева синь» нерастворима в соляной кислоте. Наилучшая среда для образования сини — кислотная ($\text{pH} = 2$), для чего 2—3 мл раствора в пробирке подкислите одной-двумя каплями соляной кислоты. Осадок сини разлагается под действием щелочи с выделением гидроксида железа. Ионы Fe^{3+} образованию «турнбулевой сини» не мешают.

Фосфат натрия Na_2HPO_4 из растворов Fe^{2+} выделяет осадок смеси малорастворимых фосфатов железа FeHPO_4 и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Осадок нерастворим в соляной и уксусной кислотах.

Карбонаты натрия или калия при действии на растворы Fe^{2+} образуют осадок гидроксида железа:



Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, окисляясь кислородом воздуха, переходит в бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Окисление ускоряется при нагревании.

Проведите все рассмотренные реакции и убедитесь, что они могут служить для доказательства присутствия ионов Fe^{2+} в растворе.

Реакции катиона Fe^{3+} . Образование кроваво-красного раствора при добавлении тиоцианата (роданида) калия KNCS или аммония NH_4NCS является одной из наиболее чувствительных реакций на ион Fe^{3+} . Обычно уравнение реакции записывают так:



В водном растворе координационное число железа равно 6, поэтому правильное уравнение реакции записывать в виде координационной формулы $[\text{Fe}(\text{NCS})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ или другой формулы с различным содержанием тиоцианат-ионов и молекул воды.

Реакцию лучше проводить в кислотной среде (при $\text{pH} = 2$). Многие ионы мешают этой реакции, например, фторид-ион F^- , образующий бесцветный комплексный ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с ионами Fe^{3+} образует синий аморфный осадок берлинской лазури:



Наилучшие условия для проведения реакции — кислотная среда ($\text{pH} = 2$), для этого 2—3 мл раствора в пробирке следует подкислить одной-двумя каплями соляной кислоты. Ион Fe^{2+} не мешает обнаружению Fe^{3+} . Следует избегать избытка $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, так как при этом образуется растворимая в воде комплексная соль $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 с Fe^{3+} дает желтоватый осадок фосфата железа:





При действии растворов щелочей на растворы с Fe^{3+} образуется красно-бурый осадок гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Этот гидроксид железа не обладает выраженными амфотерными свойствами и растворяется только в кислотах.

При действии растворов ионов CO_3^{2-} (карбонаты натрия или калия) образуется бурый осадок основных солей типа $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$, переходящих при кипячении раствора в $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Проведите все рассмотренные реакции и убедитесь, что они могут служить для доказательства присутствия ионов Fe^{3+} в растворе.

Сравнительное изучение растворов ионов Fe^{3+} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

а) Докажите присутствие или отсутствие в растворах FeSO_4 и $\text{K}_4\text{Fe}[(\text{CN})_6]_3$ ионов Fe^{2+} .

б) Определите среду растворов FeSO_4 и $\text{K}_4\text{Fe}[(\text{CN})_6]_3$. Объясните полученные результаты.

в) Исследуйте, образуется ли осадок гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при действии на растворы раствором щелочи (KOH или NaOH).

г) Подействуйте на изучаемые растворы раствором карбоната натрия (сода).

д) Испытайте действие на растворы сероводородной воды или раствора сульфида натрия.

е) Испытайте действие на растворы растворов фосфорной кислоты и фосфатов натрия.

ж) Что произойдет, если в растворы поместить пластинки меди или цинка?

з) Проверьте, будет ли проходить электролиз растворов изучаемых солей.

Сравнительное изучение растворов ионов Fe^{3+} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

а) Докажите присутствие или отсутствие в растворах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ионов Fe^{3+} .

б) Определите среду растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Объясните полученные результаты.

в) Исследуйте, образуется ли осадок гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при действии на растворы раствором щелочи (KOH или NaOH).

г) Подействуйте на изучаемые растворы раствором карбоната натрия (сода).

д) Испытайте действие на растворы сероводородной воды или раствора сульфида натрия.

е) Испытайте действие на растворы растворов фосфорной кислоты и фосфатов натрия.

ж) Что произойдет, если в растворы поместить пластинки меди или цинка?



з) Проверьте, будет ли проходить электролиз растворов изучаемых солей.

Опыт 14. Изучите двойную соль. Возьмите раствор любой двойной соли (соль Мора, квасцы и др.).

Докажите, что при растворении двойной соли в воде происходит диссоциация на составляющие ее ионы.

Если в состав двойной соли входит ион аммония NH_4^+ , то реактивом на этот ион может служить реактив Несслера, комплексная соль $\text{K}_4[\text{HgI}_4]$. Этот реактив приводит к пожелтению раствора или образованию осадка.

Сульфат-анион наиболее просто обнаруживается при добавлении нескольких капель подкисленного соляной кислотой раствора хлорида бария (образуется белый осадок сульфата бария).

Опыт 15. Исследуйте тиоцианатный комплекс иона Fe^{3+} . Раствор, содержащий ионы Fe^{3+} , точнее, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, почти бесцветен. При добавлении тиоцианата (роданида) натрия NaNCS или аммония NH_4NCS раствор приобретает интенсивный кроваво-красный цвет, что обычно объясняют образованием тиоцианата железа $\text{Fe}(\text{NCS})_3$:



По изменению окраски раствора при изменении концентраций реагирующих веществ судят о содержании в растворе тиоцианата железа и о смещении равновесия.

Для эксперимента вам понадобятся сильно разбавленные растворы (0,002—0,002M) хлорида железа и тиоцианата аммония или калия, а также концентрированные (насыщенные) растворы этих солей.

В четыре маленькие пробирки внесите по пять — десять капель разбавленного раствора хлорида железа. Далее в каждую пробирку прилейте по две-три капли разбавленного раствора тиоцианата. Отметьте окраску растворов. Один раствор сохраните для сравнения с результатами последующих опытов. В оставшиеся растворы прибавьте по отдельности по несколько капель насыщенных растворов хлорида железа, тиоцианата аммония (или калия) и хлорида аммония (или хлорида калия).

Этот эксперимент очень удобно проводить на белой кафельной плитке, помещая на нее по одной-две капли растворов.

Объясните результаты опытов, пользуясь принципом смещения равновесия Ле Шателье.

Напишите выражение константы равновесия. Проверьте, совпадают ли результаты эксперимента с теми выводами, которые можно сделать при рассмотрении константы равновесия.

Теперь начинается ваше научное исследование, результаты которого в научной литературе почти не объяснены. Напишите уравнение



реакции, представив сильные электролиты в виде ионов. Напишите уравнение реакции в сокращенном ионном виде. Каков вид константы равновесия? Объясните, пользуясь ионным уравнением (если вы его составили), результаты предыдущих опытов.

Теперь проведите опыты, которые помогут вам объяснить результаты ранее сделанных опытов. Вы можете провести любые опыты (только не взрывоопасные). Было бы хорошо, если бы вы заранее знали, с какой целью проводите опыт (т. е. заранее выдвигали гипотезу).

Этот эксперимент можно выполнять группой по два-три человека. Результаты также желательно объяснить группой или даже всем классом. Отчет о проведенном эксперименте составляется индивидуально.

Опыт 16. Получите золь гидроксида железа(III). В конической колбочке нагрейте до кипения 85 мл дистиллированной воды и небольшими порциями прилейте 15 мл 2% -ного раствора хлорида железа(III). Кипячение продолжайте еще 2—3 мин. Раствор гидрозоля сохраните для последующих опытов.

(По другому рецепту для быстрого приготовления золя гидроксида железа рекомендуется 3 мл 2% -ного раствора FeCl_3 влить в 100 мл кипящей воды.)

Опишите наблюдавшиеся явления. Золь гидроксида железа имеет красно-коричневый цвет. Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида железа. Составьте формулу мицеллы золя.

Так как при повышении температуры равновесие гидролиза смещается в сторону малорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$, при понижении температуры гидрозоль может снова перейти в раствор, поэтому исследование свойств полученного коллоидного раствора следует производить быстро, не дав ему остыть.

Попытайтесь отфильтровать золь от раствора. Каковы результаты? Объясните их.

Опыт 17. Определите знак заряда коллоидной частицы. В водной среде капилляры целлюлозы бумаги заряжаются отрицательно, а находящаяся в них вода — положительно. Поэтому по капиллярам фильтровальной бумаги могут передвигаться только частицы, имеющие тот же заряд, что и целлюлоза, т. е. отрицательно заряженные частицы. Положительно заряженные частицы осаждаются на стенках капилляров в самом начале пути.

Если в коллоидный раствор поместить конец фильтровальной бумаги и раствор будет перемещаться вдоль нее, то, значит, коллоидные частицы заряжены отрицательно.

Можно поступить по-иному. Нанесите каплю раствора золя на кушочек фильтровальной бумаги. Капля распространится по поверхности бумаги. Если частицы золя заряжены отрицательно, они после-



дуют по бумаге вместе с водой и получится большое окрашенное пятно. В случае положительно заряженной частицы образуется маленькое окрашенное пятно по размеру капли, а вода (раствор) расплывется намного дальше.

При исследовании бесцветного коллоидного раствора пропитанную раствором бумагу следует высушить и обработать реактивом, окрашивающим вещество коллоидных частиц.

Каков заряд полученного вами золя гидроксида железа?

Опыт 18. Коагуляция золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Налейте в три пробирки желательные равные объемы (по 2 мл) золя гидроксида железа. По каплям (можно пользоваться пипеткой) приливайте в пробирки 0,1М растворы солей: в первую пробирку — NaCl , во вторую — Na_2SO_4 , в третью — Na_2PO_4 . Определите число капель каждого раствора, которое требуется, чтобы вызвать появление мути, т. е. начало процесса коагуляции.

Сравните коагулирующее действие растворов. Как оно связано с зарядом аниона?

Определите универсальным индикатором pH, при котором начинается коагуляция гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для этого к 2—4 мл раствора золя добавьте несколько капель индикатора и приливайте по каплям 0,1 или 0,01М растворы кислоты или щелочи.

Изучите защитное действие лиофильных коллоидов на золь гидроксида железа. В две пробирки налейте по 10 мл золя гидроксида железа и добавьте в каждую по 2 мл 0,5% -ного раствора желатины и крахмала. Растворы хорошо перемешайте и разлейте каждый по трем пробиркам. В пробирки по каплям (можно пользоваться пипеткой) приливайте 0,1М растворы солей: в первую пробирку — NaCl , во вторую — Na_2SO_4 , в третью — Na_2HPO_4 . Определите число капель каждого раствора, которое требуется, чтобы вызвать появление мути, т. е. начало процесса коагуляции. Обладают ли растворы желатины и крахмала защитным действием?

Опыт 19. Перезарядка частиц золя. 3—5 мл полученного ранее раствора золя гидроксида железа с положительно заряженными частицами влейте в раствор гидроксида натрия. При этом должна произойти перезарядка частиц, т. е. изменение знака их заряда. Благодаря перезарядке частиц многие золи, легкокоагулирующие от прибавлений небольших количеств электролитов, при их высокой концентрации не коагулируют. Определите знак заряда частиц золя после перезарядки.

Опыт 20. Приготовьте золь гидроксида железа пептизацией. К раствору FeCl_3 прилейте по каплям раствор NH_4OH или NaOH . Образовавшийся осадок отделите от раствора декантацией или фильтрованием. Промойте осадок несколько раз водой и, залив его небольшим

количеством воды, разделите на две части по пробиркам. К одной части добавьте раствор FeCl_3 , к другой — раствор HCl . Через некоторое время раствор над осадком станет темно-красным, что говорит об образовании золя. Определите заряд частиц золя (сообщалось, что он положительный). Напишите предполагаемую формулу мицеллы.

Опыт 21. Получите гель кремниевой кислоты. В пробирку налейте 1—2 мл 2М раствора соляной кислоты и добавьте при встряхивании 2—3 мл 10%-ного раствора силиката натрия (растворимое стекло, силикатный клей). Постарайтесь составить формулу мицеллы образующегося золя кремниевой кислоты. Почему золь через некоторое время застудневает и переходит в гель?

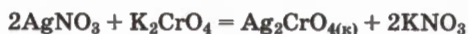
Попытайтесь найти способы стабилизации золя кремниевой кислоты.

Опыт 22. Получите гель гидроксида алюминия. Налейте в стаканчик 40—50 мл 10%-ного раствора сульфата алюминия и прилейте по каплям раствор щелочи до образования геля. Разлейте полученный гель по нескольким пробиркам и изучите его устойчивость (влияние температуры, действие различных электролитов и т. п.). Почему гель $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получить значительно труднее и pH очень неустойчив? Как можно использовать гель гидроксида алюминия для очистки воды от механических загрязнений? Предложите эксперимент и попытайтесь его осуществить.

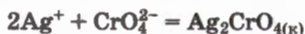
Опыт 23. Изучите набухание желатины. В несколько маленьких пробирок насыпьте по 0,5 г порошка желатины (смесь белковых веществ животного происхождения) и в каждую прилейте по 3 мл растворов с различными значениями pH, например 2; 4,7; 7; 9 или др. (буферные растворы или имеющиеся в лаборатории растворы кислот и щелочей). Желательно, чтобы один из растворов имел pH 4,7 (ацетатный буферный раствор), отвечающий изоэлектрической точке желатины. Содержимое пробирок перемешайте взбалтыванием.

Через некоторое время отметьте степень набухания желатины в зависимости от среды раствора. При каком значении pH раствора желатины набухает меньше всего (или больше всего)? Какова вязкость растворов желатины? Объясните наблюдаемые вами явления.

Опыт 24. Пространственные структуры в геле. Проведите реакцию образования дихромата серебра в геле желатины. При сливании растворов нитрата серебра и дихромата калия образуется малорастворимый осадок дихромата серебра красного цвета:



или в сокращенном молекульно-ионном виде:





(Этот опыт довольно длителен, поэтому его лучше всего начинать в начале урока.)

Приготовьте раствор дихромата калия (100 мл воды и 0,6 г дихромата калия). К 4 г желатины прилейте 100 мл воды комнатной температуры и оставьте на 1 ч для набухания желатины, после чего нагрейте раствор до температуры 70—80 °С. 20 мл раствора дихромата калия влейте в теплый раствор желатины. Перемешайте образовавшийся раствор и налейте его в пробирку до половины. Подождите, пока гель не загустеет.

В пробирку добавьте 2—3 мл 0,5М раствора нитрата серебра. Наблюдайте за тем, что происходит в слое гелями каждые 45—60 мин записывайте результаты наблюдений.

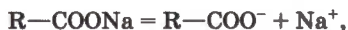
Попытайтесь объяснить причины образования пространственной периодической структуры (см. материал о колебательных реакциях).

Опыт 25. Приготовьте эмульсию. В колбочку на 100 мл налейте 50 мл воды и прибавьте 5—10 мл какой-либо органической жидкости, малорастворимой в воде, например, бензина, подсолнечного масла, машинного масла и т. п. Закройте колбочку пробкой. Сильным встряхиванием перемешайте смесь. Образуется ли эмульсия? Добавьте в сосуд несколько миллилитров раствора мыла (2—5%), или несколько капель шампуня, или щепотку стирального порошка. Снова сильно встряхните смесь. Образовалась ли эмульсия? Как быстро происходит расслоение эмульсии после прекращения взбалтывания?

Предложите стабилизаторы эмульсии и проверьте их действие. Если оказалось, что приготовленная вами эмульсия устойчива, предложите способы ее разрушения (коалесценция) и ускорения расслаивания.

Стабилизирующее действие мыла на эмульсию объясняется тем, что мыло представляет собой вещество с общей формулой $R-COONa$, где R — углеводородная часть молекулы. Молекулы мыла адсорбируются на поверхности капелек малорастворимой органической жидкости так, что часть R входит в каплю органической жидкости, а группа $-COO^-$ обращена в сторону воды.

Стабилизирующее действие мыла усиливается электролитической диссоциацией:



приводящей к приобретению каплей эмульсии заряда.

Строение мицеллы эмульсии органической жидкости (R') в водно-мыльном растворе можно схематически представить формулой



Уксусная кислота имеет формулу CH_3COOH . Можно ли раствор уксусной кислоты использовать для получения эмульсии?



Опыт 26. Изучите молоко как эмульсию. Как влияет устойчивость эмульсии молока при введении в него растворов солей, кислот или щелочей?

Определите pH, при котором эмульсия становится неустойчивой. Какая среда способствует повышению устойчивости эмульсии?

Какая из кислот — уксусная, лимонная, соляная или серная (при их одинаковой концентрации) — обладает более сильным коагулирующим действием? Почему?

Для быстрого приготовления творога рекомендуют к 1 л молока прилить две столовые ложки 10%-ного раствора хлорида кальция. Через несколько секунд после добавления хлорида кальция молоко свертывается, и на дно сосуда осаждаются плотные белые хлопья. Что представляет собой этот продукт? Творог ли это? Какова причина осаждения — ионы кальция или хлорид-ионы? Проведите опыты для ответа на этот вопрос. Почему рекомендуется брать хлорид кальция, а не хлорид натрия? Изучите влияние температуры на образование творога.

В литературе встречаются мнения, что при повышенных температурах (до 100 °C) молоко — это эмульсия, а при низких температурах (до 0 °C) — золь. Объясните это утверждение. Не смогли бы вы экспериментально подтвердить или опровергнуть это утверждение?

Имеют ли заряд частицы молока? Как проверить ваш ответ?

Опыт 27. Растворимость карбоната кальция. В три пробирки налейте по 1—2 мл раствора хлорида кальция и добавьте по 1—2 мл раствора карбоната натрия (сода) или калия (поташ). Напишите уравнение реакции. Объясните ее прохождение, пользуясь произведением растворимости $IP_{CaCO_3} = 3,8 \cdot 10^{-9}$. В одну пробирку добавьте немного соляной кислоты, в другую — уксусной, в третью — серной. Объясните наблюдавшиеся явления, используя представления о смещении равновесия ($IP_{CaSO_4} = 2,5 \cdot 10^{-9}$).

Тот же опыт проведите с мелом и мрамором, взяв их по маленькому кусочку.

Рассчитайте растворимость карбоната и сульфата кальция.

Подумайте, почему этот опыт может представлять интерес для вашей будущей профессиональной деятельности.

Опыт 28. Растворимость фосфатов кальция. Налейте в три пробирки по 2—4 мл раствора хлорида кальция (0,1M) и по 2—4 мл растворов солей — в первую пробирку Na_3PO_4 во вторую — Na_2HPO_4 и в третью — NaH_2PO_4 . Что наблюдается? Произведения растворимости фосфатов кальция равны $IP_{Ca_3(PO_4)_2} = 2,0 \cdot 10^{-29}$, $IP_{CaHPO_4} = 2,7 \cdot 10^{-7}$ и $IP_{Ca(H_2PO_4)_2} = 1 \cdot 10^3$, предполагая, что в растворе имеются ионы Ca^{2+} и один из ионов — PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} или $H_2PO_4^-$. Рассчитайте растворимость каждого из фосфатов кальция.



Осадок, находящийся в каждой из пробирок, разделите на шесть — восемь частей и испытайте растворимость в концентрированных и разбавленных серной, соляной и уксусной ($K = 1,82 \cdot 10^{-5}$) кислотах. Составьте таблицу по результатам опытов (осадок растворяется, не растворяется). Объясните результаты опытов и сформулируйте выводы. В чем состоит важность этого опыта?

Опыт 29. Вычислите произведение растворимости гидроксида. Приготовьте немного (0,5 г) какого-либо (по указанию учителя) гидроксида, например $Mg(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и др.

К 5—10 мл 0,1М раствора соответствующей соли прилейте раствора щелочи до образования осадка. Для амфотерных гидроксидов остерегайтесь избытка щелочи! Осадок отделите от раствора (декантация, центрифугирование или фильтрование) и промойте несколько раз дистиллированной водой. Осадок перенесите в маленькую колбочку и прилейте 40—50 мл дистиллированной воды. Взболтайте для образования насыщенного раствора.

При помощи универсального индикатора или набора индикаторов определите pH насыщенного раствора гидроксида. Напишите уравнение реакции диссоциации гидроксида и составьте выражение произведения растворимости. Рассчитайте ПР гидроксида по известному вам значению концентрации гидроксид-ионов (моль/л).

Прежде чем начинать исследование, вам следует сформулировать вывод, для каких гидроксидов этот способ применим. Ниже приведены произведения растворимости некоторых гидроксидов:

$Mg(OH)_2$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$Fe(OH)_3$	$3,8 \cdot 10^{-38}$
$Ca(OH)_2$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$Fe(OH)_2$	$7,1 \cdot 10^{-16}$
$Sr(OH)_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$Mn(OH)_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
$Ba(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$Co(OH)_2$	$2,0 \cdot 10^{-16}$
$Zn(OH)_2$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$Ni(OH)_2$	$6,3 \cdot 10^{-8}$

Данный способ определения ПР гидроксида очень приближенный, так как значение pH вы определяете с погрешностью 0,5 единицы pH. Точные данные могут быть получены с использованием pH-метров.

Если вы определите pH при двух температурах — T_1 и T_2 (например, 20 и 30 °C), то сможете рассчитать изменения энтальпии и энтропии при растворении, составив систему двух уравнений:

$$\begin{cases} -RT_1 \ln PP_1 = \Delta H - T_1 \Delta S \\ -RT_2 \ln PP_2 = \Delta H - T_2 \Delta S \end{cases}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вы изучили основные закономерности протекания реакций между неорганическими веществами. Одновременно вы ознакомились со свойствами некоторых неорганических веществ.

Закономерности химических реакций необходимо знать каждому образованному человеку, но многое из рассмотренного вами окажется особенно полезным, если вы будете изучать химию в институте или заниматься научно-исследовательской работой.

Как вы думаете, почему каждый из нас знает, что кристаллический перманганат калия — это блестящие черно-фиолетовые кристаллы, а его раствор имеет красновато-фиолетовую окраску? А знаете ли вы цвет оксида серебра? Наверное, нет, потому что вам это не нужно! Человек запоминает и знает то, что ему нужно, с чем он постоянно сталкивается в быту или в науке! Запоминать фактологический материал следует как можно в меньшем количестве. Намного полезнее научиться предсказывать то, что вам потребуется для работы.

Поэтому будущий химик должен развить в себе творческое мышление, способность работать с научной литературой и самостоятельно проводить эксперимент. Как вы сами считаете, изучение химии по этому учебнику развило ваше творческое мышление, научило пользоваться сведениями из научных текстов, вы сможете ставить хотя бы простые химические опыты, ваша научная речь стала богаче, вам легче теперь обсуждать возникающие проблемы с вашими коллегами (одноклассниками), вы меньше стали бояться, что вас учитель вызовет к доске и попросит перед всем классом ответить на вопрос, вы не опасаетесь контрольной работы или даже экзамена? К огромному сожалению, предстоящие вам многочисленные экзамены будут оценивать в основном вашу память, а не ваше мышление.

Если вы заметили творческие изменения в себе, значит, вы не зря изучали химию по этому учебнику! Теперь полученные знания вы можете использовать для более глубокого объяснения тех вопросов химии, которые не вошли в этот учебник, например, химические процессы различных производств. Объясните их происхождение, пользуясь приобретенными знаниями из учений о направлении химических процессов и об их скорости. Не забывайте также к вашим объяснениям привлекать все доступные вам сведения о строении участвующих в реакциях веществ и о периодическом изменении их свойств.

Помните — уровень развития вашего творческого мышления будет зависеть от того, насколько разносторонне вы рассматриваете изучаемые реакции и вещества. Чем больше сведений (из учебников, другой литературы, из научных журналов и т. п.) вы используете в ответе, тем более многосторонним будет ваш рассказ, более высоким творческим мышлением вы обладаете.

В этом учебнике мы не изучали отдельно химию элементов. Просмотрите внимательно весь текст и соберите имеющиеся в нем сведения о химии водорода, углерода, азота, кислорода, натрия, серы, хлора, фосфора, железа и др.

План обзора может быть примерно таким:

1. Строение ядра атома.
2. Предсказание относительной распространенности ядер атомов в природе (много, мало). Перечень соединений, в виде которых элемент встречается на Земле.
3. Строение электронных оболочек атомов. Предскажите наиболее устойчивые валентные состояния атомов и отвечающие им соединения.
4. Обсудите методы получения, свойства и реакции следующих классов веществ изучаемого элемента: а) оксиды; б) гидроксиды; в) кислоты; г) соли и др.
5. Способы получения важнейших для данного элемента веществ в лаборатории и в промышленности.
6. Использование (химическое) этих веществ в быту, в промышленности и в сельском хозяйстве.
7. Сравнение свойств атомов, простых веществ и соединений этого элемента со свойствами соседних по группе и периоду элементов в периодической таблице Д. И. Менделеева.

Очень советую вам составить картотеку по свойствам элементов и внести в нее сведения из этого учебника, а также из других учебников и пособий. Когда вы читаете журналы «Химия и жизнь», «Наука и жизнь», «Природа», «Химия в школе» или газету «Химия» (приложение к газете «Первое сентября»), выписывайте на карточки все, что показалось вам новым и интересным.

Выпишите формулы, наиболее важные для теоретической химии, и проверьте, знаете ли вы, что они означают.

Итак, вы изучили этот курс, и вам, наверное, интересно узнать, насколько вы продвинулись. Выполните ту самую первую контрольную работу, которую вы писали в начале курса.

Напишите сочинение на тему «Научное описание воды». Это то же самое, что написать все, что вы знаете о воде. Перечислите фак-

торы, которые влияют на разложение промышленных отходов, сброшенных в водоем. Предложите решение задачи о природной катастрофе в Африке. Ответьте на вопросы о проекте освоения Луны.

Найдите у себя ваши работы, которые вы выполнили в начале учебного года по этим темам. Сравните прошлые и настоящие работы, и вам станет ясно, насколько продвинулись вы в деле приобретения глубоких и прочных знаний по химии.

Вы можете количественно оценить изменения, которые произошли в вашем химическом мышлении. Важнейшей мерой творческого научного мышления является устная и письменная речь. Оцените свою письменную речь следующим способом. Подсчитайте в каждой из работ число использованных вами научных терминов, например изобарный потенциал, энергия активации, водородная связь и т. п. Тот, кто использовал большее число научных терминов, обладает более развитым научным мышлением!

Предложите свои собственные подходы к оценке развития химического мышления и испытайте их на своих работах.

Теперь пусть ваши работы проверит учитель и по уровню развития химического мышления расположит учеников в порядке его понижения. Вы увидите, кто из вас самый сильный в химии.

Изучив этот курс, вы можете работать в химической лаборатории или поступить в химический институт. Однако автор должен вас огорчить. Материал этой книги не успел войти в экзаменационные билеты для поступления в вуз. Поэтому вам придется научиться решать задачи-головоломки, часто встречающиеся в билетах, и выучить наизусть многочисленные определения, законы и формулы, которые любят спрашивать многие экзаменаторы. Посмотрите журнал «Химия и жизнь», в нем публикуются различные вопросы, которые раньше предлагались на экзаменах.

И тем не менее я уверен, что экзамен по химии вы сдадите успешно, потому что, пройдя этот курс химии, вы научились правильно выражать свои мысли, творчески подходить к построению своего ответа, у вас появилась совершенно необходимая для сдачи экзамена уверенность в своих знаниях, вы не боитесь приступить к решению самой непонятной и трудной задачи.

На этом автор прощается с вами, благодарит за работу с этим учебником и надеется на встречу в высшей школе. Доброго и успешного вам научного и жизненного пути!

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

В указателе термины перечислены в алфавитном порядке. Указатель понадобится вам для быстрого поиска недостающих или забытых знаний. Указателем можно пользоваться для сбора материала при подготовке доклада, сообщения, реферата по самым различным темам, например о воде, о свойствах элементов, об ученом-химике и т. п. Указатель может служить также для самопроверки усвоенных знаний — вы читаете слово (термин) и отмечаете, знаете или не знаете, о чем идет речь.

Имейте в виду, что часто термин фигурирующий в указателе, может быть заменен в тексте синонимом или же другим понятием, содержание которого станет понятным после прочтения текста на указанной странице.

Если вы не нашли желаемый термин в указателе, замените его другим, близким по смыслу, и продолжайте поиск.

Авогадро закон — 147
Авогадро число — 35, 36, 39, 147, 165
Агрегатное состояние — 117, 266
Активный комплекс — 224
Аккумулятор — 431
Азот — 107, 108, 184, 198, 207, 209, 210, 232, 235, 239, 256, 263, 479, 482
Актиноиды — 18, 60, 63
Аллотропия — 121, 257
Алмаз — 119, 127, 139, 158, 160, 169, 257, 301
Аммиак — 98, 113—115, 129, 132, 135, 137, 183, 208, 239, 265, 373, 399, 450
Аморфное состояние — 118
Амфотерность — 57, 385—389, 400
Анизотропия — 117
Аррениуса уравнение — 214
Атомная масса — 14, 22
Ацетилен — 105, 107, 112, 162, 188
Аэрозоль — 454

Бензол — 109, 110, 112, 188
Берлинская лазурь — 439, 489
Бифуркация — 284, 292, 296, 299, 309
Бойля — Мариотта закон — 148
Больцмана постоянная — 150, 165, 167
Бора постулаты — 68
Буферные растворы — 381—384, 398—400
Бюретка — 391

Валентность — 35, 43, 65, 86, 96
Ван-дер-Ваальса силы — 121, 135, 163
Вант-Гоффа правило — 211, 242
Вещество — 81, 82, 289
Внешнеорбитальный комплекс — 446
Внутримолекулярное окисление-восстановление — 406
Внутриорбитальный комплекс — 447

Внутренняя энергия — 140, 143
 Вода — 10, 99, 115, 125, 126, 129, 130, 132, 135, 139, 163, 170—172, 183, 185, 191, 198, 199, 211, 230, 231, 239, 256, 261, 266, 267—273, 309, 321, 324, 327, 344, 358, 366, 398, 427, 450
 Водород — 11, 23, 46, 87—90, 92, 113, 163, 185, 199, 204, 207, 230, 231, 237—239, 245, 407, 427
 Водородная связь — 125, 129, 135, 217
 Водородный показатель — 359
 Водородный электрод — 407, 418—420
 Возбужденное состояние — 68
 Возгонка — 172, 269
 Воздух — 151
 Восстановитель — 154, 404, 432
 Время жизни частицы — 205
 Время полупревращения — 201
 Второй закон термодинамики — 180—182, 293
 Высаливание — 464
 Высокоспиновое состояние — 446
 Вязкость — 217, 218, 247

Галогены — 58, 100, 101, 125, 136, 137, 184, 187, 188, 199, 207, 225, 230, 235, 237, 239, 341, 427, 428, 475, 479, 481, 482
 Гальванический элемент — 406—408, 418, 420, 484
 Гальванопластика — 431
 Гальваностегия — 431
 Гей-Люссака закон — 148
 Гелий — 17, 23, 26, 33, 37, 41, 46, 121, 205
 Гель — 464, 494
 Геометрическая изомерия — 448
 Гесса закон — 153, 156, 158
 Гибридизация — 94, 96, 104, 107, 120, 125, 126, 445, 447
 Гидратная изомерия — 448
 Гидроксония ион — 113, 114, 116, 131
 Гидролиз ионов — 370—381
 Гидролиз необратимый — 377, 380, 397, 398
 Глюкоза — 162, 174, 187, 199
 Градиент — 279, 301
 Гранула — 455—457

Графит — 120, 124, 127, 139, 158, 160, 169, 186, 257, 301
 Группы элементов — 17, 42, 62, 125, 129
 Гунда правило — 75

Давление — 148
 Давление насыщенного пара — 323—328, 339
 Двойная связь — 102, 104, 135
 Двойная соль — 443, 444, 491
 Двойной электрический слой — 417, 432, 457
 Диализ — 461, 462
 Делокализация электронов — 109, 111
 Диаграмма состояния — 267, 331
 Диамагнетизм — 44, 96
 Дисперсное состояние — 452—453
 Диспропорционирование — 405
 Диссипация — 281, 299
 Диссоциация — 131, 132, 191, 330, 342
 Диэлектрики — 119
 Джоуль — 142
 Диффузия — 335
 ДНК — 291
 Донорно-акцепторная связь — 112

Железо — 32, 56, 78, 115, 116, 127, 161, 178, 185, 190, 303, 371, 372, 388, 423, 432, 433, 434, 439, 441, 443—448, 451, 466, 487—493
 Жидкость — 128, 170

Закон действующих масс — 196, 251
 Закрытая система — 276
 Заряд коллоидной частицы — 463, 492, 493
 Золь — 454, 461, 463, 466, 493
 Зонная теория — 123

Идеальный газ — 150, 326
 Идеальный раствор — 327, 333
 Изобарный потенциал реакции — 174—188, 259, 366, 410, 421
 Изолированная система — 276, 294

Изоляторы — 119, 123
 Изомерия — 448, 449
 Изотоп — 24, 29, 202
 Изохорный потенциал реакции — 179
 Индикатор — 363, 364, 365, 389, 390, 395—400
 Ингибитор — 218, 228, 230, 424
 Инертные газы — 16, 26, 33, 226
 Интерполяция — 216
 Информация — 169
 Иод — 125, 128
 Ионизационная изомерия — 448
 Ионная связь — 135
 Ионное произведение воды — 358, 366

Калория — 85, 142
 Калориметр — 142, 190
 Катализатор — 217, 218, 227, 228, 236, 239, 243, 245, 247, 251
 Квант — 66
 Квантовые числа — 71, 73, 77
 Квасцы — 443, 451
 Кинетика — 8, 192
 Кинетическое уравнение реакции — 197, 241
 Кислород — 108, 170, 183, 184, 199, 207, 230—232, 237—239, 245, 253, 422
 Кислота — 133, 243, 244, 356—362
 Классификация — 15
 Клеточного правила — 75, 76
 Коагуляция — 458—460, 466, 493
 Коалесценция — 465
 Ковалентная связь — 90, 135
 Колебательные процессы — 282, 310—312
 Коллигативные свойства — 339
 Коллоидная химия — 452—466
 Комплексные соединения — 115, 116, 434—452, 488—491
 Комплексообразователь — 114, 116, 437, 441
 Компонент — 270
 Конденсация — 171, 269
 Константа диссоциации — 367
 Константа равновесия — 250, 254, 255, 258, 259, 261, 324, 410, 442
 Константа нестойкости — 441

Константа устойчивости — 442
 Константа скорости — 196, 214, 249, 255, 261
 Концентрация — 316, 321—323, 346—350
 Координационное число — 436
 Корпускулярно-волновой дуализм — 69
 Коррозия — 421—424, 433, 486—488
 Кривая нагревания — 272, 309, 340
 Криоскопия — 332—335
 Кристалл — 117, 119, 122, 172
 Критическое состояние — 269
 Кулон — 35, 410, 429

Ламинарность — 285
 Лантаноиды — 18, 63
 Ле Шателье принцип — 253, 254, 260, 262, 491
 Лиганд — 114, 436—441, 444—449
 Лимитирующая стадия — 224
 Лифильные системы — 453, 463
 Лиофобные системы — 453, 463

Максвелла — Больцмана распределение — 212
 Массовое число — 22, 27
 Материя — 81, 83
 Маточный раствор — 319
 Медь — 57, 79, 138, 189, 427, 433, 451, 486
 Межъядерное расстояние — 89, 107
 Менделеева — Клапейрона уравнение — 146, 150
 Мерная колба — 347
 Метан — 11, 96, 98, 103, 162, 187
 Металл — 15, 122, 123, 135, 189, 321
 Минерализация вод — 321—322
 Мицелла — 455—457, 461, 465, 495
 Многостороннее рассмотрение — 3, 11
 Молекульно-ионные уравнения — 357
 Молекулярность (молекульность) реакции — 87, 207, 221, 237
 Молекулярный кристалл — 125
 Молярная доля — 325
 Молярная концентрация — 316—317, 323
 Моноксид углерода — 115

Насыщенный раствор — 317
 Неопределенности принцип — 69
 Неравновесный процесс — 277, 284, 287, 288, 290, 295—301
 Нейтрализация — 133, 191, 356, 357, 364
 Нейтрон — 23, 82, 83, 231, 283
 Неметаллы — 16
 неполярная связь — 91, 35
 Низкоспиновое состояние — 447
 Нормальная концентрация — 316, 317
 Нормальные условия — 149
 Нулевой порядок реакции — 200

Обратимые реакции — 250
 Одинарная связь — 101, 135
 Озон — 66, 183, 232—237, 474
 Окислитель — 154, 404, 432
 Окислительно-восстановительные реакции — 154, 402—432, 471
 Октаэдр — 444—446, 451
 Опалесценция — 462
 Оптическая изомерия — 449
 Орбиталь — 41, 45, 73
 Осмос — 336—340, 352, 461
 Основание — 133, 356
 Основное состояние — 68
 Основное уравнение кинетической теории газов — 211
 Основное уравнение химической кинетики — 221
 Открытая система — 273, 276, 287, 294, 299, 309

Параллельные реакции — 225—227, 238
 Парамагнетизм — 44, 237
 Паскаль — 148
 Паули принцип — 47, 73, 74
 Пена — 454,
 Пептизация — 458—460, 493
 Первый закон термодинамики — 156, 181
 Первый порядок реакции — 201—206, 210, 211
 Перекристаллизация — 319

Перенапряжение — 431
 Пересыщенный раствор — 317
 Переходное состояние — 224
 Периодическая таблица — 13, 21, 61, 64, 80
 Периодический закон — 20, 25, 60
 Период полупревращения — 201
 Периоды — 18, 41, 43, 48, 52, 54, 63
 Пипетка — 350, 393
 Пи-связь — 105, 107, 109, 110, 111, 135
 Повышение температуры кипения — 331
 Поле — 82
 Полиморфная модификация — 121, 257
 Полупроводник — 119, 123, 124, 127
 Полярная связь — 90, 135
 Понижение температуры замерзания — 331
 Порядковый номер — 22, 63
 Порядок ближний и дальний — 118
 Порядок реакции — 198, 237, 241
 Последовательные реакции — 223, 224, 238
 Потоки энергии и энтропии — 278
 Потенциал ионизации — 38
 Правило фаз Гиббса — 270
 Пригожина теорема — 281
 Проводники — 119
 Произведение растворимости — 466—471
 Производство энтропии — 278
 Простая реакция — 206
 Протон — 22, 25, 82, 83, 283

Работа реакции — 145, 179
 Равновесие — 178, 250, 251—253, 277, 293, 295, 299, 303—308
 Радий — 26
 Радон — 26
 Распределение молекул по энергиям — 212
 Распространенность элементов — 28
 Растворимость — 313, 317—320, 349, 350, 466—471, 496, 497
 Раствор — 219, 313
 Рауля закон — 326, 334
 pH — 359—401
 pH-метр — 364

Сахароза — 199, 245

Связь химическая — 88

Седиментация — 458

Сера — 50, 78, 184, 185, 238, 241, 253, 254, 256, 266, 475—479

Сигма-связь — 105, 107, 109, 110, 135

Сильный лиганд — 446, 447

Сильный электролит — 341—344, 346

Система — 141, 276

Систематизация — 13

Скорость реакции — 193, 249

Слабый лиганд — 446, 447

Слабый электролит — 341, 344—345

Солевая изомерия — 448

Соли — 370

Соль Мора — 443, 488

Сопряженные реакции — 280

Спектр — 67

Спин — 44, 45, 74, 75, 83, 86

Спирт 186

Стандартное состояние — 177

Стационарное состояние — 279, 281, 299

Стекло — 85

Степень свободы — 270

Сублимация — 172, 269

Суспензия — 454

Теория относительности — 81

Термодинамика химическая — 8

Тепловой эффект — 142

Теплоемкость — 142, 166

Тетраэдр — 97, 135, 445, 449, 451

Тиндаля явление — 462

Титрование — 390—395, 398

Третий закон термодинамики — 166, 173

Тройная связь — 106, 135

Турбулентность — 275, 285

Турбулента синь — 489

Углекислый газ — 124, 245, 273

Углерод — 33, 50, 97, 111, 119, 120, 127, 161, 163, 183, 186, 203, 237

Угол между связями — 95, 97, 100, 104, 107, 109

Универсальная газовая постоянная — 146, 149, 155, 165, 337

Уран — 31, 32, 231

Уровни энергетические электронов — 41, 47, 72, 76

Фаза — 117, 266

Фазовый переход — 266

Фарадея число — 35, 410, 429

Фенолфталеин — 363,

Флуктуация — 283, 291, 298, 299, 309

Фотон — 82, 85, 283

Фосфаты натрия — 378, 399

Фруктоза — 162, 199

Химия — 4, 7

Хром — 55, 386—389, 400, 401, 480, 481, 494

Цепные реакции — 229, 231

Цинк — 57, 79, 422, 432, 451

Шениты — 443

Шредингера уравнение — 70

Щелочные элементы — 62

Эбуллиоскопия — 332—335

Эволюция — 280, 289—302

ЭДС — 410, 411, 418—421, 432, 473—483

Экстраполяция — 216

Электродный потенциал — 407, 417—422, 473—483

Электролиз — 34, 425—431, 433, 485, 486

Электролит — 131, 155, 341—351,

Электрокинетический потенциал — 457

Электрон — 23, 36, 76, 83, 85, 109

Электроотрицательность — 91

Электропроводимость — 122, 329, 330, 353—355

- Электроосмос — 461, 464
Электрофорез — 461, 464
Элементарная реакция — 206
Эмульсия — 465, 466, 495, 496
Энергия — 83, 84
Энергия активации — 153, 212—216, 221, 226, 227, 242, 248,
Энергия Гельмгольца — 179
Энергия Гиббса — 176
Энергия ионизации — 38, 39, 40, 42, 91
Энергия связи — 87, 89, 104, 107, 161
Энтальпийная диаграмма 153, 159, 172, 226, 227
Энтальпия образования — 159
Энтальпия реакции — 151, 160, 163, 179, 259, 261, 268, 320, 356, 411, 421
Энтропия — 165—174, 175, 179, 259, 261, 268, 280, 293, 308, 320, 411, 421
Энтропия активации — 153, 220—223, 229, 247, 248, 259
Этан — 102, 107, 162
Этерификация — 219
Этилен — 104, 107, 136, 162
Этилендиаминтетрауксусная кислота — 436
Ядро атома — 23, 27, 28, 34
Ячейки Бенара — 286

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н. А. Общая химия /Под ред. В. А. Рабиновича (любое издание).
2. Зайцев О. С. Химия: Современный краткий курс. — М.: Химия, 1997 и более поздние издания.
3. Зайцев О. С. Задачи, упражнения и вопросы по химии. — М.: Химия, 1996 и более поздние издания.
4. Зайцев О. С. Исследовательский практикум по общей химии. — М.: Изд-во МГУ, 1994 и более поздние издания.
5. Практикум по общей химии: Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. — М.: Высшая школа, 1993.
6. Суворов А. В., Никольский Ф. Б. Общая химия. — СПб.: Химия, 1994.
7. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1994.
8. Коровин Н. В. Общая химия. — М.: Химия, 1998.
9. Ахметов Н. С. Неорганическая химия: Учебное пособие для учащихся 8—9 классов с углубленным изучением химии (любое издание).
10. Ахметов Н. С. Химия. 8 кл. (любое издание)
11. Ахметов Н. С. Химия. 9 кл. (любое издание)
12. Ахметов Н. С. Химия. 10–11 кл. (любое издание)

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	7
Глава 1. Учение Д. И. Менделеева о периодическом изменении свойств элементов	13
§ 1. Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева	13
§ 2. Периодическая таблица Д. И. Менделеева и строение ядра атома	21
§ 3. Периодическая таблица Д. И. Менделеева и строение электронных оболочек атома	34
§ 4. Квантово-механические представления об электроны и атоме	66
<i>Лабораторная работа № 1</i>	78
Глава 2. Химическая связь и строение веществ	81
§ 5. Материя и вещество	81
§ 6. Ковалентный способ образования связи. Неполярная и полярная связь	86
§ 7. Одинарная химическая связь	93
§ 8. Двойная и тройная химическая связь	102
§ 9. Донорно-акцепторный способ образования связи ...	112
§ 10. Строение веществ в кристаллическом состоянии ...	117
§ 11. Строение жидких веществ	128
§ 12. Заключительный обзор видов химической связи ...	134
<i>Лабораторная работа № 2</i>	137
Глава 3. Направление химических процессов	140
§ 13. Изменение внутренней энергии в химическом процессе	140

§ 14. Уравнение Менделеева — Клапейрона	146
§ 15. Изменение энтальпии в химическом процессе	151
§ 16. Закон Гесса	156
§ 17. Энтропия и ее изменение в химическом процессе ...	163
§ 18. Изобарный потенциал реакции	174
<i>Лабораторная работа № 3</i>	188
Глава 4. Скорость химических процессов	192
§ 19. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ	192
§ 20. Зависимость скорости реакции от температуры	211
§ 21. Влияние природы веществ на скорость реакции	218
§ 22. Кинетика сложных реакций. Катализ	223
<i>Лабораторная работа № 4</i>	240
Глава 5. Химическое равновесие	249
§ 23. Обратимые реакции	249
§ 24. Константа равновесия и изобарный потенциал реакции	258
§ 25. Диаграмма состояния воды и правило фаз	266
§ 26. Процессы в открытых системах	273
<i>Лабораторная работа № 5</i>	303
Глава 6. Растворы	313
§ 27. Растворы, концентрация, растворимость	313
§ 28. Общие свойства растворов	323
§ 29. Сильные и слабые электролиты	341
<i>Лабораторная, работа № 6</i>	347
Глава 7. Среда водных растворов электролитов	356
§ 30. Сильные кислоты и основания	356
§ 31. Слабые кислоты и основания	367
§ 32. Соли. Гидролиз	370
§ 33. Буферные растворы	381
§ 34. Амфотерность	385
<i>Лабораторная работа № 7</i>	389
Глава 8. Другие реакции и равновесия в растворах	402
§ 35. Окислительно-восстановительные реакции	402

§ 36. Реакции на границе металл-раствор	416
§ 37. Реакции и равновесия в растворах комплексных солей	434
§ 38. Дисперсное (коллоидное) состояние вещества	452
§ 39. Реакции на границе металл-раствор	416
§ 40. Реакции и равновесия в растворах комплексных солей	434
§ 41. Дисперсное (коллоидное) состояние вещества	452
§ 42. Произведение растворимости	466
<i>Лабораторная работа № 8</i>	471
Заключение	498
Предметный указатель	501
Список литературы	507

Учебное издание

Зайцев Олег Серафимович

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Учебник для 10 (11) класса общеобразовательных учреждений
с углубленным изучением предмета и с изучением предмета
на профильном уровне**

Редактор А. И. Уткин

Художественный редактор С. В. Богачев

Технический редактор В. У. Борисова

Корректор И. Б. Окунева

Компьютерная верстка А. М. Евсенойкина

Изд. лиц. №06247 от 12.11.2001.

Подписано в печать 28.09.2005. Формат 60×90 1/16.

Печать офсетная. Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Печ. л. 32,0.

Тираж 5000 экз. Заказ № 1289. С-035.

Общероссийский классификатор продукции

ОК-005-93, том 2 — 953005.

ООО «АСТ-ПРЕСС ШКОЛА»

107078, Москва, ул. Новорязанская, д. 8а, стр. 3.

**Отпечатано с готовых диапозитивов в ОАО «Тверской ордена
Трудового Красного Знамени полиграфкомбинат детской литературы
им. 50-летия СССР».**

170040, Тверь, проспект 50 лет Октября, 46.



**Издательская группа «АСТ-ПРЕСС»,
ООО «АСТ-ПРЕСС ШКОЛА»**

Россия, 107078, Москва, Рязанский пер., д. 3
(Проезд в Москве: ст. метро «Комсомольская», «Красные ворота»)
Тел./факс: (495) 755-93-62, тел.: 265-86-75
E-mail: reklama@astpress-shkola.ru, сайт: www.astpress-shkola.ru

**По вопросам крупнооптовой и мелкооптовой торговли
обращаться в «АСТ-Пресс. Образование»:**

143900, Балашиха, ш. Энтузиастов, д. 4
Тел./факс: (495) 521-94-74, 521-03-72, 521-78-37,
223-62-27, 223-62-29, 223-62-32, 223-62-33
E-mail: apo@ast-press.ru, сайт: www.astpress.ru

Переписка: 107078, Москва, а/я 5

**Книги издательской группы «АСТ-ПРЕСС», ООО «АСТ-ПРЕСС ШКОЛА»
вы всегда можете приобрести в книжных магазинах:**

- г. Москва: «З6.6 – Книжный двор», Москва, Рязанский пер., д. 3, этаж 1
Проезд: ст. метро «Комсомольская» (выход к Казанскому
вокзалу), тел.: (495) 265-86-56
ТД «Библио-Глобус», ТД «Молодая гвардия», «Московский
дом книги», «Дом книги в Медведково», «Дом книги
в Сокольниках», «Мир школьника», «Шаг к пятерке»
- г. С.-Петербург: ТД «На Невском»
- г. Екатеринбург: Книжный магазин №14, «Дом книги»

3 2s ¹ 1 2	Be 9,0122 2s ² 2 2	B 10,811 2s ² 2p ¹ 3 2	C 12,011 2s ² 2p ² 4 2	N 14,007 2s ² 2p ³ 5 2	O 15,999 2s ² 2p ⁴ 6 2	F 18,998 2s ² 2p ⁵ 7 2	Ne 20,180 2s ² 2p ⁶ 8 2				
11 3s ¹ 1 2	Mg 24,305 3s ² 2 2	Al 26,982 3s ² 3p ¹ 3 2	Si 28,086 3s ² 3p ² 4 2	P 30,974 3s ² 3p ³ 5 2	S 32,066 3s ² 3p ⁴ 6 2	Cl 35,453 3s ² 3p ⁵ 7 2	Ar 39,948 3s ² 3p ⁶ 8 2				
19 4s ¹ 1 2	Ca 40,078 4s ² 2 2	21 3d ¹ 4s ² 2 2	22 3d ² 4s ² 2 2	23 3d ³ 4s ² 2 2	24 3d ⁵ 4s ¹ 1 2	25 3d ⁵ 4s ² 2 2	26 3d ⁶ 4s ² 2 2	27 3d ⁷ 4s ² 2 2	Co 58,933 3d ⁷ 4s ² 2 2		
Cu 63,546 2 18 8 2	30 3d ¹⁰ 4s ² 2 2	Zn 65,39 4s ² 4p ¹ 3 2	Ge 72,61 4s ² 4p ² 4 2	As 74,922 4s ² 4p ³ 5 2	Se 78,96 4s ² 4p ⁴ 6 2	Br 79,904 4s ² 4p ⁵ 7 2	Kr 83,80 4s ² 4p ⁶ 8 2				
37 5s ¹ 1 2	Sr 87,62 5s ² 2 2	39 4d ¹ 5s ² 2 2	40 4d ² 5s ² 2 2	41 4d ⁴ 5s ¹ 1 2	42 4d ⁵ 5s ¹ 1 2	43 4d ⁵ 5s ² 2 2	44 4d ⁷ 5s ¹ 1 2	45 4d ⁸ 5s ¹ 1 2	Rh 102,91 4d ⁸ 5s ¹ 2 2		
Ag 107,87 2 18 8 2	48 4d ¹⁰ 5s ² 2 2	Cd 112,41 5s ² 5p ¹ 3 2	Sn 118,71 5s ² 5p ² 4 2	Sb 121,75 5s ² 5p ³ 5 2	Te 127,60 5s ² 5p ⁴ 6 2	I 126,90 5s ² 5p ⁵ 7 2	Xe 131,29 5s ² 5p ⁶ 8 2				
55 6s ¹ 1 2	Ba 137,33 6s ² 2 2	56 5d ¹ 6s ² 2 2	71 5d ² 6s ² 2 2	Lu 174,97 5d ² 6s ² 2 2	72 5d ³ 6s ² 2 2	73 5d ⁴ 6s ² 2 2	74 5d ⁴ 6s ² 2 2	75 5d ⁵ 6s ² 2 2	76 5d ⁶ 6s ² 2 2	77 5d ⁷ 6s ² 2 2	Ir 192,22 5d ⁷ 6s ² 2 2
Au 196,97 2 18 8 2	80 5d ¹⁰ 6s ² 2 2	Hg 200,59 6s ² 6p ¹ 3 2	Tl 204,38 6s ² 6p ² 4 2	Pb 207,2 6s ² 6p ³ 5 2	Bi 208,98 6s ² 6p ⁴ 6 2	Po 208,98 6s ² 6p ⁵ 7 2	At 209,99 6s ² 6p ⁶ 8 2	Rn 222,02 6s ² 6p ⁶ 8 2			
87 7s ¹ 1 2	Ra 226,03 7s ² 2 2	88 6d ¹ 7s ² 2 2	103 6d ² 7s ² 2 2	Lr 262,11 6d ² 7s ² 2 2	104 6d ³ 7s ² 2 2	105 6d ⁴ 7s ² 2 2	106 6d ⁵ 7s ² 2 2	107 6d ⁶ 7s ² 2 2	108 6d ⁷ 7s ² 2 2	109 6d ⁸ 7s ² 2 2	Mt 192,22 6d ⁸ 7s ² 2 2

Учебник написан заслуженным деятелем науки Российской Федерации, профессором кафедры общей химии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова **Зайцевым О. С.**, автором большого количества учебников и учебных пособий.

Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для общеобразовательных учреждений с углубленным изучением предмета.



* Учебник представляет собой удачный пример построения углубленного курса неорганической химии.

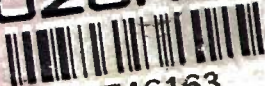
* Материал отобран и структурирован в соответствии с системным подходом, проблемное содержание позволяет использовать различные формы обучения, организовывать научно-учебное общение учащихся.

* Большое внимание уделяется применению химических знаний в различных отраслях науки, медицине, быту и для решения экологических проблем.

* Материал учебника изложен в простой, доступной форме и сопровождается графиками и иллюстрациями.

интернет-магазин

OZON.ru



35746163

ISBN 5-94776-295-1



9 785947 762952