



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

Н.Н. Головнев
Энергетика и направленность
химических процессов.
Химическая кинетика
и химическое равновесие
УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Министерство образования и науки Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

Н.Н. Головнев

**Энергетика и направленность
химических процессов.
Химическая кинетика
и химическое равновесие**

Учебное пособие

Красноярск
СФУ
2018

УДК 546
ББК 24.117я73
Г612

Р е ц е н з е н т ы:

П. В. Фабинский, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии Сибирского государственного университета науки и технологии им. академика М.Ф. Решетнева;

В. П. Киселев, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химии Политехнического института Сибирского федерального университета

Головнев, Н.Н.
Г612 Энергетика и направленность химических процессов. Химическая кинетика и химическое равновесие : учеб. пособие / Н.Н. Головнев. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2018. – 148 с.
ISBN 978-5-7638-3783-4

Приведены элементы учений о скорости химических процессов и химическом равновесии. Рассмотрены вопросы, связанные с энергетикой, направленностью и механизмом химических реакций. Представлены теоретические основы и примеры анализа четырех основных типов ионных равновесий в водных растворах электролитов: кислотно-основных, растворения осадка, комплексообразования и окислительно-восстановительных.

Предназначено для студентов химического отделения, аспирантов и преподавателей.

Издано при финансовой поддержке благотворительного фонда В. Потанина

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 546
ББК 24.117я73

ISBN 978-5-7638-3783-4

© Сибирский федеральный университет, 2018

Введение

Университетский курс химии для студентов-первокурсников начинается с изучения основных закономерностей химических процессов. Одним из важнейших количественных законов химии является закон действующих масс. Изучение химического равновесия в школе по существу сводится к механическому заучиванию качественного принципа Ле Шателье. Автор постарался совместить простоту изложения материала с современным, по возможности строгим изложением сущности и приложений закона действующих масс (ЗДМ).

В начале учебного пособия рассмотрен круг вопросов, связанных с энергетикой химических процессов, с применением термохимических расчетов, с термодинамической возможностью и направленностью химических реакций. Приведены элементы учения о скорости и механизме реакций и химическом равновесии. Проанализировано влияние различных факторов на скорость химических процессов и химическое равновесие. С целью разумной разгрузки описательного материала обсуждены фазовые равновесия только для однокомпонентной системы на примере воды. Следующая глава посвящена равновесиям в водных растворах неэлектролитов и электролитов, гомогенным и гетерогенным равновесиям четырех основных типов: 1) *кислотно-основные (протолитические) равновесия*, 2) *гетерогенные равновесия «раствор–осадок»*, 3) *равновесия в растворах координационных соединений*, 4) *окислительно-восстановительные равновесия*. В отличие от равновесий, не связанных с изменением степеней окисления элементов, окислительно-восстановительные равновесия описаны в отдельной главе.

Учебное пособие включает решение типовых задач, а также задания для самостоятельной работы студентов с возможностью использования справочного материала, приведенного в приложениях.

1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Характеристики термодинамических систем

Термодинамика – наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. Представления о химическом равновесии и законе действующих масс – одни из важнейших в термодинамике.

Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах. Объект изучения термодинамики – термодинамические *системы*, т. е. макроскопические объекты, отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью. Системы бывают *открытые*, где существует обмен энергией и веществом с окружающей средой; *закрытые*, где существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом; *изолированные*, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом. Состояние системы описывают с помощью макроскопических *параметров*, например температуры, давления, объема и т. д., а также с использованием термодинамических *функций*, зависящих от параметров.

Различают *функции состояния* (зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено); *функции перехода* (значение зависит от пути, по которому происходит изменение системы). Примеры функций состояния: внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия Гиббса G , энтропия S . Их изменение при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями. Примеры функций перехода: теплота Q и работа A . Параметры системы могут зависеть или не зависеть от времени. Различают следующие *состояния* термодинамических систем: *равновесное*, когда параметры системы не зависят от времени;

неравновесное, когда параметры системы зависят от времени. Если хотя бы один из параметров системы меняется со временем, то говорят, что в системе происходит *процесс*. Процессы бывают *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути, а после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений; *равновесные*, которые происходят под действием бесконечно малого внешнего воздействия; *необратимые*, или *неравновесные*, когда параметры меняются с конечной скоростью.

Все выводы и соотношения термодинамики основаны на двух постулатах (исходных положениях) и трех законах (началах). Первый постулат термодинамики: *любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти*. Это положение ограничивает размер систем, которые описывает термодинамика. Оно не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц. Системы галактического размера самопроизвольно не приходят в состояние равновесия благодаря дальнодействующим гравитационным силам. Микроскопические системы могут самопроизвольно выходить из состояния равновесия – это явление называют *флуктуациями*. Нижний предел для числа частиц в термодинамической системе порядка 10^{18} . Переход системы в равновесное состояние называют *релаксацией*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации. В классической равновесной термодинамике *вообще нет времени*. Термодинамика позволяет установить только возможность протекания процессов, но не определяет скорость этих процессов. Второе исходное положение (постулат), или нулевой закон термодинамики, описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия: *если система A находится в тепловом равновесии с системой B, а та, в свою очередь, будет в равновесии с системой C, то системы A и C также находятся в тепловом равновесии*. Это свойство говорит о существовании особого параметра, характеризующего состояние теплового равновесия. Такой параметр называют *температурой*. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. То есть нулевой закон – это постулат о существовании температуры.

Для однозначного определения состояния любой системы достаточно знать ее четыре основные характеристики, легко определяемые экспериментально, а именно, температуру (T), давление (P), объем (V) и число молей веществ (n_i) (или молярные концентрации C_i). Их на-

зывают термодинамическими параметрами системы. При изменении хотя бы одного из них изменяется состояние системы.

1.2. Теплота, работа и внутренняя энергия

Первый закон (первое начало) термодинамики фактически есть закон сохранения энергии. Он утверждает, что **энергия изолированной системы постоянна**. В соответствии с ним энергия неуничтожима и способна переходить из одного вида в другой в строго эквивалентных соотношениях.

В неизолированной системе энергия может изменяться за счет: а) совершения работы над окружающей средой; б) теплообмена с окружающей средой. Для описания этих изменений вводят функцию состояния – внутреннюю энергию U и две функции перехода – теплоту Q и работу A .

Передача энергии от системы к внешней среде (или наоборот) осуществляется либо в виде работы, либо в виде теплоты. При совершении работы система преодолевает противодействие внешних сил (механических, электрических, магнитных и т. д.). Величина совершенной работы не зависит от температуры, работа связана с целенаправленным перемещением больших количеств вещества (например расширение или сжатие системы). Передача энергии за счет различия в температурах системы и внешней среды (или двух тел) называется теплопередачей, она зависит от температуры и не связана с переносом массы веществ. Теплота (количество теплоты) – мера энергии, переходящей от одного тела к другому в процессе теплопередачи.

Математически *первое начало термодинамики* может быть записано в виде

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (1.1)$$

согласно которому *изменение внутренней энергии системы (dU) равно количеству теплоты (δQ), перешедшей от системы к внешней среде (или наоборот), за вычетом всех видов работ (δA), совершенных системой над внешней средой (или наоборот)*. В случае передачи теплоты от системы к внешней среде ей припишем положительный знак, а во втором – отрицательный.

Внутренняя энергия системы (вещества или совокупности веществ) включает энергию взаимодействия ядер с ядрами, электронов с электронами, электронов с ядрами, энергию, связанную с движени-

ем ядер, кинетическую энергию электронов, ядерную энергию, энергию межмолекулярного взаимодействия и другие виды энергий, за исключением кинетической и потенциальной энергии системы как целого. Внутренняя энергия зависит от природы вещества, его массы и от условий, при которых вещество находится. Величина ΔU считается положительной ($\Delta U > 0$), если в каком-либо процессе внутренняя энергия системы возрастает. Если внутренняя энергия системы уменьшается, то величина ΔU считается отрицательной ($\Delta U < 0$).

При химических реакциях одни вещества превращаются в другие, а внутренняя энергия, которая зависит от природы вещества, изменяется. Суммарная внутренняя энергия продуктов реакции будет отличаться от суммарной внутренней энергии исходных веществ. Следовательно, любая химическая реакция сопровождается энергетическим эффектом, т. е. выделением или поглощением энергии в той или иной формах. Так, в ходе химической реакции может совершаться механическая работа, работа по переносу электрического заряда (в окислительно-восстановительных реакциях), выделяться или поглощаться теплота.

2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия

Чаще всего при химических реакциях выделяется или поглощается теплота. Количество теплоты, выделенной или поглощенной при химической реакции, называют тепловым эффектом химической реакции (Q). Раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакций, называется термохимией. Тепловые эффекты реакций выражают в килоджоулях (кДж).

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими ($+Q$), а реакции, при которых теплота поглощается, – эндотермическими ($-Q$).

Изучение энергетических эффектов химических реакций дает возможность правильно производить расчеты, связанные с работой двигателей, тепловых электростанций, различных отопительных систем.

Знание тепловых эффектов химических реакций позволяет рассчитывать тепловые балансы различных химических процессов для правильного проектирования заводской аппаратуры. Важно знать тепловые эффекты реакций и для того, чтобы определить возможность протекания реакций, рассчитывать энергию кристаллических решеток, межатомных и межмолекулярных связей и т. д. Изучение энергетической стороны химических реакций важно и для биохимии, так как существование живого организма требует источника энергии для процессов жизнедеятельности.

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении ($P = \text{const}$) или при постоянном объеме ($V = \text{const}$). Химические реакции, протекающие при постоянном давлении, называются изобарными, а при постоянном объеме – изохорными.

Очевидно, что и тепловой эффект реакции будет зависеть от того, при каких условиях находятся исходные реагенты и конечные продукты реакции.

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую при $P = \text{const}$. Представим, что реакция происходит в цилиндре, который закрыт поршнем (рис. 1). Поршень находится под действием постоянной силы F . Следовательно, все вещества будут находиться при $P = \text{const}$.

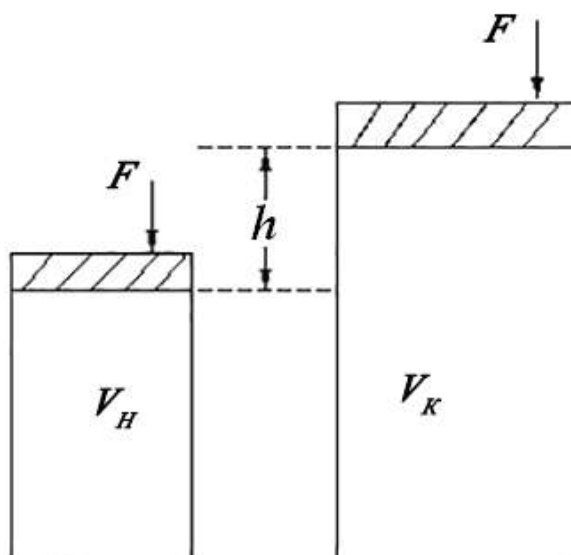
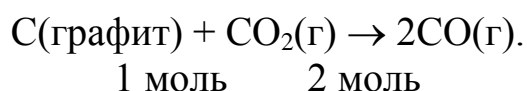


Рис. 1. Определение теплового эффекта реакции при $P = \text{const}$

Изменение внутренней энергии системы, равное $\Delta U = U_{\text{к}} - U_{\text{н}}$ ($U_{\text{к}}$ и $U_{\text{н}}$ – значения внутренней энергии конечных веществ (продуктов) и начальных (исходных) веществ), может происходить в результате поглощения или выделения системой теплоты или выполнения ею работы. Будем рассматривать случай, когда система в газообразном состоянии получила некоторое количество теплоты из окружающей среды (эндотермический процесс) и реакция сопровождается увеличением объема веществ, равным $\Delta V = V_{\text{к}} - V_{\text{н}}$, где $V_{\text{к}}$ и $V_{\text{н}}$ – объемы конечных и начальных веществ соответственно. Увеличение объема может произойти, если при реакции возрастает число молей газа. Например,



За счет каких процессов может произойти изменение внутренней энергии системы?

Во-первых, система совершила работу против внешнего давления, так как произошло увеличение объема, и поршень поднялся на высоту h . Совершенная системой работа (A) равна

$$A = hF. \quad (2.1)$$

Если давление, под которым находится система, $P = F / S$ (где S – площадь поверхности поршня), то тогда

$$F = PS. \quad (2.2)$$

Подставив выражение (2.2) в формулу (2.1) для работы, получаем

$$A = PSh, \quad (2.3)$$

где Sh – изменение объема системы, равное ΔV , отсюда

$$A = P\Delta V. \quad (2.4)$$

Во-вторых, сообщаемая системе теплота ($-Q_p$) расходуется на увеличение внутренней энергии системы и совершение работы.

Таким образом, изменение внутренней энергии при реакции, происходящей при $P = \text{const}$, представляет разность двух величин:

$$\Delta U = -Q_p - A = -Q_p - P\Delta V, \quad (2.5)$$

т. е. увеличение внутренней энергии системы равно количеству сообщаемой системе теплоты ($-Q_p$) за вычетом совершенной системой работы ($A = P\Delta V$).

Исходя из уравнения (2.5), получаем

$$-Q_p = \Delta U + P\Delta V. \quad (2.6)$$

Еще раз отметим, что *численное значение сообщаемой системе теплоты равно по абсолютной величине, но противоположно по знаку тепловому эффекту реакции*. В данном случае тепловой эффект реакции $Q_p < 0$, т. е. имеет отрицательное значение ($-Q_p$).

Если реакция происходит в автоклаве, т. е. $V = \text{const}$, то система не имеет возможности расширяться и совершать работу. Отсюда ясно, что в уравнении (2.6) член $P\Delta V$ равен нулю и тепловой эффект реакции при постоянном объеме (Q_v) равен

$$-Q_v = \Delta U. \quad (2.7)$$

Таким образом, тепловой эффект при $V = \text{const}$ связан только с изменением внутренней энергии системы.

Большинство химических процессов, протекающих в природе, лабораториях и промышленных условиях, происходят при $P = \text{const}$, чаще всего атмосферном давлении, поэтому в дальнейшем больше

внимания будет уделяться тепловым эффектам при постоянном давлении.

Вернемся к выражению теплового эффекта при $P = \text{const}$

$$-Q_p = \Delta U + P\Delta V, \text{ так как } \Delta U = U_{\text{к}} - U_{\text{н}} \text{ и } \Delta V = V_{\text{к}} - V_{\text{н}},$$

то

$$-Q_p = (U_{\text{к}} - U_{\text{н}}) + P(V_{\text{к}} - V_{\text{н}}). \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) можно преобразовать, сгруппировав величины U и V с соответствующими индексами, относящимися к конечному и начальному состоянию системы

$$-Q_p = (U_{\text{к}} + PV_{\text{к}}) - (U_{\text{н}} + PV_{\text{н}}). \quad (2.9)$$

Обозначим суммы, стоящие в скобках, через H , т. е.

$$U + PV = H. \quad (2.10)$$

Величина H называется *энтальпией системы*. Подставим энтальпии с соответствующими индексами ($H_{\text{к}}$ и $H_{\text{н}}$) в уравнение (2.9) и получим

$$-Q_p = H_{\text{к}} - H_{\text{н}} = \Delta H \text{ (или } Q_p = -\Delta H), \quad (2.11)$$

т. е. при $P = \text{const}$ изменение энтальпии системы (ΔH) равно тепловому эффекту, взятому с противоположным знаком.

Под тепловым эффектом химической реакции понимают значение ΔH (которое называют просто *энтальпией реакции*). Абсолютное значение энтальпии, так же как и внутренней энергии, определить экспериментально невозможно, но можно измерить величину Q_p , а исходя из уравнения (2.11) найти изменения энтальпии ΔH .

При экзотермических реакциях теплота выделяется ($Q_p > 0$), при этом энтальпия системы уменьшается, и величину ΔH считают отрицательной ($\Delta H < 0$). При эндотермических реакциях теплота поглощается, тогда энтальпия системы увеличивается, и величину ΔH считают положительной ($\Delta H > 0$).

2.2. Стандартные значения энтальпии (теплоты) образования химических соединений

Для того чтобы облегчить сравнение энтальпий различных реакций, используют понятие «стандартное состояние». *Стандартное состояние — это состояние чистого вещества при давлении 101,3 кПа и заданной температуре.* Для газов – это состояние идеального газа при давлении 101,3 кПа.

При расчетах тепловых эффектов различных химических реакций особое значение имеют энтальпии образования химических соединений.

Энтальпией образования данного химического соединения называется тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Для того чтобы можно было сравнить тепловые эффекты различных химических процессов, энтальпии образования относят к стандартным условиям. За *стандартные условия принимают давление, равное 101,3 кПа, и температуру 298 К.* Стандартные энтальпии образования обозначают ΔH°_{298} (часто индекс, указывающий температуру, опускается и остается ΔH°).

Для многих сложных веществ энтальпии образования известны и сведены в таблицы (прил. 1). Энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (графит, ромбическая сера, жидкий бром, кристаллический йод и т. д.), принимают равными нулю. В подавляющем большинстве случаев стандартные энтальпии образования сложных веществ отрицательны ($\Delta H^{\circ} < 0$). Энтальпии образования характеризуют устойчивость химических соединений. Чем выше (по абсолютной величине) отрицательное значение энтальпии образования химического соединения, тем оно более устойчиво. Соединения с положительными значениями энтальпий образования неустойчивы. К числу таких соединений относятся оксид азота(II) ($\Delta H^{\circ}_{\text{NO}} = +90,27$ кДж/моль), оксид азота(IV) ($\Delta H^{\circ}_{\text{NO}_2} = +33,90$ кДж/моль), ацетилен ($\Delta H^{\circ}_{\text{C}_2\text{H}_2} = +226,75$ кДж/моль).

Систематизация стандартных энтальпий образования соединений имеет большое значение. Например, зная энтальпии образования для 100 соединений, можно рассчитывать по ним тепловые эффекты многих тысяч различных реакций, в которых участвуют эти вещества при разных их сочетаниях.

Для некоторых соединений невозможно осуществить реакцию их образования из простых веществ, т. е. нельзя измерить энтальпию

образования. Однако если для них удастся осуществить реакцию горения, то определяемая при этом теплота сгорания данных соединений имеет также большое практическое применение в термохимических расчетах, как и энтальпия образования.

Теплотой сгорания химического соединения называется тепловой эффект реакции окисления кислородом 1 моль данного соединения с образованием $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, а также других устойчивых оксидов (например SO_2) или простых веществ (например N_2).

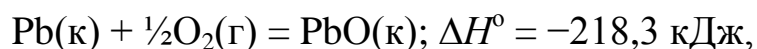
Теплоты сгорания, отнесенные к стандартным условиям $T = 298 \text{ К}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$, называются стандартными теплотами сгорания соединений. Для многих веществ значения теплоты сгорания известны и часть из них сведена в таблице (прил. 2).

2.3. Термохимия

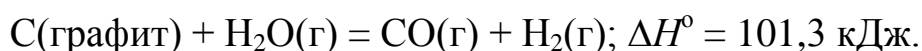
Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Уравнения, для которых указывается тепловой эффект, называются термохимическими.

При написании термохимических уравнений тепловой эффект указывают в правой части уравнения. Тепловой эффект реакции зависит от агрегатного состояния и типа полиморфных модификаций реагирующих и образующихся веществ, которые указываются в термохимическом уравнении в скобках. При этом кристаллическое состояние обозначается знаком (к) около формулы вещества, жидкое – (ж), растворенное – (р), газообразное – (г).

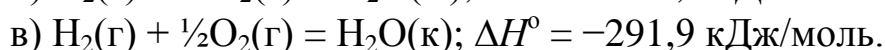
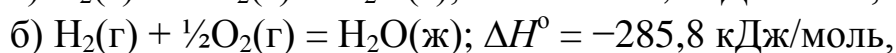
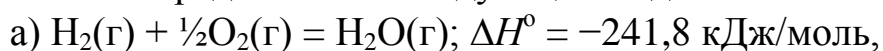
Напишем для примера термохимическое уравнение для экзотермической реакции:



а для эндотермической реакции термохимическое уравнение будет записано так:



Зависимость энтальпии реакции от агрегатного состояния веществ продемонстрируем на одном примере. Для случая образования воды из газообразных водорода и кислорода термохимическое уравнение можно представить в следующем виде:



Уравнение (а) соответствует образованию 1 моль воды в виде пара, уравнение (б) – 1 моль жидкой воды, а уравнение (в) – 1 моль воды в виде льда. Как следует из приведенных уравнений, чтобы отнести энтальпию реакции к 1 моль какого-либо вещества, термохимические уравнения иногда записывают с использованием дробных коэффициентов.

Таким образом, агрегатное состояние воды существенно сказывается на величине теплового эффекта реакции.

2.4. Закон Гесса и его приложения

Тепловые эффекты реакций можно определить экспериментально в специальном приборе – *калориметре*. Если экспериментально тепловой эффект реакции измерить невозможно или затруднительно, то в этом случае пользуются термохимическими расчетами, основанными на правилах и законах термохимии. Их используют в тех случаях, когда невозможно определить экспериментально тепловой эффект реакции образования данного соединения. С этой целью применяется *первый закон термохимии*. Его формулировка: *тепловой эффект реакции образования сложного вещества из простых веществ равен по абсолютной величине, но противоположен по знаку тепловому эффекту его разложения на простые вещества*.

Например, хлор непосредственно не соединяется с кислородом, и теплоты образования его оксидов Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_7 измерить экспериментально нельзя, но можно разложить оксиды хлора на простые вещества и измерить тепловой эффект каждой из этих реакций. Взяв полученные тепловые эффекты с обратным знаком, получим теплоты образования данных оксидов хлора.

Во многих случаях реакции протекают при постоянном объеме или при постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях тепловой эффект химической реакции есть функция состояния. При постоянном объеме он равен изменению внутренней энергии

$$Q_v = -\Delta U, \quad (2.12)$$

а при постоянном давлении – изменению энтальпии $Q_p = -\Delta H$.

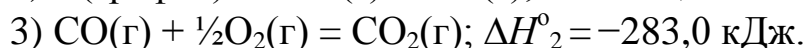
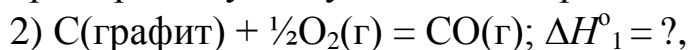
Отсюда логически вытекает *второй закон термохимии*, который является основным в термохимии. Он был сформулирован русским ученым Г.И. Гессом (1840 год). Согласно этому закону, *тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении ($P = \text{const}$) или*

постоянном объеме ($V = \text{const}$) зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий реакции (пути реакции).

Смысл данного закона можно показать на конкретном примере образования оксида углерода(IV) из графита. Этот процесс можно осуществить или сразу, сжигая графит до CO_2 :



или через промежуточную стадию образования оксида углерода(II):



Наглядно все три процесса можно представить в виде энтальпийной диаграммы (рис. 2).

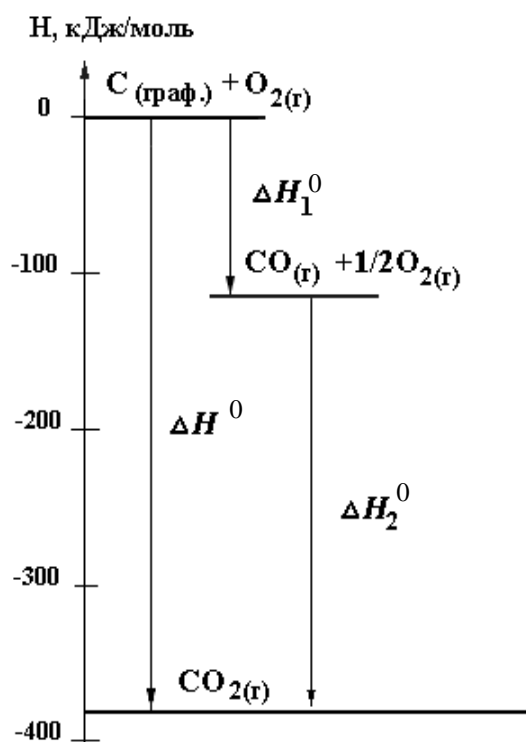


Рис. 2. Энтальпийная диаграмма окисления графита и оксида углерода(II) до оксида углерода(IV)

Согласно закону Гесса, тепловые эффекты образования CO_2 как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования CO равны. Отсюда следует, что

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2. \quad (2.13)$$

Тепловой эффект образования CO опытным путем определить затруднительно, так как при сгорании графита в общем случае полу-

чается смесь CO и CO₂. Однако если известен общий тепловой эффект реакции ΔH° и тепловой эффект одной из промежуточных стадий ΔH°_2 (ΔH° и ΔH°_2 можно измерить опытным путем), то можно вычислить ΔH°_1 , воспользовавшись уравнением (2.13):

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ - \Delta H^\circ_2.$$

Подставляя цифровые данные в уравнение (2.13) из прил. 1, получим

$$\Delta H^\circ_1 = -393,5 + (-283,0) = -110,5 \text{ кДж.}$$

Из закона Гесса вытекает ряд следствий. Наиболее важны из них два:

1) тепловой эффект реакции (ΔH°) равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции минус сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Тепловой эффект реакции



рассчитывают по уравнению

$$\Delta H^\circ = c \Delta H^\circ_{\text{C}} + d \Delta H^\circ_{\text{D}} - a \Delta H^\circ_{\text{A}} - b \Delta H^\circ_{\text{B}}; \quad (2.15)$$

2) тепловой эффект реакции (ΔH°) равен разности между суммой стандартных теплот сгорания ($\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$) исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

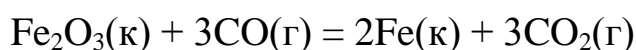
Для реакции (2.14)

$$\Delta H^\circ = a \Delta H^\circ_{\text{сгор. A}} + b \Delta H^\circ_{\text{сгор. B}} - c \Delta H^\circ_{\text{сгор. C}} - d \Delta H^\circ_{\text{сгор. D}}. \quad (2.16)$$

Первое следствие имеет общее значение, а второе важно для органических соединений.

Нужно помнить, что при алгебраическом суммировании стандартных энтальпий образования (2.15) и теплот сгорания (2.16) надо учитывать стехиометрические коэффициенты, стоящие перед формулами веществ.

Например, для реакции



стандартный тепловой эффект равен

$$\Delta H^{\circ} = 3\Delta H^{\circ}_{\text{CO}_2} - (\Delta H^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3\Delta H^{\circ}_{\text{CO}}),$$

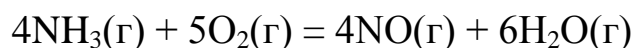
или

$$\Delta H^{\circ} = 3(-393,5) - [-822,2 + 3(-110,5)] = -27,0 \text{ кДж}.$$

Таким образом, располагая значениями энтальпий (теплот) образования и теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, пользуясь законом Гесса, можно рассчитывать тепловые эффекты самых разнообразных процессов, в частности таких, экспериментальное определение которых затруднительно.

Рассмотрим примеры решения задач.

Задача 1. Вычислите тепловой эффект реакции



при стандартных условиях по стандартным значениям энтальпий образования веществ, участвующих в реакции.

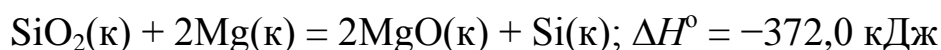
Решение. В соответствии со следствием, вытекающим из закона Гесса, напишем

$$\Delta H^{\circ} = 4\Delta H^{\circ}_{\text{NO}} + 6\Delta H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - 4\Delta H^{\circ}_{\text{NH}_3},$$

подставив табличные данные (прил. 1), получим

$$\Delta H^{\circ} = 4(90,3) + 6(-241,8) - 4(-46,2) = -905,3 \text{ кДж}.$$

Задача 2. Исходя из реакции

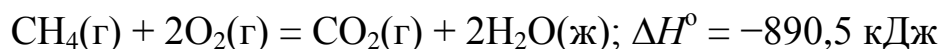


вычислите $\Delta H^{\circ}_{\text{SiO}_2}$, приняв $\Delta H^{\circ}_{\text{MgO}} = -601,5 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Как следует из закона Гесса, для данной реакции справедливо соотношение: $\Delta H^{\circ} = 2\Delta H^{\circ}_{\text{MgO}} - \Delta H^{\circ}_{\text{SiO}_2}$, тогда

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{\text{SiO}_2} &= 2\Delta H^{\circ}_{\text{MgO}} - \Delta H^{\circ}; \Delta H^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 2(-601,5) - (-372,0) = \\ &= -831,0 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Задача 3. Рассчитайте энтальпию образования метана CH_4 , исходя из теплоты сгорания метана



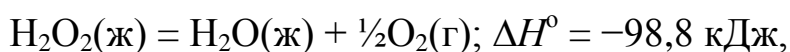
и энтальпий образования CO_2 ($\Delta H^{\circ}_{\text{CO}_2} = -393,5 \text{ кДж/моль}$) и H_2O ($\Delta H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = 85,8 \text{ кДж/моль}$).

Решение. Энтальпию образования $\text{CH}_4(\text{г})$ измерить экспериментально невозможно. Но можно вычислить, имея приведенные выше данные. Энтальпия образования CH_4 равна разности между суммой энтальпий образования жидкой воды и оксида углерода(IV) и теплотой сгорания метана:

$$\Delta H^\circ_{\text{CH}_4} = -393,5 + 2(-285,8) - (-890,5) = -74,6 \text{ кДж/моль.}$$

Рассмотрев решение приведенных выше задач, **самостоятельно решите следующие задачи.**

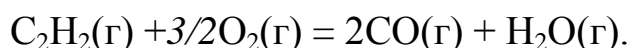
Задача 4. Исходя из стандартной энтальпии образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и теплового эффекта реакции



вычислите стандартную энтальпию образования $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$.

Ответ: $-187,0 \text{ кДж/моль.}$

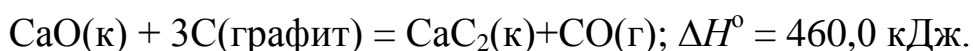
Задача 5. Вычислите тепловой эффект реакции горения ацетилена



Значения стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в реакции, возьмите в прил. 1.

Ответ: $-689,6 \text{ кДж.}$

Задача 6. Вычислите $\Delta H^\circ_{\text{CaC}_2}$, исходя из $\Delta H^\circ_{\text{CaO}} = -635,2 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^\circ_{\text{CO}} = -110,5 \text{ кДж/моль}$ и теплового эффекта реакции



Ответ: $-64,7 \text{ кДж/моль}$

Задача 7. Вычислите тепловой эффект реакции



при стандартных условиях, используя данные прил. 1.

Ответ: $-232,8 \text{ кДж.}$

Закон Гесса распространяется не только на химические реакции, но и на все процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, поэтому термохимическими расчетами можно пользоваться для определения энергии химических связей, кристаллических решеток, тепло-

вых эффектов фазовых превращений, теплот растворения, гидратации и т. д.

Рассмотрим ряд примеров. Важной характеристикой кристаллического вещества является энергия кристаллической решетки ($U_{\text{кр}}$).

Энергия кристаллической ионной решетки – это энергия, необходимая для превращения 1 моль кристаллического вещества в удаленные друг от друга ионы в газообразном состоянии на расстояние, при котором они не взаимодействуют.

По значениям ($U_{\text{кр}}$) можно судить о типе химической связи в веществе и ее энергии. Наибольшую энергию кристаллической решетки имеют ионные (NaCl, LiF и т. п.) и атомные (алмаз, SiC) кристаллы, наименьшую – молекулярные кристаллы. Металлы по значениям $U_{\text{кр}}$ занимают промежуточное положение.

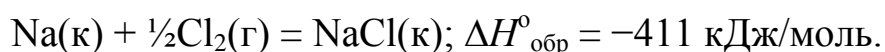
Если газ, образующийся в результате возгонки, состоит из тех же частиц, что и сам кристалл, то $U_{\text{кр}}$ совпадает со значением энергии возгонки (сублимации). Это относится к молекулярным, атомным и металлическим кристаллам. Таким образом, в этом случае $U_{\text{кр}}$ можно определить экспериментально.

При возгонке ионных кристаллов образуются атомы или молекулы, поэтому их $U_{\text{кр}}$ не поддается экспериментальному определению. Но такие значения можно вычислить из экспериментальных данных по энергетике других процессов.

Пример 1. Рассчитать энергию кристаллической решетки хлорида натрия.

Энергию кристаллической решетки хлорида натрия можно вычислить, основываясь на законе Гесса. В 1919 году Борн и Габер предложили для нахождения энергии кристаллической решетки цикл, который известен как цикл Борна – Габера. В нем все энергетические характеристики, кроме энергии кристаллической решетки ($U_{\text{кр}}$), можно определить экспериментально.

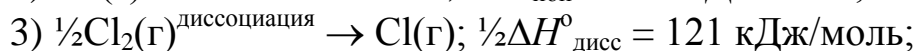
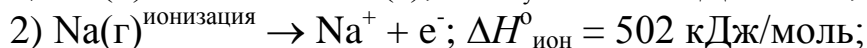
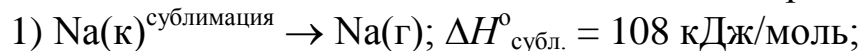
Рассмотрим, какие стадии включает цикл Борна – Габера для расчета энергии кристаллической решетки хлорида натрия. Реакцию образования 1 моль кристаллического NaCl из простых веществ – твердого натрия и газообразного молекулярного хлора можно представить так:



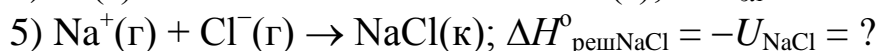
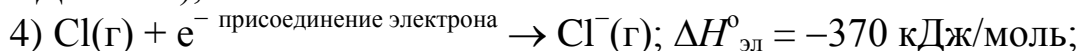
Однако образование кристаллического хлорида натрия можно представить, исходя из газообразных ионов Na^+ и Cl^- . Для этого металлический натрий и газообразный молекулярный хлор нужно

мысленно перевести сначала в атомарное состояние, а затем получившиеся атомы превратить в ионы, которые при взаимодействии друг с другом дадут NaCl(к).

Запишем последовательно все стадии этого процесса:



в случае последней реакции учтено, что для образования 1 моль хлорида натрия необходима диссоциация только 0,5 моль Cl_2 ($0,5 \cdot 242 = 121 \text{ кДж/моль}$);



Последний процесс характеризуется тепловым эффектом, который по величине равен, но по знаку противоположен энергии кристаллической решетки NaCl.

Рассмотренный цикл Борна – Габера наглядно представлен в виде энтальпийной диаграммы (рис. 3). Согласно закону Гесса для данного цикла взаимосвязь между энтальпиями отдельных стадий передается следующим уравнением:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} = \Delta H^{\circ}_{\text{субл}} + \frac{1}{2}\Delta H^{\circ}_{\text{дисс}} + \Delta H^{\circ}_{\text{ион}} + \Delta H^{\circ}_{\text{эл}} + \Delta H^{\circ}_{\text{решNaCl}}, \quad (2.17)$$

отсюда получим

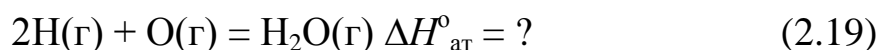
$$U_{\text{NaCl}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{решNaCl}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} + \Delta H^{\circ}_{\text{субл}} + \frac{1}{2}\Delta H^{\circ}_{\text{дисс}} + \Delta H^{\circ}_{\text{ион}} + \Delta H^{\circ}_{\text{эл}}. \quad (2.18)$$

Подставив цифровые значения с учетом знаков тепловых эффектов в уравнение (2.18), получим

$$U_{\text{кр}} = U_{\text{NaCl}} = 411 + 108 + 121 + 502 - 370 = 772 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 2. Рассчитать энергию связи в молекуле H_2O .

Энергией связи А–В ($E_{\text{св}}$) называется энергия, которую необходимо затратить для разрыва этой связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние. Для расчета энергии связи надо знать теплоту образования газообразного соединения из газообразных атомов. Эта величина называется атомарной теплотой образования ($\Delta H^{\circ}_{\text{ат}}$):



Для определения $\Delta H^\circ_{\text{ат}}$ нужно знать теплоты диссоциации простых веществ ($\Delta H^\circ_{\text{дисс}}$) и энтальпию образования соединения из простых веществ ($\Delta H^\circ_{\text{обр}}$). Эти величины определяют опытным путем.

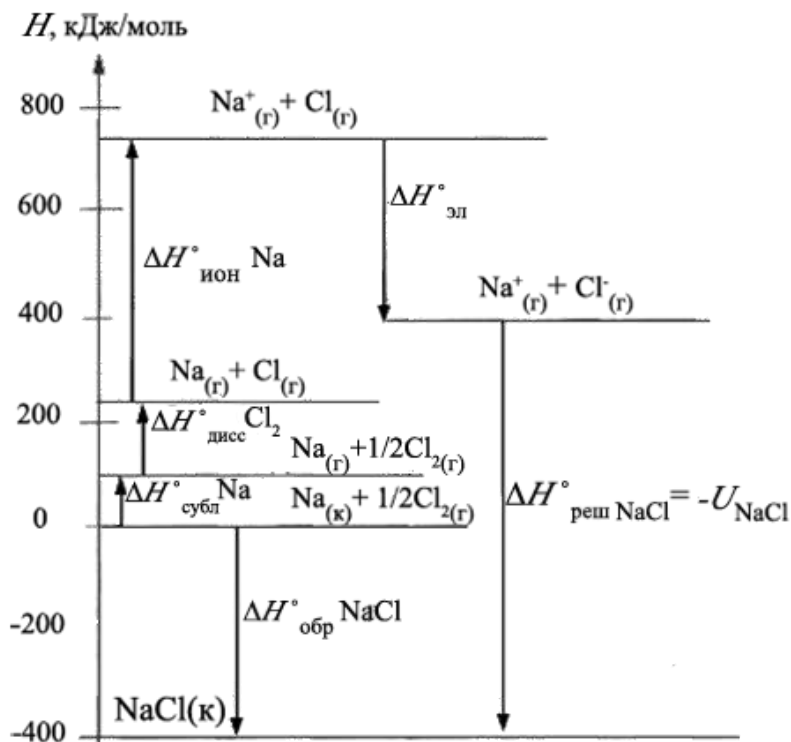
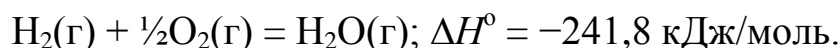


Рис. 3. Энтальпийная диаграмма для расчета энергии кристаллической решетки хлорида натрия

Образование 1 моль H_2O из простых веществ происходит по реакции



Эту реакцию мысленно можно разбить на следующие стадии:

- 1) $\text{H}_2(\text{г}) \xrightarrow{\text{диссоциация}} 2\text{H}(\text{г}); \Delta H^\circ_{\text{дисс}}(\text{H}_2) = 436,2 \text{ кДж/моль};$
- 2) $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{г}) \xrightarrow{\text{диссоциация}} \text{O}(\text{г}) \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{\text{дисс}}(\text{O}_2) = 247,7 \text{ кДж/моль};$
- 3) $2\text{H}(\text{г}) + \text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г}); \Delta H^\circ_{\text{ат}} = ?$

$\Delta H^\circ_{\text{ат}}$ равна по величине энергии двух химических связей О–Н, но противоположна им по знаку. Энтальпийная диаграмма для процесса представлена на рис. 4.

В соответствии с законом Гесса и учетом знаков тепловых эффектов промежуточных стадий процесса получаем

$$-\Delta H^\circ_{\text{ат}} = E_{\text{св}} = \Delta H^\circ_{\text{дисс}}(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{\text{дисс}}(\text{O}_2) - \Delta H^\circ. \quad (2.20)$$

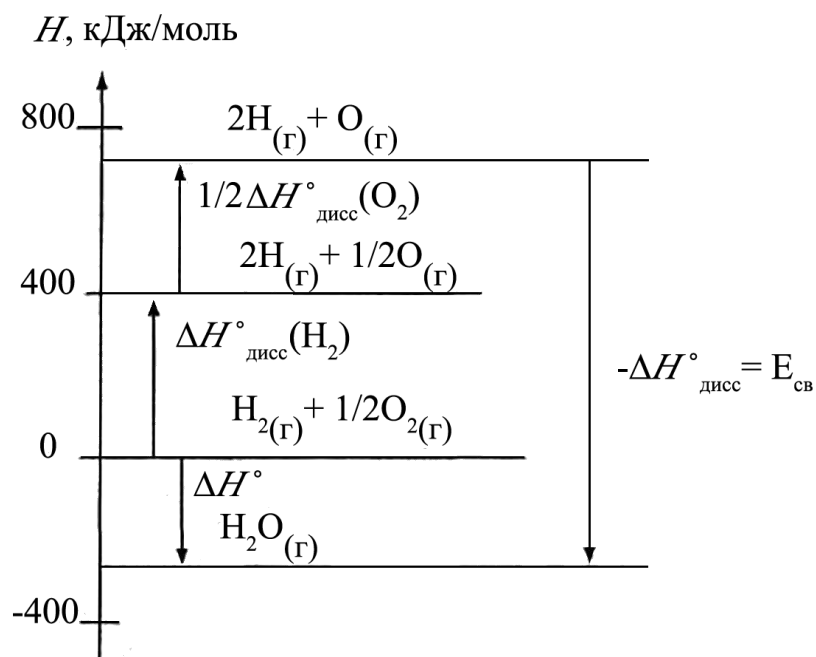


Рис. 4. Энтальпийная диаграмма для расчета энергии связи в молекуле воды

Подставляя цифровые значения в уравнение (2.20), получим

$$-\Delta H^{\circ}_{\text{ат}} = 436,2 + 247,7 - (-241,8) = 925,7 \text{ кДж/моль},$$

откуда $E_{\text{O-H}} = -\frac{1}{2}\Delta H^{\circ}_{\text{ат}} = 462,9 \text{ кДж/моль}.$

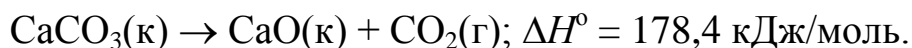
3. ЭНТРОПИЯ. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ. САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССОВ

3.1. Энтропия

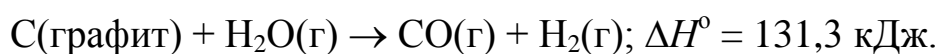
Известно, что системы с наименьшей энергией наиболее устойчивы. Следовательно, химические процессы должны протекать в направлении уменьшения внутренней энергии системы, т. е. в сторону экзотермических реакций, поскольку тогда внутренняя энергия конечных продуктов реакции будет меньше исходных. Это положение было сформулировано Бертелло и Томсеном и получило название принципа Бертелло – Томсена.

Действительно, подавляющее число химических реакций протекает с выделением тепла, но тем не менее существуют и эндотермические реакции, идущие самопроизвольно. Так, уже при обычных температурах самопроизвольно протекают эндотермические процессы растворения многих солей и некоторые другие эндотермические реакции. С повышением температуры все большее число реакций начинает самопроизвольно протекать в направлении эндотермического процесса.

Например, разложение карбоната кальция при высоких температурах идет самопроизвольно, хотя реакция эндотермическая:



Другим примером самопроизвольно протекающей эндотермической реакции служит образование водяного газа при пропускании водяного пара сквозь слой раскаленного кокса:



Таким образом, приведенные выше примеры самопроизвольно протекающих эндотермических реакций показывают, что не всегда

энтальпийный фактор (ΔH°) может служить критерием для предсказания возможности протекания химической реакции. Следовательно, должен быть еще фактор, который определяет самопроизвольное протекание процесса при отсутствии теплового эффекта ($\Delta H^\circ = 0$) или даже если процесс является эндотермическим ($\Delta H^\circ > 0$).

Многие процессы протекают без подвода энергии от внешнего источника. Такие процессы называются *самопроизвольными*. Рассмотрим процесс, в котором не происходит изменения энергии. Пусть в двух баллонах, соединенных вентилем, находятся инертные газы при одинаковых температуре и давлении, в одном – аргон, в другом – гелий. Если вентиль открыть, то начнется процесс смешения газов. Газы будут смешиваться до тех пор, пока не распределятся равномерно по всему объему. Процесс самопроизвольного смешения газов происходит без изменения энтальпии ($\Delta H^\circ = 0$). Обратный же процесс, т. е. процесс разделения газовой смеси, самопроизвольно протекать не будет. В чем же причина такого поведения газов?

Химическая термодинамика рассматривает системы, состоящие из громадного числа частиц (порядка числа Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$). Состояние системы, с одной стороны, можно охарактеризовать определенными значениями ее макроскопических свойств (термодинамических параметров), таких, например, как температура, давление, объем, состав, которые определяют так называемое *макросостояние* системы. С другой – каждому макросостоянию системы соответствует сумма определенных состояний каждой частицы (молекулы, атома) с указанием мгновенных характеристик каждой частицы: ее положения в пространстве, скорости и направления перемещения, энергии, которые определяют *микросостояние* частицы. Обычно данному макросостоянию отвечает очень большое число микросостояний (порядка $10^{20} - 10^{40}$).

Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние вещества, называется термодинамической вероятностью его состояния (W). То или иное макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно может осуществляться.

В рассмотренном выше примере вероятность равномерного распределения молекул обоих газов по всему объему оказывается более высокой, так как при смешении газов резко возрастает число микросостояний, с помощью которых осуществляется макросостояние газовой смеси. В частности, резко увеличивается число возможных вза-

имных положений атомов гелия и аргона друг относительно друга. Движущей силой самопроизвольного процесса смешения газов будет тенденция к достижению более вероятного состояния, т. е. такого состояния, которому отвечает максимальная разупорядоченность распределения частиц. Другими словами, система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Вследствие очень больших величин микросостояний более удобно характеризовать состояние системы не самой вероятностью осуществления данного макросостояния, а величиной, пропорциональной ее логарифму. Эта величина называется энтропией (S)

$$S = R/N_A \ln W, \quad (3.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро.

Таким образом, *энтропия является мерой разупорядоченности или вероятности состояния системы*. Если система переходит из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное, то энтропия S возрастает и изменение энтропии ΔS в ходе процесса будет величиной положительной ($\Delta S > 0$). Если наблюдается обратный процесс, то энтропия в системе уменьшается и ΔS будет величиной отрицательной ($\Delta S < 0$).

Приведем одну из формулировок *второго закона термодинамики: в изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии $\Delta S > 0$* .

Отметим, что часто основной формулировкой второго закона термодинамики считают следующую: *теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому*.

Системы, в которых протекают химические реакции, не бывают изолированными, так как они обмениваются энергией с окружающей средой. Химические реакции могут протекать самопроизвольно и без возрастания энтропии, но тогда увеличивается энтропия окружающей среды.

Оба начала (закона) термодинамики не вытекают из каких-то общих законов природы, а есть результат обобщения многовекового опыта человечества. Первый закон лежит в основе энергетики химических реакций, физико-химических превращений (плавление, испарение, фазовые переходы), расчетов тепловых эффектов соответствующих процессов; второй закон позволяет ответить на вопрос о направленности химических реакций, полноте их протекания.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии абсолютные значения энтропии могут быть определены экспериментально или вы-

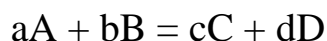
числены теоретически. Эта возможность вытекает из *третьего закона термодинамики*, предложенного М. Планком в 1911 году, согласно которому «*при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю*».

Чтобы энтропии веществ были сравнимы, их, как и тепловые эффекты (ΔH), относят к одному моллю вещества и стандартным условиям $P = 101,3$ кПа, $T = 298$ К. Энтропию при этих условиях обозначают S°_{298} (нижний индекс 298 обычно опускают) и называют стандартной. Она имеет размерность Дж/(моль·К). Значения стандартной энтропии для некоторых простых и сложных веществ приведены в таблице прил. 1.

Величинами энтропии веществ пользуются для нахождения изменения энтропии системы в результате соответствующих процессов. Изменение энтропии в ходе химической реакции при стандартных условиях обозначают ΔS° и выражают, как и энтропию, в Дж/К.

Точно так же, как внутренняя энергия и энтальпия, энтропия является характеристической функцией системы, т. е. ее изменение не зависит от пути осуществления процесса, а определяется только состоянием исходных и конечных веществ. Тогда *стандартное изменение энтропии при химической реакции равно сумме стандартных энтропий конечных продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов*.

Так, для химической реакции



изменение энтропии системы рассчитывают по уравнению

$$\Delta S^\circ = c S^\circ_C + d S^\circ_D - a S^\circ_A - b S^\circ_B. \quad (3.2)$$

Следует напомнить, что при расчете ΔS° надо иметь в виду, что для простых веществ энтропия не равна нулю. Например, для реакции



стандартное изменение энтропии будет определяться выражением

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{CO} - (S^\circ_C + S^\circ_{CO_2}).$$

Воспользовавшись данными прил. 1, получим

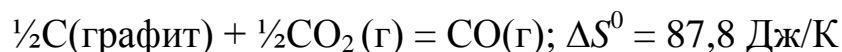
$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 197,7 - (5,7 + 213,7) = 176,0 \text{ Дж/К.}$$

Энтропия возрастает во всех процессах, сопровождающихся увеличением беспорядка в системе, например, при плавлении твердого вещества, переходе жидкости в пар и растворении кристаллического вещества. Наоборот, все процессы, связанные с увеличением упорядоченности – охлаждение, конденсация, сжатие, кристаллизация из растворов, протекают с уменьшением энтропии. Например, при переходе воды в пар $\text{H}_2\text{O(ж)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(г)}$ происходит увеличение энтропии, которое составляет

$$\Delta S^\circ = 188,7 - 70,0 = 118,7 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

При испарении жидкого брома $\text{Br}_2(\text{ж}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{г})$ увеличение энтропии составляет $\Delta S^\circ = 245,4 - 152,3 = 93,1 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К})$. Энтропия жидкости больше энтропии того же вещества в твердом состоянии. Так, при переходе $\text{H}_2\text{O(к)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(ж)}$ энтропия увеличивается, а ее изменение составляет $\Delta S^\circ = 70,0 - 39,3 = 30,7 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К})$. Энтропия возрастает также при повышении температуры, поскольку при этом возрастает интенсивность движения частиц, следовательно, возрастает число способов их взаимного расположения.

Если реакция сопровождается увеличением объема, то энтропия также возрастает, например, в реакции



наблюдается увеличение объема ($\Delta V > 0$), следовательно, энтропия возрастает ($\Delta S > 0$). В случае же реакции образования аммиака из азота и водорода



наоборот, $\Delta V < 0$, а $\Delta S < 0$. Однако если не происходит изменение объема, то это еще не значит, что энтропия системы не изменяется, но такие изменения обычно невелики, например

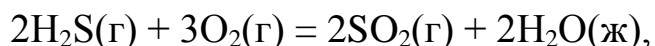


Большую роль при этом играет состав молекул. Вещества с более сложными молекулами характеризуются большим числом микросостояний, что приводит к увеличению энтропии. Например, энтропия $\text{O}_3(\text{г})$ (238,8 Дж/(моль·К)) больше, чем газообразных O_2 (205,0 Дж/(моль·К)) и O (160,9 Дж/(моль·К)). У вещества в аморфном состоянии энтропия больше, чем в кристаллическом (более упорядоченном) состоянии.

Изменение энтропии в системе называют *энтропийным фактором*. Он проявляется тем сильнее, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор оценивается произведением $T\Delta S$ и выражается в единицах энергии (Дж). Изменение энтальпии ΔH (в кДж) системы называют *энтальпийным фактором*.

Решите следующие задачи.

Задача 1. Вычислите стандартное изменение энтропии в ходе химической реакции

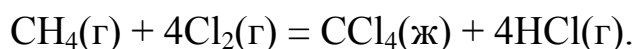
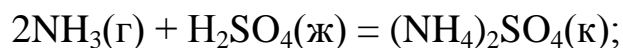


воспользовавшись данными прил. 1.

Ответ: $-390,2$ Дж/К.

Задача 2. Для некоторой реакции $2\text{A}(\text{г}) + \text{B}_2(\text{г}) = 2\text{A}_2\text{B}(\text{г})$ $\Delta S^\circ < 0$. Значит ли это, что протекание реакции термодинамически невозможно?

Задача 3. Пользуясь данными прил. 1, вычислите стандартное изменение энтропии в реакциях



Ответ: 1. $-321,8$ Дж/моль;
2. $-116,8$ Дж/моль.

3.2. Свободная энергия

Самопроизвольно, т. е. без затраты работы извне, система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое.

При протекании любых химических или физико-химических процессов в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) одновременно действуют две конкурирующие тенденции: 1) с одной стороны, система стремится к минимуму энергии, т. е. к состоянию, соответствующему минимальному значению энтальпии; 2) с другой – система стремится перейти в наиболее вероятное, наиболее разупорядоченное состояние, т. е. в состояние с максимальным значением энтропии. Иными словами, проявляется действие двух прямо противоположных факторов – энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$). Первый фактор отражает стремление системы к объединению и порядку, второй, наоборот, отражает стремление к разъединению и бес-

порядку. Каждый из них, взятый отдельно, не может быть критерием самопроизвольного течения химических реакций.

Теперь логически обоснованным становится использование в химической термодинамике (при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$) функции, включающей в себя и энтальпию, и энтропию. Такой функцией является свободная энергия Гиббса (G), определяемая уравнением

$$G = H - TS, \quad (3.3)$$

и, соответственно, ее изменение (ΔG)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.4)$$

Величина G названа так в честь американского ученого Гиббса – одного из основоположников химической термодинамики. Согласно

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (3.5)$$

часть теплоты идет на создание беспорядка (бесполезно рассеивается в окружающую среду) и поэтому не может быть использована для совершения работы; ее часто называют *связанной энергией*. Другая часть теплоты ΔG может быть использована для совершения работы, и поэтому энергию Гиббса часто называют *свободной энергией*.

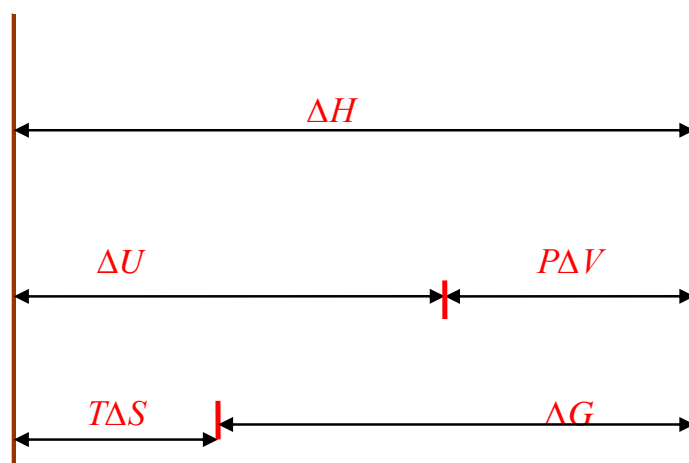


Рис. 5. Взаимосвязь между важнейшими термодинамическими параметрами

Так как H и S являются функциями состояния, то и G – функция состояния, т. е. ее изменение не зависит от пути осуществления процесса, а определяется только состоянием исходных и конечных веществ.

Взаимосвязь между важнейшими термодинамическими параметрами ΔH , ΔU , ΔG , $T\Delta S$ показана ниже на рис. 5.

Изменение энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса.

3.3. Самопроизвольное протекание химических процессов

Когда в системе наступает равновесие, энтальпийный и энтропийный факторы уравниваются друг друга, т. е.

$$\Delta H = T\Delta S, \quad (3.6)$$

или

$$\Delta H - T\Delta S = 0. \quad (3.7)$$

Применительно к химическому равновесию это означает, что прямая и обратная химические реакции протекают в равной степени. При нарушении равенств (3.6), (3.7), например, если $(\Delta H - T\Delta S) < 0$ (энергия выделяется системой, $\Delta G < 0$), более термодинамически обусловленной становится реакция протекающая в прямом направлении. Когда $(\Delta H - T\Delta S) \ll 0$, то можно говорить о необратимом протекании прямой химической реакции, т. е. вероятность обратной реакции практически приближается к нулю. Те же самые рассуждения можно применить к протеканию обратной химической реакции, когда $(\Delta H - T\Delta S) > 0$. Соответственно, если $(\Delta H - T\Delta S) \gg 0$, то прямая химическая реакция практически неосуществима.

Таким образом, *изменение свободной энергии Гиббса является критерием определения направления самопроизвольного протекания реакции в изобарно-изотермических условиях ($P = \text{const}$ и $T = \text{const}$). Когда ΔG отрицательно ($\Delta G < 0$), прямая реакция идет самопроизвольно. Если же $\Delta G > 0$, это свидетельствует о невозможности осуществления процесса в данных условиях, обратная реакция возможна. И, наконец, если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия.*

В соответствии с уравнением (3.4) самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии ($\Delta H < 0$) и увеличение энтропии ($\Delta S > 0$). В этом случае при любой температуре осуществима только прямая реакция. Однако самопроизвольное протекание процесса возможно и при других сочетаниях ΔH и ΔS , а именно:

1) $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, в этом случае реакция осуществляется только за счет энтальпийного фактора при противодействии энтропийного вклада, а абсолютное значение энтальпийного фактора превышает абсолютное значение энтропийного фактора $|\Delta H| > |T\Delta S|$;

2) $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, при таком сочетании ΔH и ΔS реакция самопроизвольно может идти при условии $T\Delta S > \Delta H$ только за счет энтропийного фактора $T\Delta S$, тогда как ΔH препятствует процессу.

Если допустить, что ΔH и ΔS не являются функциями температуры, то можно определить значение температуры T_p , выше которой изменяется знак энергии Гиббса. Согласно уравнению (3.6) для этого можно воспользоваться условием:

$$T_p = \Delta H / \Delta S, \quad (3.8)$$

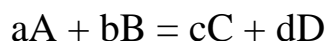
где T_p – температура, при которой устанавливается равновесие, т. е. $\Delta G = 0$.

Эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$), в результате которой уменьшается энтропия ($\Delta S < 0$), не может протекать самопроизвольно в прямом направлении при любой температуре, так как всегда $\Delta G > 0$. В этом случае при любой температуре возможно самопроизвольное протекание только обратной реакции. Важно помнить, что для вывода о направлении реакции необходимо сравнивать значения ΔG при конкретных значениях P и T , например при стандартных условиях ($P = 101,3$ кПа и $T = 298$ К).

Под стандартной энергией Гиббса вещества понимают изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества из простых веществ, взятых в стандартном состоянии. Стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К обозначают ΔG°_{298} , причем подстрочный индекс часто опускают. Значения ΔG° реакции образования некоторых соединений приведены в прил. 1. Как правило, значения ΔG° простых веществ в наиболее устойчивом состоянии принимают равным нулю. Однако, например, для фосфора в качестве стандартного состояния выбрана наименее устойчивая аллотропная модификация – белый фосфор.

Изменение энергии Гиббса в химических реакциях с использованием стандартных значений ΔG° образования веществ вычисляют аналогично ΔH° и ΔS° , т. е. *стандартное изменение ΔG° реакции равно сумме стандартных ΔG° образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных ΔG° образования исходных веществ с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов.*

Для реакции вида



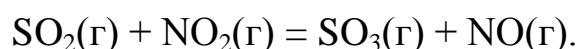
изменение энергии Гиббса ΔG^0 при стандартных условиях рассчитывают по уравнению

$$\Delta G^0 = c \Delta G^0_C + d \Delta G^0_D - a \Delta G^0_A - b \Delta G^0_B. \quad (3.9)$$

Значение ΔG^0 служит критерием самопроизвольного протекания реакции только при стандартных условиях. При нестандартных условиях критерием *принципиальной возможности процесса* является $\Delta G^0 \ll 0$, а критерием *принципиальной невозможности* осуществления процесса – неравенство $\Delta G^0 \gg 0$. Разумеется, если $\Delta G^0 = 0$, то это вовсе не означает, что в реальных условиях система будет находиться в равновесии. Таким образом, часто значения ΔG^0 пригодны лишь для приближенной оценки направления реакций.

Рассмотрим следующие задачи.

Задача 4. Пользуясь значением ΔG^0 образования соответствующих соединений, вычислите ΔG^0 реакции



Возможно ли ее осуществление в стандартных условиях?

Решение. Воспользуемся уравнением (3.9)

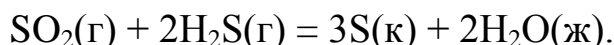
$$\Delta G^0 = (\Delta G^0_{\text{SO}_3} + \Delta G^0_{\text{NO}}) - (\Delta G^0_{\text{SO}_2} + \Delta G^0_{\text{NO}_2}).$$

Подставив данные из прил. 1, получим

$$\Delta G^0 = (-371,2 + 86,6) - (-300,3 + 51,8) = -36,1 \text{ кДж}.$$

Для данной реакции $\Delta G^0 < 0$, что свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания реакции в стандартных условиях.

Задача 5. Пользуясь значениями ΔH^0 и S^0 (прил. 1), вычислите ΔG^0 реакции



Решение. Значение ΔG^0 определим, исходя из уравнения (3.4), а ΔH^0 и ΔS^0 вычислим, используя уравнение (2.16) и (3.2):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

$$\Delta H^0 = 2\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} - (\Delta H^0_{\text{SO}_2} + 2\Delta H^0_{\text{H}_2\text{S}}),$$

$$\Delta S^{\circ} = 3S^{\circ}_{\text{S}} + 2S^{\circ}_{\text{H}_2\text{O(ж)}} - (S^{\circ}_{\text{SO}_2} + 2S^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}}).$$

Воспользовавшись данными прил. 1, получим

$$\Delta H^{\circ} = 2(-285,8) - (-297,0 + 2(-20,9)) = -232,8 \text{ кДж},$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ} &= 3 \cdot 31,9 + 2 \cdot 70,0 - (248,1 + 2 \cdot 205,7) = -423,8 \text{ Дж/К} = \\ &= -0,4238 \text{ кДж/К}.\end{aligned}$$

И наконец, подставляя вычисленные значения ΔH° и ΔS° в уравнение (3.4) для определения ΔG° реакции, находим

$$\Delta G^{\circ} = -232,91 - 298 \cdot (-0,4238) = -106,5 \text{ кДж}.$$

Решите следующие задачи.

Задача 6. По данным прил. 1, воспользовавшись уравнением (3.9), вычислите ΔG° и определите возможность или невозможность осуществления в стандартных условиях следующих реакций:

- а) $2\text{HCl(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O(ж)}$;
- б) $2\text{NH}_3(\text{г}) + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO(г)} + 3\text{H}_2\text{O(ж)}$;
- в) $\text{CaO(к)} + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{к})$;
- г) $\text{BaCO}_3(\text{к}) = \text{BaO(к)} + \text{CO}_2(\text{г})$.

Ответ: а) $-46,9 \text{ кДж}$; б) $-505,3 \text{ кДж}$;
в) $-130,2 \text{ кДж}$; г) $218,3 \text{ кДж}$.

Задача 7. Вычислите изменения энергии Гиббса для реакций

- а) $\text{SO}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_3(\text{г})$;
- б) $4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O(г)}$

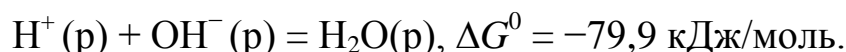
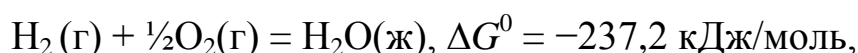
в стандартных условиях, исходя из значений ΔH° и S° (прил. 1).

Ответ: а) $-70,9 \text{ кДж}$; б) -1305 кДж .

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

4.1. Влияние концентрации на скорость химических реакций

Глубина протекания химической реакции характеризуется с точки зрения химической термодинамики, а ее скорость – химической кинетики. Скорость реакции часто не связана с изменением ее свободной энергии ΔG , например,



Несмотря на большее значение по абсолютной величине ΔG^0 для первой реакции, в обычных условиях без катализатора она практически не идет, а вторая протекает почти мгновенно.

Таким образом, $\Delta G_{\text{T}} < 0$ есть **необходимое**, но **не достаточное** условие для самопроизвольного протекания реакции. Термодинамика не отвечает на вопрос: «А будет ли в действительности в предложенных конкретных условиях протекать данная реакция?». Она не дает информации о механизме превращений, претерпеваемых системой при переходе исходных веществ в продукты реакции. Раздел химии, посвященный изучению скорости химических реакций, механизмов их протекания и факторов, влияющих на скорость реакции, называется *химической кинетикой*.

Скорость химической реакции равна изменению концентрации реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.

Реакция, протекающая в одной фазе, называется гомогенной, а реакция, протекающая на границе раздела фаз, – гетерогенной. Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. В этом случае при неизменном объеме системы скорость го-

могенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени. Для гетерогенных реакций «реакционным пространством» служит поверхность раздела фаз.

Гомогенные реакции

Различают среднюю $V_{\text{ср}}$ и мгновенную, или истинную (V), скорость реакции, выражения для которых в случае гомогенных реакций имеют вид:

$$V_{\text{ср}} = (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (4.1)$$

$$V = \pm dC / dt, \quad (4.2)$$

где C_1 и C_2 – молярные концентрации вещества в момент времени t_1 и t_2 . Знак \pm используется для того, чтобы скорость реакции всегда была положительной. Если скорость реакции определяется по изменению концентрации исходных веществ, то берут знак минус, а по изменению концентраций продуктов реакции – знак плюс.

В большинстве химических реакций превращение реагентов в продукты происходит через ряд промежуточных стадий, которые называются *элементарными стадиями*. Последовательность всех элементарных стадий химической реакции называют ее механизмом. Чаще всего в элементарной стадии участвуют две частицы (молекулы, ионы, атомы, радикалы), возможны стадии превращения одной частицы (распад, изомеризация). Вероятность одновременного столкновения трех частиц мала, поэтому такие стадии встречаются редко. Элементарные стадии с участием четырех и более частиц неизвестны. Число частиц, участвующих в элементарном химическом акте (или элементарной стадии), называют его (или ее) *молекулярностью*.

При протекании химической реакции необходимым (но недостаточным) условием взаимодействия веществ является столкновение частиц реагирующих веществ между собой. Число таких столкновений в единицу времени будет пропорционально количеству реагентов, т. е. их концентрации. На основании этих соображений был установлен закон действующих масс применительно к кинетике (1864–1867 годы, Гульдберг и Вааге) – *при постоянной температуре скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Уравнения, показывающие зависимость скорости реакции от концентрации, называются *кинетическими*. Если реакция протекает путем прямого превращения исходных веществ в продукты реакции, то такая реакция называется *элемен-*

тарной (или одностадийной). Сложные реакции включают несколько элементарных стадий.

Для любой элементарной стадии гомогенной реакции



скорость элементарной стадии химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции для этой элементарной стадии:

$$V = kC_A^a C_B^b, \quad (4.4)$$

где k – константа скорости реакции, C_A и C_B – соответствующие молярные концентрации веществ А и В. Константа скорости реакции численно равна скорости V при произведении концентраций реагентов, равном единице. Согласно определению, k не зависит от концентрации реагентов и времени.

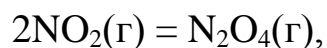
Экспериментально найденный характер зависимости скорости многостадийной реакции от концентрации реагирующих веществ часто оказывается другим:

$$V = kC_A^n C_B^m, \quad (4.5)$$

где коэффициенты n и m – порядки реакции по веществам А и В. Теоретически порядки реакции по реагентам предсказать трудно, они могут быть целыми, дробными, отрицательными величинами, а также равными нулю. Обычно они отличаются от значений соответствующих стехиометрических коэффициентов. Суммарный порядок реакции находится как сумма $n + m$.

При обсуждении этого и последующего материала по умолчанию предполагается, что реакции являются необратимыми, т. е. протекают только в прямом направлении. Для обратимых реакций надо учитывать скорость прямой и обратной реакции ($V = V_1 - V_2$, где V_1 и V_2 – скорости прямой и обратной реакций соответственно).

Для одностадийной реакции, например



$$V = kC_{NO_2}^2,$$

ее порядок и молекулярность совпадают. В случае многостадийных реакций, если одна из стадий протекает гораздо медленнее других, то именно она в основном определяет общий порядок реакции.

Влияние давления на скорость реакций

Влияние давления на скорость химических реакций проявляется, если в реакции участвуют газообразные вещества. Для газов их концентрация пропорциональна давлению. Поэтому в случае реакции с участием газов повышение (или понижение) давления в q раз приводит к увеличению (или уменьшению) концентрации газообразных веществ также в q раз. В выражении ЗДМ равновесные концентрации можно заменить на соответствующие парциальные давления, например для элементарной стадии реакции (4.3)

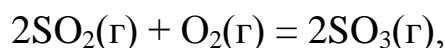
$$V = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b, \quad (4.6)$$

где p_A и p_B – парциальные давления газов А и В соответственно. *Парциальное давление* – это давление, которое рассматриваемый газ производил бы на стенки сосуда, если бы он один занимал весь его объем при той же температуре.

При решении задач по химической кинетике обычно предполагается, что порядки реакции по данным реагентам совпадают с величинами соответствующих стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции. Как уже отмечалось, для многостадийных процессов это упрощение часто не соответствует реальности.

Рассмотрим для примера решение одной задачи.

Задача. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакций



если объем реакционного сосуда уменьшить в три раза?

Решение. До изменения объема скорость прямой реакции ($V_{\text{пр}}$) и скорость обратной реакции ($V_{\text{обр}}$) выражались уравнениями:

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{п}} C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2},$$

$$V_{\text{обр}} = k_{\text{о}} C_{\text{SO}_3}^2.$$

Вследствие уменьшения объема концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет в три раза. Значит, теперь

$$V_{\text{пр}}' = k_{\text{п}} (3C_{\text{SO}_2})^2 (3C_{\text{O}_2}) = 27k_{\text{п}} C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2},$$

$$V_{\text{обр}}' = k_{\text{о}} (3C_{\text{SO}_3})^2 = 9k_{\text{о}} C_{\text{SO}_3}^2.$$

Сравнивая соответствующие выражения при разных давлениях, находим, что скорость прямой реакции увеличивается в 27 раз, а обратной возрастает в 9 раз.

Гетерогенные реакции

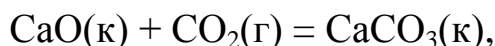
Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз. Их скорость зависит от величины этой поверхности (S). Например, скорость гетерогенной реакции первого порядка с участием твердого вещества и реагента, находящегося в газообразном состоянии или в растворе, описывается уравнением

$$V = kCS, \quad (4.7)$$

где C – концентрация реагента в газообразном или в жидком растворе.

Таким образом, *первой особенностью гетерогенных реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость процессов.*

Если реакция идет на поверхности твердого вещества, то понятие «концентрация твердого вещества» в данном случае не имеет физического смысла. Конечно же, скорость реакции зависит от степени дисперсности (раздробленности) вещества, но это не находит отражения в законе действующих масс (ЗДМ). Отсюда следует вторая особенность гетерогенных реакций, которая заключается в том, что *концентрации твердых веществ не включаются в кинетические уравнения, так как они постоянны, например*



$$V = kSC_{\text{CO}_2}.$$

Обычно при записи кинетического уравнения символ S для простоты опускают.

4.2. Влияние температуры на скорость химических реакций

Скорость химической реакции с ростом температуры почти всегда увеличивается. При небольшом изменении температуры в первом приближении соблюдается правило Вант-Гоффа.

Повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость реакции в 2–4 раза.

Его математическое выражение имеет вид:

$$V_{T+\Delta T} / V_T = k_{T+\Delta T} / k_T = \gamma^{\Delta T/10} \quad (4.8)$$

где V_T , $V_{T+\Delta T}$, k_T , $k_{T+\Delta T}$ – скорости и константы скорости реакции при соответствующих температурах, γ – температурный коэффициент скорости реакции.

В широком интервале температур достаточно точно уравнение Аррениуса

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.9)$$

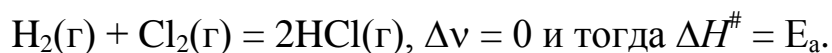
или в логарифмической форме

$$\ln k = \ln A - E_a / RT, \quad (4.10)$$

где k – константа скорости реакции, e – основание натурального логарифма, T – абсолютная температура, $A = Z_0P$ (Z_0 – число, пропорциональное количеству соударений частиц реагирующих веществ, зависящее от массы и размера частиц; P – стерический множитель, показывающий вероятность столкновений в направлении, которое благоприятно для перераспределения химических связей, т. е. образования продукта), E_a – энергия активации, она равна минимальному запасу энергии частиц, столкновение которых приводит к образованию продуктов реакции. Чем меньше E_a , тем больше скорость реакции и, наоборот, с увеличением E_a скорость уменьшается. Энергия активации в основном соответствует энтальпийной составляющей процесса, последняя часто характеризуется энтальпией активации, обозначаемой $\Delta H^\#$. Эти два параметра связывает соотношение

$$\Delta H^\# = E_a - (1 - \Delta v) RT, \quad (4.11)$$

где Δv – разность между суммами стехиометрических коэффициентов продуктов реакции и исходных веществ. Для некоторых реакций, например



Сильную зависимость скорости химической реакции от температуры нельзя объяснить просто увеличением числа столкновений молекул между собой с ростом температуры. Основная причина в другом – резком возрастании с температурой числа «успешных столкновений», т. е. столкновений, которые заканчиваются образованием продуктов реакции. Количество молекул, обладающих той или иной кинетической энергией (или скоростью), определяется *распределением молекул по скоростям и энергиям* (закон Максвелла – Больцмана). Кривая распределения молекул по энергиям представля-

ет зависимость доли молекул от значения их энергии E . Эта доля равна n_E/N , где n_E – число молекул с энергией E , а N – общее число молекул в системе. При повышении температуры вся кривая распределения смещается вправо; при этом высота максимума понижается, а он сам смещается вправо (рис. 6).

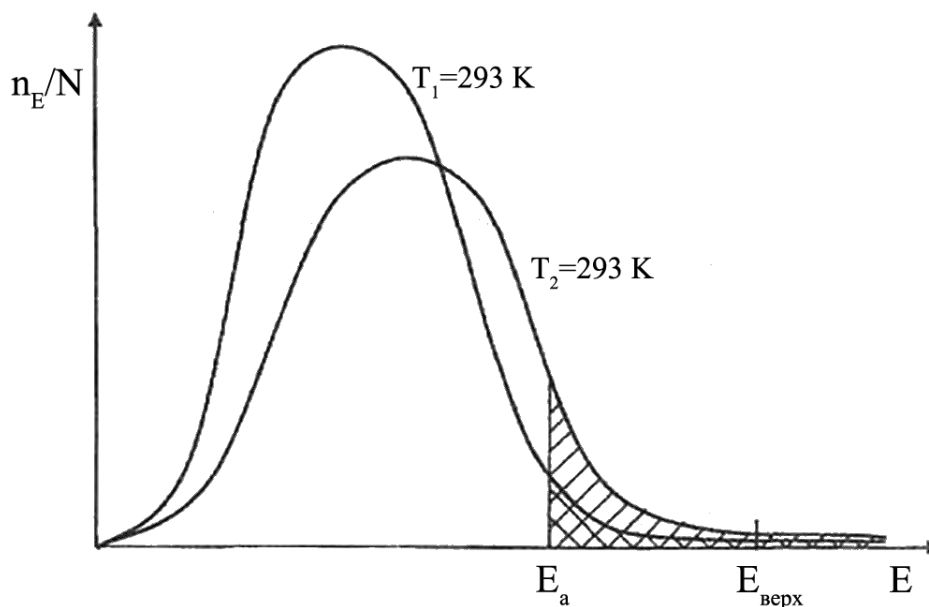


Рис. 6. Изменение вида кривой распределения при повышении температуры

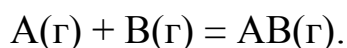
Как видно из рис. 6, при повышении температуры существенно увеличивается доля молекул с энергией выше, чем значение энергии активации E_a . Это приводит к значительному увеличению скорости реакции с повышением температуры. Заметим, что для реакций соединения атомов или молекул существует верхний предел энергии $E_{\text{верх}}$. Частицы, обладающие энергией выше этого предела, при взаимодействии не дают продуктов реакции, так как последние, имея повышенный запас энергии, нестабильны и распадаются на исходные вещества. Но они могут не распасться, если успеют отдать избыток энергии другой частице или стенке реакционного сосуда.

Однако не каждое столкновение частиц, обладающих достаточным для протекания реакции запасом энергии, заканчивается актом химического взаимодействия. В момент соударения они могут быть ориентированы неблагоприятным для взаимодействия образом. Это обстоятельство учитывается величиной энтропии активации ΔS^\ddagger , которая тем больше, чем больше число способов ориентации реаги-

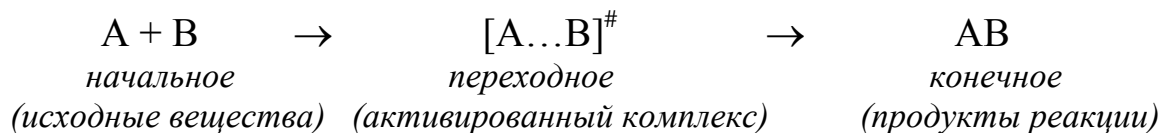
рующих частиц при столкновении, благоприятных для химического взаимодействия.

Химическое превращение происходит тогда, когда возникают условия для перераспределения электронной плотности столкнувшихся частиц. Этот процесс требует затраты энергии и протекает во времени. Как показали исследования, в ходе реакции система проходит через переходное состояние, через образование так называемого *активированного комплекса*.

Рассмотрим взаимодействие



Ход этой реакции можно охарактеризовать тремя последовательными состояниями системы:



Активированный комплекс обладает максимальной энергией на пути реакции, поэтому нестабилен. Он отличается от молекулы по значениям энергии связей, длины связей и углов между связями, которые в активированном комплексе искажены.

Энергию, необходимую для перехода веществ в состояние активированного комплекса, часто называют *энергией Гиббса активации* ($\Delta G^{\#}$). По аналогии с соотношением Гиббса в термодинамике, $\Delta G^{\#}$ связана с энтальпией активации и энтропией активации $\Delta S^{\#}$ однотипным выражением:

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#}. \quad (4.12)$$

С учетом этого уравнение Аррениуса записывают в виде

$$k = Ae^{-\Delta H^{\#} / RT} e^{\Delta S^{\#} / R}. \quad (4.13)$$

В этом уравнении первый сомножитель $e^{-\Delta H^{\#} / RT}$ определяет долю частиц, обладающих достаточным для перехода веществ в состояние активированного комплекса запасом энергии, а множитель $e^{\Delta S^{\#} / R}$ характеризует долю числа столкновений частиц с благоприятной для взаимодействия ориентацией.

На рис. 7 показано изменение $\Delta H^{\#}$ и $\Delta G^{\#}$ для прямой ($\Delta H^{\#}_{\text{п}}$ и $\Delta G^{\#}_{\text{п}}$) и обратной ($\Delta H^{\#}_{\text{о}}$ и $\Delta G^{\#}_{\text{о}}$) реакций в случае обратимого процесса.

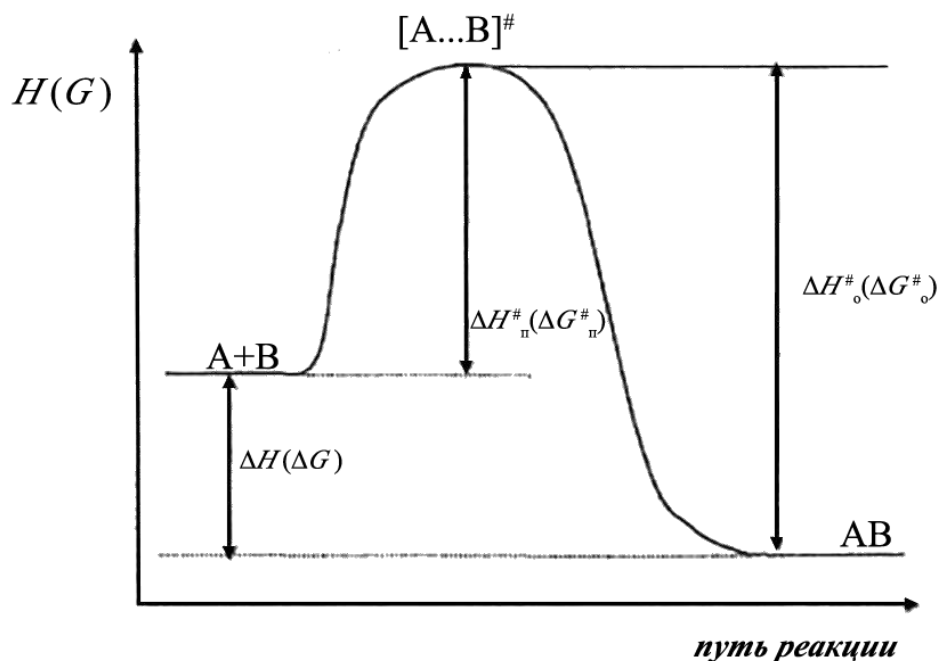
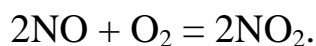


Рис. 7. Энергетическая схема хода реакции $A+B=AB$

Изменение энтальпии (ΔH) или энергии Гиббса (ΔG) определяется только параметрами состояния системы в исходном и конечном состоянии и не зависит от пути процесса (рис. 7).

Итак, скорость химической реакции тем больше, чем больше температура, меньше энергия активации E_a или энтальпия активации $\Delta H^\#$ и больше энтропия активации $\Delta S^\#$. Скорость одностадийной (элементарной) реакции всегда увеличивается при возрастании температуры. Однако существуют многостадийные реакции, скорость которых уменьшается при повышении температуры. Это возможно лишь тогда, когда механизм реакции не отвечает стехиометрическому уравнению.

Таким примером служит окисление оксида азота(II):



Экспериментально доказано, что первой стадией этой реакции является образование малоустойчивого димера

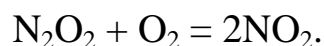


Этот процесс характеризуется константой равновесия

$$K = [\text{N}_2\text{O}_2] / [\text{NO}]^2$$

Из последнего уравнения ясно, что $[\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2$.

Вторая стадия, определяющая скорость реакции, состоит в окислении димера



Скорость этой элементарной стадии равна

$$V = k[\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] = kK[\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Таким образом, экспериментально наблюдаемая константа скорости реакции (k') находится из соотношения

$$k' = kK.$$

Константа равновесия K зависит от температуры

$$K = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}.$$

В данном случае она уменьшается с возрастанием температуры. Процесс димеризации NO экзотермический ($\Delta H < 0$), поэтому концентрация димера N_2O_2 увеличивается при охлаждении, что в результате приводит к возрастанию скорости реакции с уменьшением температуры.

4.3. Элементы теории гомогенного и гетерогенного катализа

Один из важнейших способов воздействия на скорость химических реакций – использование катализаторов. Катализатор специфически действует на определенные реакции и совершенно не влияет на другие. Детальный механизм его действия очень сложен. Катализатор – это нерасходуемый реагент, ускоряющий химические реакции. Явление увеличения скорости реакции под воздействием катализатора называется *катализом*.

Катализ занимает особое место как в системе наших знаний о веществах и их превращениях, так и в практической деятельности человека. Он лежит в основе существования растительного и животного мира, обеспечивая с помощью ферментов функционирование живых систем. Прямой и косвенный вклад катализа в экономику развитых стран составляет до 25 % всеобщего валового продукта, а продукция химических и нефтехимических производств на 80 % связана с каталитическими процессами.

Катализ бывает гомогенный и гетерогенный. При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе – жидкой. Гетерогенный катализ имеет место на поверхности раздела фаз. Следует выделить особенности каталитических реакций: 1) катализаторы не влияют на состояние химического равновесия; 2) катализаторы обладают селективностью; 3) увеличение скорости реакции катализатором обеспечивается образованием с его участием активированного комплекса с более низкой энергией активации, чем при его отсутствии; 4) скорость реакции пропорциональна концентрации (гомогенный катализ) или поверхности катализатора (гетерогенный катализ). Еще раз отметим, что увеличение скорости катализируемой реакции связано с меньшей энергией активации Гиббса нового пути реакции.

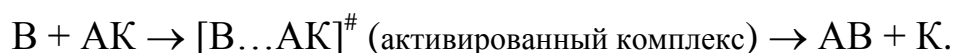
Гомогенный катализ

В случае гомогенного катализа катализатор взаимодействует с реагентами, образуя с ними промежуточные соединения (*интермедиаты*). В итоге величина энергии активации реакции с участием катализатора оказывается ниже энергии активации этой же реакции при его отсутствии. Практически реакция идет по другому пути.

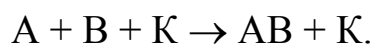
На рис. 8 показана энергетическая диаграмма хода реакции $A + B = AB$ ($\Delta G < 0$) в отсутствие катализатора К (верхняя кривая) и в его присутствии (нижняя кривая) в случае гомогенного катализа. В присутствии катализатора снижается значение $\Delta G^\#$ (на величину $\Delta(\Delta G^\#)$), что приводит к возрастанию скорости реакции. Вещество А вступает во взаимодействие с катализатором К легче чем с веществом В (в силу малой $\Delta G^\#$), образуя промежуточное соединение АК:



Промежуточное соединение АК отличается от активированного комплекса $[A...K]^\#$ тем, что для него характерен минимум энергии в энергетической схеме хода реакции. Оно легко взаимодействует с веществом В (в силу малой $\Delta G^\#$) с образованием активированного комплекса $[B...AK]^\#$, который распадается на два вещества – АВ и К:



Введение катализатора в реакционную систему не изменяет величины ΔG химического процесса. Действительно, суммарное уравнение рассматриваемой каталитической реакции, записанное с учетом неизменности химического состава катализатора, можно представить так:



Тогда значение стандартной энергии Гиббса этого процесса ($\Delta G_{\text{кат}}^0$) определится следующим образом:

$$\Delta G_{\text{кат}}^0 = \Delta G_{AB}^0 + \Delta G_K^0 - \Delta G_A^0 - \Delta G_B^0 - \Delta G_K^0$$

и будет равно ΔG^0 этой же реакции, но при отсутствии катализатора.

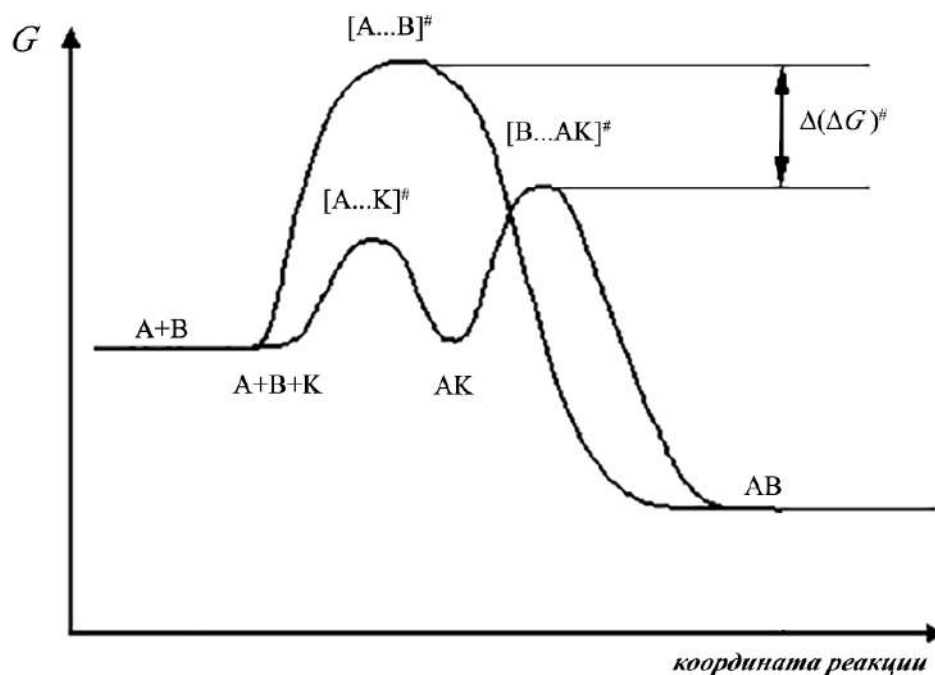


Рис. 8. Энергетическая схема хода реакции при отсутствии и при наличии катализатора

Гетерогенный катализ

Энергетическая диаграмма реакции, проходящей с участием гетерогенного катализатора (1) и без него изображена на рис. 9. От диаграммы гомогенного катализа (рис. 8) она отличается введением теплот адсорбции и десорбции. Адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора обычно экзотермический процесс ($\Delta H_{\text{адс}} < 0$), а десорбция продуктов с поверхности катализатора – эндотермический процесс ($\Delta H_{\text{дес}} > 0$). Каталитическому ускорению процесса способствует оптимальное сочетание значений $\Delta H_{\text{адс}}$, $\Delta H_{\text{дес}}$ и $E_{\text{акт1}}$.

В гетерогенных катализаторах выделяют *активные центры*, на которых совершается акт химического превращения. Реакцию, протекающую на поверхности катализатора, можно представить схемой (рис. 10).

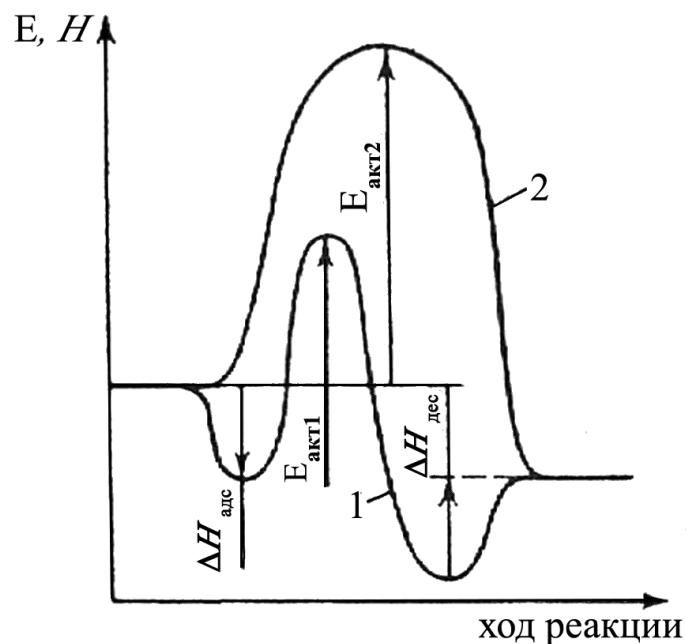


Рис. 9. Энергетическая диаграмма реакции, проходящей с участием гетерогенного катализатора (1) и без него (2)

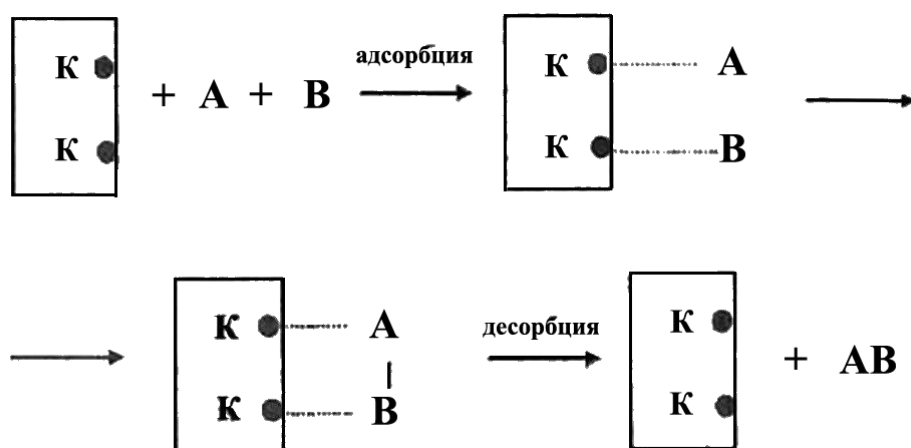


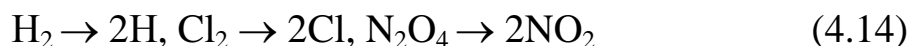
Рис. 10. Схема реакции $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ на поверхности катализатора ($\text{K} \bullet$ – активный центр катализатора)

4.4. Типы химических реакций и методы их стимулирования. Механизмы реакций

Под механизмом химической реакции понимают всю совокупность протекающих простейших (элементарных) стадий. Установление механизма химических реакций есть важнейшая фундаментальная задача химии.

Все реакции можно подразделить на простые и сложные. Первые протекают в одну стадию и называются *одностадийными*, вторые (*многостадийные реакции*) идут либо последовательно, либо параллельно, либо последовательно-параллельно.

В одну стадию протекает относительно небольшое число реакций, например реакции диссоциации:

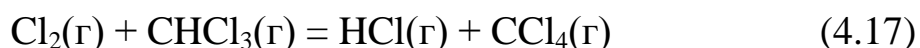


или взаимодействия NO с H₂ или O₃:

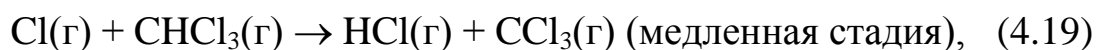


Для одностадийных реакций порядок реакций совпадает с молекулярностью, а кинетическое уравнение (4.5) – с кинетическим уравнением закона действующих масс (4.4). В этом случае мономолекулярные реакции (4.14), бимолекулярная – (4.15) и тримолекулярная – (4.16) будут соответственно реакциями первого, второго и третьего порядков.

Скорость сложных реакций определяется скоростью самой медленной (скорость определяющей) стадии, которую называют ещё *лимитирующей стадией*. Часто лимитирующая стадия записывается как необратимая реакция, а другие стадии – как обратимые реакции. Например, взаимодействие хлора с хлороформом



можно представить в виде таких последовательных стадий:



Зависимость концентрации промежуточной частицы (интермедиата) Cl(г) от концентрации Cl₂ можно выразить уравнением:

$$C_{\text{Cl}} = K^{0,5} (C_{\text{Cl}_2})^{0,5}. \quad (4.21)$$

Здесь *K* – константа равновесия (4.18). Кинетическое уравнение скорости всей реакции (*V*), после подстановки выражения для *C*_{Cl}

(см. уравнение (4.21)) в уравнение скорости второй лимитирующей стадии реакции (V_2) (см. уравнение (4.19)), принимает вид:

$$V \approx V_2 = k_2 \cdot C_{Cl} \cdot C_{CHCl_3} = K^{0,5} \cdot k_2 \cdot (C_{Cl_2})^{0,5} \cdot C_{CHCl_3}.$$

Данные рассуждения объясняют, почему реакция (4.17) имеет дробный порядок, равный 1,5 (0,5 (по хлору) + 1 (по хлороформу)).

Некоторые реакции протекают по параллельным путям, например реакция разложения гидразина:



Скорость таких *параллельных реакций* находится в результате учета скоростей реакции по тому и другому пути.

Если с одним и тем же реагентом одновременно взаимодействуют два или более веществ, то такие реакции называются *сопряженными*, например



Сопряжение реакций обуславливает протекание ряда реакций с $\Delta G > 0$. Например, если для реакции (4.22) $\Delta G_1 > 0$, а для реакции (4.23) $\Delta G_2 < 0$, то при условии $|\Delta G_2| > |\Delta G_1|$ возможно протекание первой реакции, так как энергия Гиббса суммарного химического процесса будет ниже нуля:

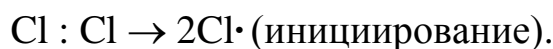


Многие биохимические реакции в организме протекают по механизму сопряженных химических реакций. В данном случае вторая реакция обеспечивает протекание первой, другими словами, «запускает» ее.

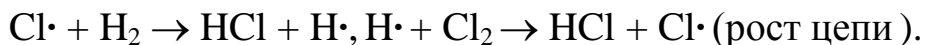
Довольно часто, например, в атмосфере, протекают так называемые *цепные реакции*. Они начинаются с образования активных частиц – свободных радикалов (стадия инициирования). Свободные радикалы представляют собой осколки молекул, имеющие неспаренные электроны. При их обозначении принято ставить точки рядом с химическими символами, например $Cl\cdot$, $O\cdot$, $OH\cdot$, $HS\cdot$, $CH_3\cdot$.

Образование свободных радикалов (инициирование) происходит в результате воздействия на систему светом, излучением, теплом,

ударными волнами, механическими силами. Например, цепная реакция между Cl_2 и H_2 может начинаться со стадии образования радикалов $\text{Cl}\cdot$ под воздействием света:

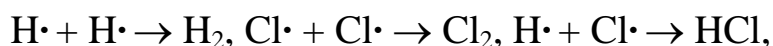


На следующей стадии цепной реакции происходит рост цепи



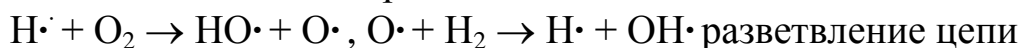
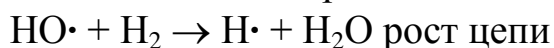
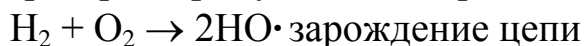
На стадии роста цепи радикалы воспроизводятся, и цепная реакция продолжается. Значения энергии активации (E_a) реакций с участием свободных радикалов невелики ($\cong 0\text{--}40$ кДж/моль), поэтому они протекают с высокой скоростью.

Третьей стадией цепной реакции является обрыв цепи. В результате взаимодействия между радикалами на стенках сосудов или на инертных молекулах образуются нейтральные молекулы



поэтому объем, форма и материал сосуда, а также инертные примеси влияют на скорость цепных реакций.

Если в ходе цепной реакции вместо одного рождаются два или более радикалов, то такие реакции называются *разветвленными*. Например, взрыв гремучего газа протекает по схеме:



Затем образовавшиеся радикалы вызывают удвоение новых радикалов, скорость реакции резко возрастает и в конце концов происходит взрыв.

Теорию разветвленных цепных реакций в 1930-е годы впервые разработал русский физикохимик Николай Николаевич Семенов. В 1956 году он и С.Н. Хиншельвуд (Великобритания) были удостоены Нобелевской премии по химии. Н.Н. Семенов пока единственный российский ученый, получивший Нобелевскую премию по химии.

Кинетика твердофазных реакций

Реакции между твердыми веществами называют *твердофазными*. Как и в любом гетерогенном процессе, особую роль в них играют площадь поверхности соприкосновения реагентов и свойства этой поверхности. Основные особенности твердофазных реакций:

- 1) взаимодействие происходит на поверхности раздела фаз;
- 2) доставка реагентов в зону реакции затруднена;
- 3) в реакции образуется новая фаза.

Реагирующие частицы разделены в пространстве, а скорость их перемещения через слой твердофазного продукта (скорость диффузии), как правило, очень мала. Таким образом, лимитирующей стадией твердофазных реакций чаще всего является диффузия реагентов в слое продуктов, разделяющих реагенты. Скорость диффузии (dn/dt) зависит от площади соприкосновения (раздела) фаз (S) и градиента концентрации диффундирующего вещества в слое dC/dX толщиной X :

$$(dn/dt) = -DS \cdot dC/dX,$$

где D – коэффициент диффузии, который зависит от природы диффундирующих частиц, свойств материала, через который проходит диффузия, температуры. Коэффициенты диффузии атомов и ионов в твердых телах чрезвычайно малы. Они находятся в пределах от 10^{-8} до 10^{-15} см²/с, но с повышением температуры D увеличивается по экспоненциальному закону. Ускорению реакции способствует повышение температуры и степени измельчения частиц реакционной смеси, увеличивающей поверхность соприкосновения реагентов. Использование веществ с дефектами структуры увеличивает скорость диффузии и скорость процесса в целом.

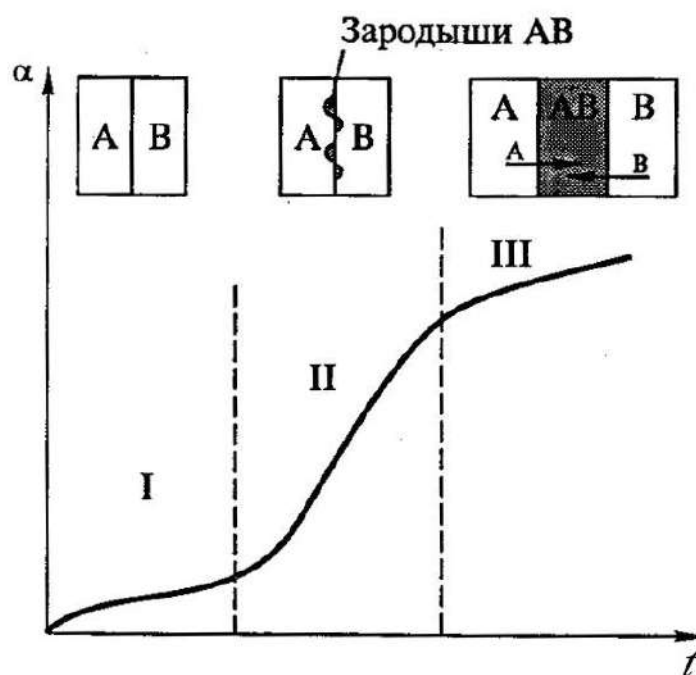


Рис.11. Основные стадии твердофазной реакции

Скорость твердофазных реакций существенно зависит от структуры продукта взаимодействия – новой фазы. Формированию новой фазы предшествует образование зародышей, укрупнение которых идет самопроизвольно только после достижения определенного критического размера. Поэтому образование зародышей может быть лимитирующей стадией.

На рис. 11 представлена типичная зависимость степени превращения вещества (α) от времени t для твердофазной реакции. Стадия I – *индукционный период*, во время которого скорость реакции мала, соответствует начальному образованию зародышей. Стадия II – соответствует процессу *роста зародышей* – это самый быстрый период реакции. На стадии III зародыши сливаются в непрерывный слой продукта, скорость реакции уменьшается, и с этого момента определяется диффузией реагентов через этот слой.

Стимулирование химических превращений физическими методами

Кроме нагревания на реакционную способность веществ существенное влияние оказывают электромагнитное излучение, ионизирующие излучения, давление, механическое воздействие и т. д. Раздел химии, посвященный изучению реакций, протекающих под воздействием света, называется *фотохимией*. В результате поглощения квантов света молекулы становятся возбужденными, т. е. более химически активными.

Энергия фотона (E) равна

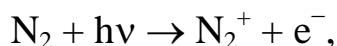
$$E = h\nu = hc/\lambda, \quad (4.24)$$

где $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, ν – частота излучения, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света, λ – длина волны излучения.

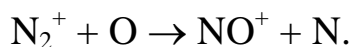
Важные фотохимические процессы протекают в верхних слоях атмосферы (на высоте 100 км и выше). К ним относится фотодиссоциация молекул газа и прежде всего кислорода: $O_2(g) + h\nu \rightarrow 2O(g)$, $\Delta H_{298}^0 = 495$ кДж/моль ($8,2 \cdot 10^{-19}$ Дж/молекула O_2).

Согласно уравнению (4.24), энергией $8,2 \cdot 10^{-19}$ Дж обладают фотоны с длиной волны $\lambda = hc / E = (6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж·с}) \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ м/с}) / 8,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 241 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 241 \text{ нм}$ ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Таким образом, воздействие ультрафиолетового излучения с $\lambda < 241 \text{ нм}$ приводит к фотодиссоциации молекул кислорода.

Кроме фотодиссоциации происходит ионизация газов, например

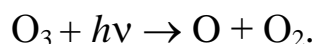


и реакции обмена, например

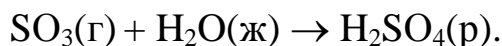


В верхних слоях атмосферы наиболее распространены атомарные O, N и ионы NO^+ .

В результате этих реакций поглощается значительная часть губительного для всего живого коротковолнового солнечного излучения. Другая его часть поглощается низлежащим озоновым слоем

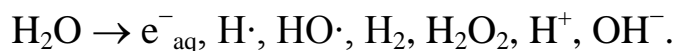


В нижних слоях атмосферы на высоте ниже 10 км (тропосфере) фотохимические реакции вызывают образование многих токсических соединений. Например, антропогенное вещество SO_2 окисляется до SO_3 , а последнее соединение при взаимодействии с водой образует раствор серной кислоты

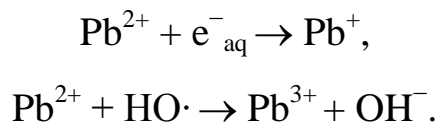


Раствор серной кислоты попадает на Землю в виде губительных для всего живого «кислотных дождей». Атомарный кислород окисляет углеводы до альдегидов: формальдегида, ацетальдегида и др. Кроме того, при взаимодействии свободных радикалов с органическими веществами образуется целый «букет» вредных веществ.

Химические процессы, происходящие под действием ионизирующих излучений (α -, β - и γ -лучи, поток нейтронов и т. п.), изучает *радиационная химия*. При таком воздействии многие химические элементы проявляют необычные степени окисления. В настоящее время широко используется радиационно-химический способ получения атомов или ионов металлов в необычных степенях окисления; например, в водном растворе установлено образование ионов Pb^+ , Zn^+ , Cd^+ и т. д. В его основе лежит окисление или восстановление ионными или радикальными частицами, которые возникают при разложении воды в результате ее взаимодействия с ионизирующим излучением. Согласно современным представлениям состав продуктов радиолиза на первоначальных стадиях можно представить в виде



Радикальные продукты e^-_{aq} , $H\cdot$, $HO\cdot$ и H_2O_2 обуславливают протекание разнообразных радиолитических превращений растворенных веществ. Атом $H\cdot$ и e^-_{aq} обладают высокой восстановительной способностью, а радикал $HO\cdot$, напротив, сильный окислитель. Например, в водном растворе идут реакции



Особенно большое значение имеют радиолитические превращения ионов актиноидов в водных растворах, так как последние широко используются в атомной энергетике и радиохимической промышленности. Водные растворы актиноидов часто высокорadioактивны, в этих условиях их ионы могут претерпевать различные радиолитические превращения под действием излучения присутствующих радионуклидов.

Знание закономерностей радиационно-химических процессов имеет большое значение, так как эти ионы содержатся в жидких радиоактивных отходах. При авариях на АЭС в местах концентрирования радионуклидов могут происходить разнообразные превращения, что затем существенно отразится на поведении актиноидов в окружающей среде.

Очень изменяются вещества под действием сверхвысоких давлений. Пример тому – образование более плотных и более твердых модификаций вещества, например превращение графита в алмаз.

В последние годы получила развитие *химия ударного сжатия*. Развивающиеся в веществах при взрывах в течение миллионных долей секунды высокие давления (за счет действия ударных волн) приводят к протеканию целого ряда необычных реакций, например, вольфрам с температурой плавления 3380 °С образует сплав с марганцем, температура кипения которого равна 2080 °С. Другими способами такой сплав получить не удастся.

Превращения веществ при действии механических сил изучает *механохимия*. При дроблении, перетирании и т. д. происходит разрыв старых и образование новых химических связей и соединений.

5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. Краткий исторический очерк

Понятие химического равновесия возникло исторически совсем недавно. Алхимики не разделяли процессы, происходящие в живой и неживой природе. Например, химические превращения они уподобляли превращению яйца в цыпленка. Становившаяся наукой химия получила в наследство от алхимии понятие сродства как выраженной способности веществ соединяться друг с другом.

В «Таблицах сродства», опубликованных в 1775 году, шведский химик и минералог Т.У. Бергман указал, что сродство зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от температуры. Он полагал, что в зависимости от температуры любая реакция протекает в прямом или обратном направлении до конца, т. е. до исчерпания, по меньшей мере, одного из реагентов.

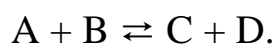
Французский химик К.Л. Бертолле в 1801–1803 годах обосновал совершенно новый взгляд на химическую реакцию как подвижное равновесие, возникающее как конечный результат двух противоположно направленных реакций. Он считал, что силы сродства зависят от массы взаимодействующих веществ. По мере протекания реакции и расходования исходных веществ, т. е. уменьшения их массы, сила сродства прямой реакции уменьшается, а обратной – увеличивается. Когда эти силы уравниваются, устанавливается химическое равновесие. При добавлении одного из реагентов в системе установится новое равновесие. Бертолле ошибочно считал, что масса веществ влияет не только на направление реакции, но и на состав образующихся продуктов. Последнее утверждение противоречило закону постоянства состава, сформулированного французом Ж.Л. Прустом. Тем не менее Бертолле справедливо считают основоположником учения о химическом равновесии.

Лишь в середине XIX века были созданы предпосылки для дальнейшего развития представлений о химическом равновесии. Францу-

ские ученые М. Бертоло и де Сент-Жиль показали, что некоторые реакции не протекают нацело и первыми ввели представление о динамической природе химического равновесия, устанавливающегося в результате выравнивания *скоростей прямой и обратной реакций* (а не сил сродства по Бертолле). Они показали также, что изменением концентрации реагентов можно влиять на скорость каждой из этих реакций и смещать направление процесса в любую сторону, и предложили уравнение, аналогичное выражению закона действующих масс в современной форме.

Практически в это же время (1865 год) русский ученый Н.Н. Бекетов показал, что если реакцию вытеснения водорода из растворов кислот активными металлами проводить в автоклаве, то можно заставить протекать реакцию в обратном направлении до установления химического равновесия.

В 1864–1867 годах норвежские физикохимики К.М. Гульдберг и П. Вааге сформулировали закон химического равновесия для наиболее простых обратимых реакций типа



В современной записи условие химического равновесия, связывающее равновесные концентрации продуктов реакции и исходных веществ, имеет вид:

$$[C] \cdot [D] / [A] \cdot [B] = K.$$

Это уравнение Гульдберг и Вааге называли **законом действующих масс** (ЗДМ). Величина K , названная Вант-Гоффом константой равновесия, не зависит от соотношения исходных реагентов и продуктов реакции, но зависит от температуры. Позже, в 1879 году, Гульдберг и Вааге предложили общую форму ЗДМ для обратимых реакций с любыми значениями стехиометрических коэффициентов перед реагентами A , B , C и D . Этой формой ЗДМ мы пользуемся и поныне, она будет рассмотрена ниже. Однако на этом этапе развития ЗДМ приходилось рассматривать как важное эмпирическое обобщение, охватывающее большой объем экспериментальных данных.

Впервые строгое термодинамическое обоснование ЗДМ дал американский физик Д.У. Гиббс, который в 1875–1878 годах строго последовательно и на новых основаниях изложил всю систему современной термодинамики, содержащую ЗДМ как частный результат. Независимо от Гиббса, в 1884–1885 годах в более наглядном виде

ЗДМ обосновал голландский ученый Вант-Гофф. В 1901 году за работы по химической кинетике и химическому равновесию ему – первому среди химиков – была вручена Нобелевская премия.

Уже в начале XX века использование ЗДМ позволило на научной основе оптимизировать многие химические производства: повысить выход целевого продукта, уменьшить расход реагентов, осуществить выбор температурных режимов на различных стадиях технологического процесса и т. д. Ярким примером служит разработка метода промышленного получения аммиака из водорода и атмосферного азота, которая создала материальные предпосылки как для развязывания Первой и Второй мировых войн, так и для быстрого роста населения Земли за счет использования азотных удобрений. Вся современная химия и химическая технология пронизаны представлением о химическом равновесии.

5.2. Константа гомогенного химического равновесия

При некоторой температуре энтальпийный и энтропийный факторы уравниваются $\Delta H = T\Delta S$ и тогда $\Delta G = 0$. Последнее равенство является термодинамическим условием химического равновесия. Химическое равновесие устанавливается в случае обратимых реакций, протекающих как в прямом, так и в обратном направлении. Оно имеет динамический характер.

Химическим равновесием называют такое состояние реакционной системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

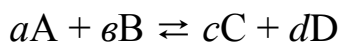
При постоянных температуре и давлении (в случае участия газов) не изменяющиеся со временем концентрации или парциальные давления реагентов системы, в которой установилось равновесие, называют *равновесными*. Равновесные концентрации обозначают формулами веществ, заключенными в квадратные скобки, а равновесные парциальные давления обычно обозначают p , например p_{H_2} . Связь между равновесными концентрациями всех реагентов выражает предложенный в 1867 году норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге **закон действующих масс**.

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в сте-

нениях, равных стехиометрическим коэффициентам, при фиксированной температуре есть постоянная величина.

Эта величина называется *константой равновесия*, ее обозначают K .

Для обратимой гомогенной реакции



в состоянии равновесия выполняется соотношение:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (5.1)$$

K_c – концентрационная константа равновесия; $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ – равновесные концентрации веществ А, В, С и D; a , b , c и d – показатели степени, в которые возводятся концентрации соответствующих веществ, – они численно равны стехиометрическим коэффициентам перед формулами веществ в уравнении химического равновесия. Для выражения константы равновесия в случае газообразных веществ часто вместо равновесных концентраций используют равновесные парциальные давления реагентов:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (5.2)$$

Константа равновесия – важная характеристика реакции. По ее значению можно судить о направлении процесса при исходном соотношении концентраций реагирующих веществ, максимально возможном выходе продукта реакции при тех или иных условиях. Константам химического равновесия в зависимости от его типа принято давать разные названия: константа кислотности (K_a), константа основности (K_b), произведение растворимости (ПР), константа автопротолиза, ступенчатая (K_n) или общая (β_n) константы образования (или устойчивости) комплекса и т. д.

Константы равновесий (5.1) или (5.2) являются постоянными величинами только в определенном интервале концентраций или парциальных давлений для так называемых *идеальных систем*. При существенном повышении давления или концентрации, т. е. для *реальных систем*, уравнения (5.2) и (5.1) не будут соблюдаться. Льюис в 1901 году разработал формальный подход к описанию равновесия

в этих условиях. Он предложил для реальных систем сохранить тот же вид термодинамических уравнений, что и для идеальных, заменяя в них парциальное давление p_i на новую переменную f_i , называемую *фугитивностью* (летучестью).

В соотношении

$$f_i / p_i = q_i \quad (5.3)$$

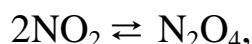
q_i называется коэффициентом фугитивности (или летучести).

При термодинамическом описании свойств реальных растворов (жидких или твердых) вместо концентрации каждого реагента в уравнение (5.1) подставляется новая переменная – активность a , которая связана с его концентрацией соотношением

$$a_i = \gamma_i C_i, \quad (5.4)$$

где C_i – молярная концентрация, а γ_i – молярный коэффициент активности i -го компонента раствора.

Выражение для константы равновесия можно получить и из кинетики. Для обратимой одностадийной реакции, например



выражения для скоростей прямой ($V_{\text{п}}$) и обратной ($V_{\text{о}}$) реакции имеют вид:

$$V_{\text{п}} = k_{\text{п}} C_{\text{NO}_2} \quad \text{и} \quad V_{\text{о}} = k_{\text{о}} C_{\text{N}_2\text{O}_4}.$$

В состоянии химического равновесия $V_{\text{п}} = V_{\text{о}}$ и

$$K_c = k_{\text{п}} / k_{\text{о}} = [\text{N}_2\text{O}_4] / [\text{NO}_2]^2,$$

где $[\text{N}_2\text{O}_4]$ и $[\text{NO}_2]$ – соответствующие равновесные концентрации, а K_c – концентрационная константа равновесия. Таким образом, для одностадийных процессов константа равновесия равна отношению константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции. Отметим, что вследствие многостадийности большинства химических процессов в общем случае отмеченная выше взаимосвязь между K_c и $k_{\text{п}}$, $k_{\text{о}}$ часто не соблюдается.

Установлены такие признаки истинного химического равновесия:

1) при отсутствии внешних воздействий установившиеся равновесные концентрации не изменяются сколь угодно долго;

2) значение константы равновесия не зависит от того, подходит система к равновесию со стороны исходных реагентов или со стороны продуктов;

3) система следует за внешними воздействиями; если внешнее воздействие прекращается, то система возвращается в исходное состояние.

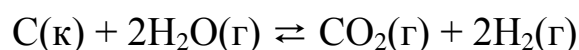
В природе существуют также псевдоравновесия («псевдо» означает «ложный», «мнимый»), или метастабильные состояния. Они проявляются в том, что реакции с большими константами равновесия ($\Delta G \ll 0$) при определенных условиях не протекают из-за высоких значений энергии активации E_a . Например, сухая древесина (целлюлоза), уголь и нефть в обычных условиях не воспламеняются.

5.3. Константа гетерогенного химического равновесия

Как и для любого равновесия, условием гетерогенного химического равновесия является равенство нулю энергии Гиббса реакции, т. е. $\Delta G = 0$. Особенность гетерогенных химических равновесий в том, что в уравнения соответствующих констант равновесия не входят члены, относящиеся к твердым веществам, участвующим в прямой и обратной реакциях. Площадь поверхности раздела фаз также не входит в уравнение константы химического равновесия.

Жидкие и твердые фазы называют *конденсированными*. Если конденсированная фаза не относится к растворам, т. е. не растворяет другие вещества, то ее состояние (в частности, концентрация) остается неизменным. Ее называют несмешанной фазой. В ходе изобарно-изотермической реакции, в отличие от состояния смешанных фаз (растворов), изменяется лишь количество данной фазы. Поэтому концентрации компонентов несмешанных конденсированных фаз не включаются в выражения для констант равновесия. Тем не менее такие фазы в системе должны обязательно присутствовать, поскольку если одна из фаз полностью исчезла, то реакция прекращается, хотя химическое равновесие еще не установилось.

Для гетерогенных химических равновесий



выражения соответствующих констант равновесия имеют вид:

$$K_c = [CO_2] \cdot [H_2]^2 / [H_2O]^2 \text{ и } K_c = [CO_2],$$

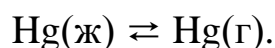
или через парциальные давления газов:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot (p_{\text{H}_2})^2 / (p_{\text{H}_2\text{O}})^2 \text{ и } K_p = p_{\text{CO}_2}.$$

Гетерогенное химическое равновесие также подчиняется принципу Ле Шателье.

Важно отметить, что *твердые исходные вещества и продукты реакции не влияют на смещение гетерогенного химического равновесия.*

При испарении жидкой ртути устанавливается фазовое равновесие

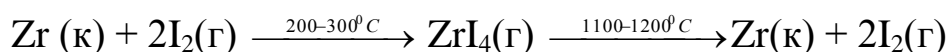


Поскольку жидкая ртуть представляет конденсированную фазу, то константа равновесия принимает вид

$$K_c = [\text{Hg(г)}] \text{ и } K_p = p_{\text{Hg(г)}}.$$

Если $K_c = 0$, то реакция не идет, а концентрации предполагаемых продуктов реакции равны нулю. Если $K_c = \infty$, то реакция идет до конца и равновесные концентрации реагентов или хотя бы одного из них (взятых в недостатке) могут быть приравнены к нулю.

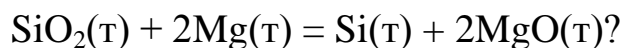
Обратимые гетерогенные химические реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую зону в результате образования и последующего разложения промежуточного газообразного вещества, называются *транспортными*. Примером может служить транспортная реакция циркония с йодом:



В зоне с температурой 200–300 °С реакция протекает слева направо, затем газообразный йодид циркония переходит в зону с температурой 1100–1200 °С, где снова образуется кристаллический цирконий и газообразный йод. Примеси остаются в исходном твердом теле либо в газообразной фазе. В результате этой реакции получают чистый цирконий.

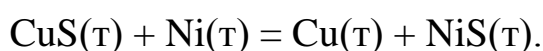
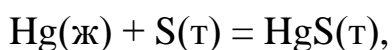
Транспортные химические реакции используются для очистки металлов, получения металлических порошков, полупроводников, нанесения покрытий и т. д.

Всегда ли возможно химическое равновесие? Например, можно ли найти константу равновесия реакции магниетермического получения кремния

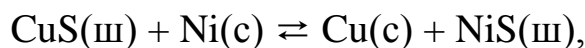


Ответ на последний вопрос таков: в данной реакции, как и в любой другой химической реакции между несмешанными конденсированными (т. е. твердыми или жидкими) фазами, химическое равновесие невозможно, а поэтому говорить о константе равновесия бессмысленно. Действительно, равновесие реакций с участием растворов или газов устанавливается потому, что в ходе реакции концентрации ее продуктов увеличиваются, а исходных веществ уменьшаются, вследствие чего скорость обратной реакции увеличивается, а прямой – уменьшается. Когда скорости станут равными, наступает состояние химического равновесия. При протекании же реакций между несмешанными конденсированными фазами изменяются лишь количества участвующих в реакции веществ, но не их концентрации. Отметим, что само понятие молярной концентрации, введенное для характеристики растворов, лишь формально применимо к чистому веществу. Реакция между несмешанными конденсированными фазами в зависимости от температуры идет до конца либо в прямом, либо обратном направлении. Важно иметь в виду, что скорость реакций, идущих на границах раздела фаз, а не во всем объеме жидкого раствора или газовой смеси, почти всегда невелика или даже очень мала, особенно при низких температурах.

Приведем еще два примера реакций с участием несмешанных конденсированных фаз:



При повышении температуры возникают жидкие смешанные фазы, т. е. растворы. Растворы, образованные металлами, называются сплавами, солями – расплавами и оксидами – шлаками. В этих случаях химические равновесия, характеризуемые константами равновесия, уже возможны. Так, при достаточно высокой температуре вещества, участвующие в последней из приведенных выше реакций, образуют две несмешивающиеся друг с другом жидкие фазы – сплав металлов (с) и расплав сульфидов – шлак (ш). В такой системе устанавливается равновесие

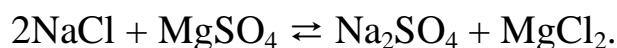


которое характеризуется константой равновесия

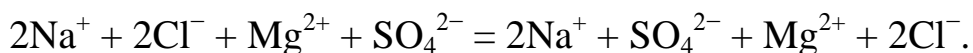
$$K_c = [\text{Cu}] \cdot [\text{NiS}] / [\text{CuS}] \cdot [\text{Ni}].$$

Однако из-за сильного межчастичного взаимодействия K_c сохраняет приблизительно постоянное значение лишь в узком интервале изменения составов фаз. Для описания подобных химических равновесий в широком диапазоне составов фаз необходимо вместо молярных концентраций компонентов перейти к их термодинамическим активностям. Химическое равновесие возможно также в системах, содержащих только твердые фазы, если хотя бы одна из них является смешанной, т. е. представляет собой твердый раствор. Химическое равновесие в таких системах может устанавливаться очень медленно, часто из-за слишком медленной диффузии в твердых телах.

Нередко возникает вопрос о константах равновесий, которые относятся к водным растворам хорошо растворимых и нацело диссоциированных смесей солей, например NaCl и MgSO₄:



Этому уравнению не соответствует какая-либо реальность. Если записать его в ионном виде, то становится ясно, что никакой реакции здесь нет, просто раствор содержит четыре вида не взаимодействующих между собой ионов



Следовательно, не должно и возникать вопроса о константе равновесия.

5.4. Влияние температуры на константу равновесия

Константа химического равновесия зависит от природы реагентов и температуры. Она связана с изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции ΔG^0 уравнением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (\text{при } 298 \text{ К } \Delta G^0_{298} \text{ (кДж)} = -5,71 \lg K_{298}). \quad (5.5)$$

Уравнение (5.5) позволяет по величине ΔG^0 вычислить константу равновесия K , а затем равновесные концентрации (парциальные давления) реагентов. Большим отрицательным значениям ΔG^0 ($\Delta G^0 \ll 0$) соответствуют большие величины K ($K \gg 1$), т. е. в равновесной сис-

теме преобладают продукты реакции. При больших положительных значениях ΔG^0 ($\Delta G^0 \gg 0$) в равновесной системе доминируют исходные реагенты ($K \ll 1$). С учетом соотношения

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K, \quad (5.6)$$

после несложных преобразований получается

$$K = e^{-\Delta H^0 / RT} e^{\Delta S^0 / R}. \quad (5.7)$$

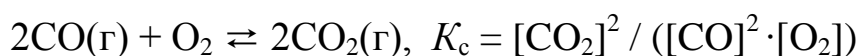
Из этого уравнения видно, что: а) константа равновесия очень чувствительна к изменению температуры; б) для эндотермических процессов повышение температуры отвечает увеличению константы равновесия, а для экзотермических – ее уменьшению. От давления константа равновесия начинает существенно зависеть лишь при очень высоких давлениях.

5.5. Принцип Ле Шателье

Состояние химического равновесия сохраняется при данных условиях сколь угодно долго. При изменении условий (концентрации реагентов, давления или температуры) равновесие нарушается, вследствие чего изменяются концентрации компонентов системы. В результате через какой-то промежуток времени устанавливается другое состояние равновесия, которое будет характеризоваться новыми равновесными концентрациями. Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется *смещением*, или *сдвигом равновесия*. При смещении равновесия, вызванном изменением концентраций и давления (если оно не очень велико), константа равновесия остается постоянной; при изменении температуры значение константы равновесия изменяется. Направление смещения равновесия в результате изменения внешних условий описывает **принцип Ле Шателье**:

если находящаяся в состоянии равновесия система подвергается внешнему воздействию, то равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.

Допустим к равновесной системе



добавлен оксид углерода(II). Постоянство константы равновесия требует увеличения концентрации CO_2 (увеличение знаменателя должно

сопровождаться увеличением значения числителя). Таким образом, в системе, находящейся в равновесии, нельзя изменить концентрацию одного из реагентов, не вызывая изменения концентрации всех остальных. В первоначальном состоянии равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной. С одной стороны, введение CO приводит к возрастанию скорости прямой реакции и не изменяет скорость обратной, это вызывает накопление CO_2 и уменьшение концентрации O_2 . С другой стороны, увеличение концентрации CO_2 приведет к возрастанию скорости обратной реакции и к смещению равновесия в сторону исходных веществ.

Итак, при увеличении концентрации хотя бы одного из исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, а при добавлении продуктов – в сторону образования исходных веществ.

Изменение давления влияет на состояние равновесия в тех случаях, когда реакция сопровождается изменением объема системы. В соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления сдвигает химическое равновесие в сторону реакции, протекающей с уменьшением объема. При понижении давления имеет место обратная зависимость. Такие же выводы легко получить, если сравнить, во сколько раз изменяется скорость прямой и обратной реакций при увеличении или уменьшении давления.

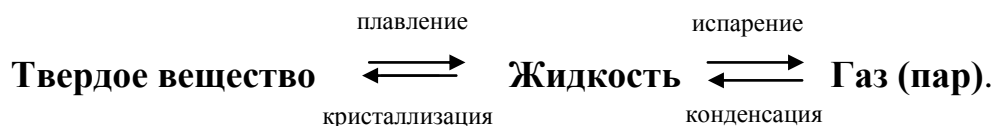
Согласно принципу Ле Шателье *повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, понижение – экзотермической реакции*. Подобное утверждение следует из уравнения (5.7).

подавляющее большинство химических реакций в неживой и живой природе может самопроизвольно протекать только в направлении, позволяющем достичь равновесия. После достижения состояния равновесия количественное изменение химического состава системы прекращается. Обратное превращение продуктов в исходные вещества возможно только за счет подвода энергии к реакционной системе извне.

В неживой природе такой подвод энергии почти не встречается, и в ней идут только самопроизвольные химические реакции до состояния равновесия. Напротив, в живых организмах чрезвычайно распространен подвод энергии для осуществления обратных реакций с $\Delta G > 0$. Это объясняет наблюдаемое разнообразие природных органических веществ по сравнению с неорганическими.

5.6. Диаграмма состояния воды

Равновесие процесса перехода вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава называется *фазовым равновесием*. Примерами фазовых равновесий являются следующие процессы:



Как и в случае химического равновесия, скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса, а условие фазового равновесия $\Delta G = 0$. Для фазового равновесия соблюдается принцип Ле Шателье. Так, при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса, например плавления или испарения. С увеличением давления равновесие сдвигается в сторону процессов, при которых уменьшается объем, например, если газ превращается в жидкое или твердое состояние.

Любая **гетерогенная система** состоит из отдельных гомогенных, физически или химически различных, механически отделимых друг от друга частей, называемых **фазами**. **Фаза** – это совокупность всех *гомогенных* частей *гетерогенной* системы, отделенная от других частей системы четкими *поверхностями раздела* (межфазными границами). Например, насыщенный раствор хлорида натрия с кристаллами NaCl в осадке и водяным паром над раствором – это система, состоящая из трех фаз: жидкого раствора, твердой соли и газообразной воды. Фазы могут иметь различный химический состав и физические свойства и их можно разделить чисто механическими операциями: раствор можно отфильтровать от осадка, а пар собрать в любом свободном объеме системы.

Химический состав и свойства остаются *постоянными* внутри объема, занимаемого фазой. При переходе через межфазную границу состав и свойства меняются *скачкообразно*. Поскольку газы в подавляющем большинстве случаев полностью смешиваются друг с другом, то в системе может быть *только одна газовая фаза*, но много твердых и жидких несмешивающихся фаз.

Компонент – химически однородная составная часть вещества, которая может быть выведена из системы. Если в системе не происходят обратимые химические реакции, то понятие «компонент» совпадает с понятием «вещество». Например, водный раствор LiCl и KCl

состоит из трех компонентов (LiCl , KCl и H_2O). Для чистого вещества число компонентов всегда равно 1.

Соотношение между давлением (P), температурой (T) и объемом (V) фазы можно представить трехмерной *фазовой диаграммой*. Каждая точка (ее называют *фигуративной*) на такой диаграмме изображает некоторое равновесное состояние. Обычно удобнее работать с сечениями этой диаграммы – плоскостью $P - T$ (при $V = \text{const}$) или плоскостью $P - V$ (при $T = \text{const}$). Разберем более детально случай сечения плоскостью $P - T$ (при $V = \text{const}$) для однокомпонентной системы. В качестве примера рассмотрим фазовую диаграмму воды (рис. 12). Она составлена из трех *фазовых полей* – областей различных (P, T) – значений, при которых вода существует в виде определенной фазы – льда, жидкой воды или пара. Эти фазовые поля разделены тремя граничными кривыми.

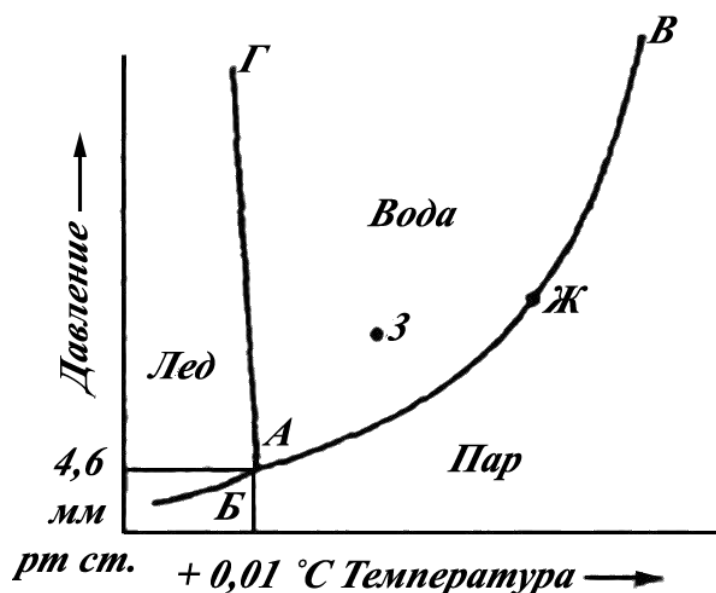


Рис. 12. Диаграмма состояния воды в отсутствие воздуха

Кривая AB – кривая испарения, выражает зависимость *давления пара жидкой воды от температуры* (или, наоборот, представляет зависимость температуры кипения воды от давления). Эта линия отвечает *двухфазному* равновесию (жидкая вода) \leftrightarrow (пар). Такое равновесие называют *моновариантным*. Это означает, что для полного описания системы достаточно определить только *одну переменную* – либо температуру, либо давление, так как для данной температуры существует только одно равновесное давление и для данного давления – только одна равновесная температура. При давлениях и темпе-

ратурах, соответствующих точкам ниже линии AB , жидкость будет полностью испаряться, и эта область является областью пара. Для описания системы в любой фигуративной точке *однофазной области* необходимы *две независимые переменные*: температура и давление. Такое равновесие называют *бивариантным*.

При давлениях и температурах, соответствующих точкам выше линии AB , пар полностью сконденсирован в жидкость. Верхний предел кривой испарения AB находится в точке B , которая называется **критической точкой** (для воды $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 218 атм). Выше этой температуры фазы жидкости и пара становятся неразличимыми (исчезает четкая межфазная граница жидкость/пар).

Линия AB – это **кривая возгонки льда** (иногда ее называют линией сублимации), отражающая зависимость *давления водяного пара над льдом от температуры*. Эта линия соответствует *моновариантному* равновесию (лед) \leftrightarrow (пар). Выше линии AB лежит область льда, ниже – область пара.

Линия AG – **кривая плавления**, выражает зависимость *температуры плавления льда от давления* и соответствует *моновариантному* равновесию (лед) \leftrightarrow (жидкая вода). Для большинства веществ линия AG отклоняется от вертикали вправо, но поведение воды аномально: *жидкая вода занимает меньший объем, чем лед*. На основании принципа Ле Шателье можно предсказать, что повышение давления будет вызывать сдвиг равновесия в сторону образования жидкости, т. е. точка замерзания будет понижаться.

Исследования, проведенные Бриджменом для определения хода кривой плавления льда при высоких давлениях, показали, что, по крайней мере, существует *семь различных кристаллических модификаций льда*, каждая из которых, за исключением одной, *плотнее воды*.

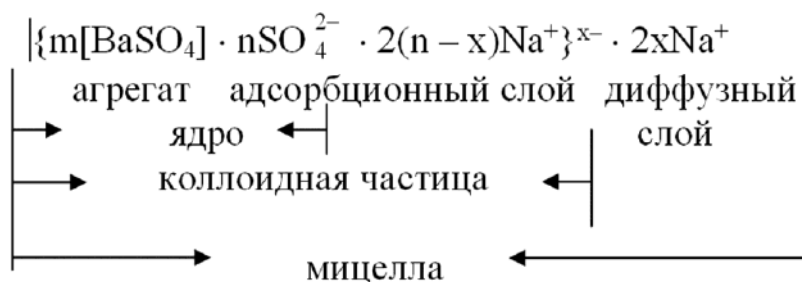
Тройная точка воды A (точка, отражающая равновесие трех фаз – жидкости, льда и пара) в отсутствие воздуха находится при $0,0100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $4,6\text{ мм ртутного столба (мм рт. ст.)}$. Такое равновесие называют *нонвариантным*. В этой точке при изменении одного из параметров, определяющих состояние системы – P или T , должна исчезнуть одна из трех фаз. При наличии воздуха три фазы находятся в равновесии при 1 атм или $101,3\text{ кПа}$ ($1\text{ атм} = 760\text{ мм рт. ст.}$) и $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Понижение тройной точки на воздухе вызвано следующим причинами: 1) растворимостью воздуха в жидкой воде при 1 атм , что приводит к снижению тройной точки на $0,0024\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) увеличением давления от $4,6\text{ мм рт. ст.}$ до 1 атм , которое снижает тройную точку еще на $0,0076\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

6.1. Основные понятия о растворах

Весьма плодотворным оказался термодинамический подход к объяснению свойств растворов. Растворы имеют особое значение в жизни и в практической деятельности человека. Они составляют основную часть внутренней среды организма, обеспечивают процессы всасывания, транспорта питательных веществ и элиминации продуктов обмена в организме. Растворами являются все важнейшие физиологические жидкости организма: кровь, лимфа, моча и т. д. Биохимические процессы протекают в водных растворах и с участием растворителя, растворенных частиц и продуктов их взаимодействия.

Раствор – гомогенная (т. е. однородная) система, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия. Его состав характеризуется концентрациями компонентов. В простейшем случае бинарных систем раствор представляет собой гомогенную однофазную систему, состоящую из двух исходных компонентов – растворителя и растворенного вещества. При этом далее речь пойдет преимущественно о жидких молекулярных (или истинных) растворах, для которых размеры молекул растворителя соизмеримы с линейными размерами частиц растворенного вещества, т. е. лежат в диапазоне 0,1–1 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Тем самым исключаются из рассмотрения коллоидные системы, для них размеры частиц растворенного (диспергированного) вещества лежат в пределах 1–10 нм. В этом случае мы имеем дело с микрогетерогенными системами, для которых весьма велика роль поверхностных сил. Ими занимается коллоидная химия. Строение коллоидной частицы на примере осадка BaSO_4 , образовавшегося при взаимодействии водного раствора BaCl_2 с избытком Na_2SO_4 , приведено ниже.



Еще более грубые дисперсные системы представляют суспензии и эмульсии, которые в дальнейшем, так же как и коллоидные частицы, исключены из рассмотрения.

Как уже отмечалось, основная количественная характеристика раствора – это его концентрация, т. е. содержание растворенного вещества в растворителе. Наиболее часто используют несколько способов выражения концентрации растворов (табл. 1).

Таблица 1

Способы выражения концентрации растворов

Название	Обозначение	Расчетная формула	Размерность
Молярная концентрация	C или C_M	n^*/V	моль/л (М)
Нормальная концентрация	C_f	n_f/V	моль/л
Моляльность	b или m	$n_1/m_{\text{растворителя}}$	моль/кг
Мольная доля	N	$n_1/(n_1 + n_0)$	—**
Массовая доля	W	$m_1/(m_1 + m_0)$	—
Объемная доля	φ	V_i/V	—

* Здесь n_1 и n_0 – количество молей молекул растворенного вещества и растворителя; n_f – количество молей эквивалентов растворенного вещества; V – объем раствора; V_i – объем одного из растворителей взятого для приготовления раствора только из жидких веществ; m_1 и m_0 – массы растворенного вещества и растворителя. ** N , W и φ не имеют размерности, но их часто выражают в %.

Молярная концентрация, или моляльность, (C) – отношение количества вещества (n , моль), содержащегося в растворе, к объему этого раствора (V , л). Чаще всего она выражается в моль/л, но допускается и обозначение М.

Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация (C_f) – отношение количества вещества эквивалента (n_f , моль), содержащегося в растворе, к объему этого раствора. Уравнение для расчета молярной концентрации эквивалента вещества B отличается от формулы для молярной концентрации тем, что оно учитывает фактор эквивалентности ($f_{\text{эkv}}$):

$$C_f(B) = n(B) / (V \cdot f_{\text{эКВ}}).$$

Для обозначения размерности молярной концентрации эквивалента вместо моль/л допускается сокращение н., например 1 н. раствор.

Массовая доля – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Массовая доля безразмерная величина ее выражают в долях единицы, но чаще W умножают на сто и выражают в массовых процентах (мас. %).

Моляльная концентрация или моляльность (b или m) – отношение количества растворенного вещества (моль) к массе растворителя (m_0 , кг).

Молярная доля растворенного вещества или молярная доля (N) – отношение количества растворенного вещества к суммарному количеству всех веществ, составляющих раствор, включая растворитель.

В случае жидких растворов чаще используют молярную, нормальную или моляльную концентрации, реже – массовую, мольную или объемную долю (φ).

Как уже отмечалось, в дальнейшем преимущественно будут рассматриваться только истинные растворы, в которых растворителем служит вода.

6.2. Растворимость

Другая важная характеристика в области растворов – это растворимость. Под величиной растворимости понимают максимальное количество конкретного растворяемого вещества, которое может раствориться в единице количества конкретного растворителя при данных температуре и давлении. Она может быть выражена в любых единицах концентрации. Раствор с концентрацией растворенного вещества, равной растворимости, называется *насыщенным раствором*, а с меньшей концентрацией – *ненасыщенным*.

Растворы с концентрацией, превышающей растворимость, – это *пересыщенные растворы*. Их можно получить путем осторожного, медленного охлаждения насыщенных при высоких температурах растворов. Они относятся к метастабильным (псевдоравновесным) системам. При внесении в такие растворы затравки в виде небольшого кристаллика растворенного вещества весь избыток последнего по сравнению с концентрацией насыщенного раствора при данной температуре сразу же выпадает в осадок.

Значение растворимости характеризует равновесие между насыщенным раствором и твердой фазой кристаллического вещества или между насыщенным раствором газообразного вещества и газовой фазой последнего при определенных значениях температуры и давления. Растворимость, естественно, зависит от природы растворяемого вещества и растворителя. Однако общей теории растворимости пока не существует. Поэтому приходится пользоваться «древним» правилом – «подобное растворяется в подобном». Например, ионные кристаллические соединения (большинство солей) лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, диметилформамид), а неполярные соединения (многие кристаллические органические соединения типа нафталина и т. п.) лучше растворимы в неполярных растворителях (жидкие углеводороды, бензол, диоксан). Полярность растворителей симбатно изменяется с их диэлектрической проницаемостью (ϵ). Большое значение ϵ имеет вода (табл. 2) – один из самых полярных растворителей.

Таблица 2

Диэлектрические проницаемости некоторых растворителей

Растворитель	Диоксан	Бензол	Этанол	Ацетон	Метанол	Вода
ϵ	2,0	2,2	26,8	31,0	33,1	78,9

Образование истинных или молекулярных растворов (далее – просто растворов) сопровождается отрицательными изменениями свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Изменения энтальпии и энтропии определяют зависимость растворимости от температуры. Если речь идет о растворении твердых веществ, то этот процесс, как правило, сопровождается положительными изменениями энтропии ($\Delta S > 0$), так как имеет место переход от упорядоченного кристаллического вещества к более разупорядоченному состоянию последнего в растворе.

Энтальпийная составляющая процесса растворения в основном определяется соотношением между двумя факторами: энергией кристаллической решетки $\Delta H_{\text{реш}}$ ($U_{\text{кр}}$) и энергией взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Поскольку энергия кристаллической решетки велика и обычно превосходит энергию взаимодействия, то изменение энтальпии при растворении кристаллических веществ ($\Delta H_{\text{раст}}$) в воде положительно, т. е. процесс растворения является эндотермическим. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, для боль-

шинства твердых веществ с $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ с увеличением температуры растворимость твердых веществ возрастает. Если растворимость кристаллических веществ мало зависит от температуры или даже уменьшается с ростом температуры, то это говорит о достаточно больших энергиях взаимодействия: растворитель – растворенное вещество, соизмеримых или превосходящих энергию кристаллической решетки.

Энтальпия (теплота) гидратации иона, $\Delta H_{\text{гидр}}$ – энтальпия перехода 1 моль ионов из вакуума в водный раствор. Уравнение, связывающее $\Delta H_{\text{раств}}$ с $\Delta H_{\text{гидр}}$ и $\Delta H_{\text{реш}}$, дано ниже:

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

При растворении кристаллического вещества $\Delta H_{\text{реш}} > 0$, а $\Delta H_{\text{гидр}} < 0$. Различное соотношение между $\Delta H_{\text{реш}}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}$ определяет тепловой эффект реакции растворения, например растворение гидроксида калия – экзотермическая реакция ($\Delta H_{\text{раств, КОН}} < 0$, так как $\Delta H_{\text{реш}} < |\Delta H^{\circ}_{\text{гидр, К}} + \Delta H^{\circ}_{\text{гидр, ОН}}|$), а растворение нитрата калия – эндотермическая ($\Delta H_{\text{раств, КNO}_3} > 0$, поскольку $\Delta H_{\text{реш}} > |\Delta H^{\circ}_{\text{гидр, К}} + \Delta H^{\circ}_{\text{гидр, NO}_3}|$). Величина $\Delta H_{\text{гидр}}$ соли есть сумма энтальпий гидратации катиона и аниона, т. е. $\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{гидр, катиона}} + \Delta H_{\text{гидр, аниона}}$.

При более строгом термодинамическом рассмотрении следует учитывать энтальпию разрушения исходной структуры растворителя, $\Delta H_{\text{стр}}$.

При растворении газообразных веществ в жидкостях в тепловом балансе отсутствует $\Delta H_{\text{реш}}$, а тепловой эффект разрушения структуры растворителя обычно невелик ($\Delta H_{\text{стр}} \approx 0$). Поэтому растворимость газа в жидкости (L) определяет экзотермический эффект сольватации (при растворении в воде – гидратации) молекул газа. Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры приводит к уменьшению растворимости газов, а снижение температуры – к ее увеличению (рис. 13). Отметим, что в справочниках часто приводятся значения растворимости газов при нормальных условиях ($101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}$, $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Растворимость газов в жидкостях зависит также от давления. Эта зависимость определяется законом Генри, согласно которому при $T = \text{const}$ растворимость газов в жидкостях ($L_{\text{г}}$, моль/л) прямо пропорциональна давлению газа ($P_{\text{г}}$, Па). В математическом виде закон Генри запишется как

$$L = K_{\text{г}} \cdot P_{\text{г}}. \quad (6.1)$$

Коэффициент пропорциональности $K_{\text{г}}$ называется константой Генри, он зависит от природы, растворителя и температуры. Если мы

имеем смесь газов, то растворимость каждого из компонентов смеси будет пропорциональна его парциальному давлению. Напомним, что парциальное давление **идеального газа** в смеси равно давлению, которое будет оказываться, если бы он занимал тот же объём, что и вся смесь газов, при той же температуре. Закон Генри лежит в основе кессонной болезни (у водолазов). При погружении происходит увеличение давления, а следовательно, и растворимости газа в крови. При быстром подъеме с больших глубин начинается мгновенное выделение пузырьков газа за счет резкого уменьшения растворимости из-за падения давления. Пузырьки закупоривают кровеносные сосуды, что приводит к тяжелому поражению тканей и даже гибели.

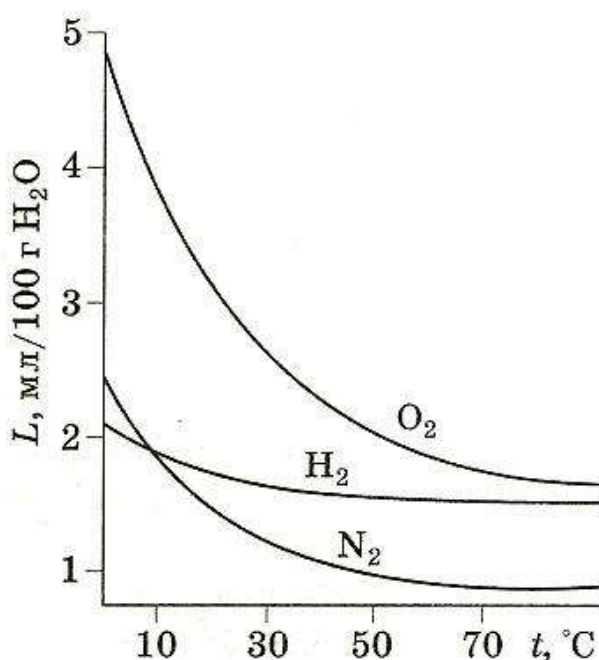


Рис. 13. Зависимость растворимости некоторых газов в воде от температуры

Процесс растворения газов, вступающих в реакции с растворителем, сложнее, но, как правило, растворимость газа всегда увеличивается при повышении его давления и почти всегда уменьшается при повышении температуры.

При растворении одной жидкости в другой путем их смешения возможны три случая.

1. Практически не смешивающиеся друг с другом жидкости, например, вода и четыреххлористый углерод (CCl_4) или хлороформ (CHCl_3). При их смешении образуется две фазы – водная и органиче-

ская. Такие системы широко используются при экстракционном разделении, разделении, концентрировании многих веществ за счет резкого различия растворимости их в воде и в соответствующем органическом растворителе.

2. Неограниченная растворимость одной жидкости в другой (например, вода – ацетон, вода – низкомолекулярные спирты и т. д.). При этом становятся весьма относительными понятия «растворитель» и «растворенное вещество». Так, при 50%-м содержании растворенного вещества в равной степени эти понятия можно отнести к каждому из компонентов, образующих систему.

3. Ограниченная растворимость одной жидкости в другой. В этом случае при смешении двух жидкостей образуются две жидкие фазы. Например, при смешении воды и бензола, их встряхивания и отстаивания разделяются нижняя водная фаза, представляющая раствор бензола в воде, и верхняя органическая фаза – раствор воды в бензоле. С ростом температуры растворимость каждой жидкости в другой возрастает из-за увеличения вклада энтропийной составляющей свободной энергии Гиббса ($T\Delta S$, причем $\Delta S > 0$). Здесь $\Delta H_{\text{раств}}$ обычно мало отличается от нуля. И наконец, при определенной температуре, называемой критической ($t_{\text{кр}}$), возможна неограниченная растворимость одной жидкости в другой. Правда, такая ситуация наблюдается нечасто, поскольку $t_{\text{кр}}$ обычно много выше температур кипения смешиваемых жидкостей.

6.3. Общие свойства растворов неэлектролитов

При образовании растворов неэлектролитов в системе появляется ряд новых свойств, которые можно разбить на две группы. Первая группа – свойства, не зависящие от природы растворенного вещества и определяемые только его концентрацией. К ним относятся понижение давления паров летучего растворителя над раствором по сравнению с давлением его паров над чистым растворителем, повышение температуры кипения раствора и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с соответствующими параметрами для чистого растворителя, появление осмоса и соответственно осмотического давления для растворов. Перечисленные свойства называют еще общими, или коллигативными. Вторая группа – свойства, зависящие от природы растворенных веществ, например, появление окраски рас-

твора (безводный сульфат меди(II) и вода бесцветны, а раствор CuSO_4 в воде голубого цвета), изменение объема при смешении (при смешении равных объемов воды и этанола суммарный объем уменьшается примерно на 10 %) и других параметров.

Рассмотрим более подробно коллигативные (общие) свойства двухкомпонентных растворов, состоящих из летучего растворителя и неэлектролита. Напомним, что неэлектролиты – это вещества, растворы которых не проводят электрический ток. При этом будем брать в качестве растворенных веществ почти нелетучие твердые кристаллические неэлектролиты (например, сахар, нафталин, мочевины и т. п.). Давление паров таких веществ над раствором при обычных комнатных температурах будет исчезающе малым по сравнению с давлением паров летучего растворителя.

Понижение давления (упругости) паров растворителя над раствором

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором обусловлено тем, что часть молекул жидкого растворителя связывается с растворяемым веществом и, например, для воды равновесие $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ смещается влево. Поэтому естественно, что понижение давления паров ΔP будет связано с концентрацией растворенного вещества. Тогда $\Delta P = P^0 - P$, где P^0 и P – давления насыщенных паров летучего растворителя над чистым растворителем и над раствором, соответственно. Взаимосвязь между ΔP и концентрацией можно найти, исходя из определенных термодинамических соображений. При установлении равновесия между газовой фазой, содержащей пары растворителя, и раствором выполняется следующее условие: G растворителя в газе = G растворителя в растворе или $G_{(\text{г})} = G_{(\text{ж})}$.

В соответствии с основными термодинамическими соотношениями

$$G_{(\text{г})}^0 + RT \ln P = G_{(\text{ж})}^0 + RT \ln N_0,$$

где $G_{(\text{г})}^0$ и $G_{(\text{ж})}^0$ – стандартные значения свободной энергии Гиббса растворителя в газовом и жидком состояниях, N_0 – мольная доля растворителя. Для чистого растворителя N_0 равно единице, а давление равно P^0 и, значит,

$$G_{(\text{г})}^0 + RT \ln P^0 = G_{(\text{ж})}^0.$$

После подстановки этого выражения для $G_{(ж)}^0$ в предыдущее уравнение получаем

$$G_{(з)}^0 + RT \ln P = G_{(з)}^0 + RT \ln P^0 + RT \ln N_0,$$

откуда следует соотношение

$$P = P^0 \cdot N_0.$$

Это и есть уравнение, соответствующее первому закону Рауля. Обычно его используют несколько в другой форме:

$$P / P^0 = N_0 \text{ и далее } 1 - P / P^0 = 1 - N_0 = N_1,$$

где N_1 – мольная доля растворенного вещества. Окончательно получаем математическую форму:

$$(P^0 - P) / P^0 = \Delta P / P^0 = N_1$$

и формулировку первого закона Рауля: *относительное понижение давления паров растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем равно мольной доле растворенного вещества.*

Измерения давления паров растворителя над раствором можно использовать для определения молярной массы растворенного вещества M_1 , исходя из соотношения:

$$\Delta P / P^0 = N_1 = \frac{m_1}{M_1} / \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_0}{M_0} \right),$$

где m_1 и m_0 – массы растворенного вещества и растворителя соответственно; M_0 – молярная масса растворителя. Так как обычно

$$\frac{m_1}{M_1} \ll \frac{m_0}{M_0}, \text{ то}$$

$$\Delta P / P^0 = \frac{m_1}{M_1} \cdot \frac{M_0}{m_0}.$$

Отсюда легко можно рассчитать неизвестную величину M_1 , а точное значение M_0 обычно известно.

Второй закон Рауля

Из первого закона Рауля вытекают два важных следствия, а именно – растворы кипят при более высокой, а замерзают при более низкой температуре по сравнению с чистым растворителем. Объясне-

ние этому следует из рассмотрения диаграммы состояния растворителя, которая описывает состояние однокомпонентной системы и фазовые равновесия в ней при различных P , T и постоянном V .

На рис. 14 представлена диаграмма состояния воды как наиболее часто используемой в качестве растворителя. На ней можно выделить три области. Область I соответствует парам воды, область II – жидкая фаза и область III – твердая фаза (лед). Кривая OA представляет собой зависимость давления паров воды от температуры над жидкой водой (жидкой фазой), кривая OB – зависимость давления паров воды от температуры над твердой фазой – льдом. Линия OC соответствует равновесию между твердой и жидкой фазами, т. е. между льдом и жидкой водой, и показывает зависимость температуры плавления льда от давления. Абсцисса точки пересечения кривых OA и OB определяет температуру замерзания жидкой воды (или температуру плавления льда) – T_3^0 .

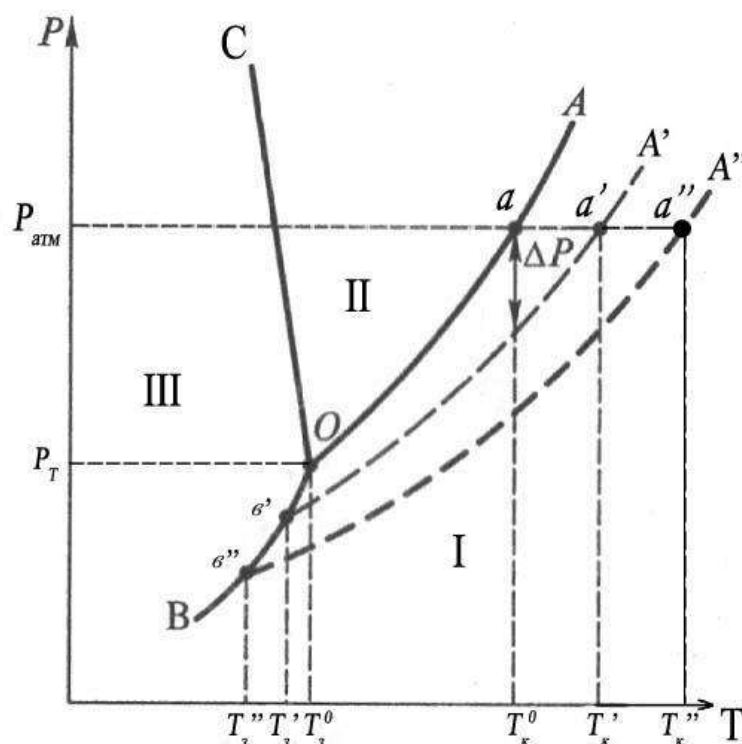


Рис. 14. $P - T$ диаграмма, иллюстрирующая закон Рауля (T_3^0 , $T_3^{'}$, $T_3^{''}$ – температуры замерзания; $T_к^0$, $T_к^{'}$, $T_к^{''}$ – температуры кипения)

Процесс кипения воды наступает, когда давление паров воды сравнивается с атмосферным давлением. Температура кипения определяется как точка пересечения кривой OA с прямой, параллельной оси

абсцисс и отсекающей на оси ординат $P_{\text{атм}}$. На графике – точка a и соответствующая ей на оси абсцисс $T_{\text{к}}^0$.

Для растворов кривые зависимости давления паров растворителя над раствором $A'v'$, $A''v''$, согласно закону Рауля, будут лежать ниже, чем для чистого растворителя – линия OA , причем тем ниже, чем больше концентрация раствора. Пусть кривая $A'v'$ соответствует моляльности раствора m' , а кривая $A''v''$ – моляльности m'' , при этом $m'' > m'$. Из рис. 14 видно, что давление паров растворителя (воды) для растворов сравнивается с атмосферным давлением при температурах более высоких, чем $T_{\text{к}}^0$. Прямая $P_{\text{атм}} = \text{const}$ пересечет линии $A'v'$, $A''v''$ в точках a' и a'' с соответствующими абсциссами $T_{\text{к}}'$ и $T_{\text{к}}''$, т. е. $T_{\text{к}}^0 < T_{\text{к}}' < T_{\text{к}}''$, проще говоря, растворы начинают кипеть при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Более того, с повышением концентрации раствора температура кипения раствора увеличивается. В то же время давление паров воды над жидкой фазой растворов сравнивается с давлением паров воды над льдом в точках v' и v'' пересечения кривых $A'v'$ и $A''v''$ с линией OB . Таким точкам соответствуют абсциссы T_3' и T_3'' , причем $T_3^0 > T_3' > T_3''$. Это согласуется с замерзанием растворов при более низкой температуре по сравнению с чистым растворителем (водой). Кроме того, чем выше концентрация, тем ниже температура замерзания раствора.

Математически повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем связаны с моляльной концентрацией растворенного вещества m соотношениями

$$\Delta T_{\text{к}} = K_{\text{эб}} \cdot m, \quad (6.2)$$

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \cdot m. \quad (6.3)$$

Коэффициент пропорциональности $K_{\text{эб}}$ называют эбулиоскопической постоянной, а коэффициент $K_{\text{кр}}$ – криоскопической постоянной. Уравнения (6.2) и (6.3) представляют суть *второго закона Рауля*. Величины $K_{\text{эб}}$ и $K_{\text{кр}}$ зависят от природы растворителя (табл. 3). И по физическому смыслу они представляют собой повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания одномоляльных растворов неэлектролитов по сравнению с чистым растворителем.

На использовании соотношений (6.2) и (6.3) основаны широко применяемые на практике эбулиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс растворенных веществ. Для этого экспериментально определяют точно величины $\Delta T_{\text{к}}$ или ΔT_3

с помощью специальных термометров (термометры Бекмана) и рассчитывают моляльность раствора согласно

$$m = \Delta T_{\text{к}} / K_{\text{эб}} \text{ или } m = \Delta T_{\text{з}} / K_{\text{кр}}.$$

Таблица 3

Значения $K_{\text{эб}}$ и $K_{\text{кр}}$ для различных растворителей

Растворитель	Диоксан	Бензол	Этанол	Ацетон	Метанол	Вода
$K_{\text{эб}}$	–	2,63	2,40	1,48	0,84	0,53
$K_{\text{кр}}$	4,63	5,07	–	–	–	1,86

Далее, исходя из определения моляльности, зная навеску растворенного вещества, a граммов, и массу растворителя, A граммов, можно найти неизвестное значение молярной массы растворенного вещества, M , как

$$M = \frac{1000 \cdot a}{m \cdot A}.$$

Обычно предпочитают криоскопический метод, поскольку, как правило, $K_{\text{кр}} > K_{\text{эб}}$ для одного и того же растворителя и, кроме того, при пониженных температурах удобнее работать, чем при высоких.

Осмоз и осмотическое давление

Осмоз – это явление односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку. Данная перегородка (мембрана) обладает способностью пропускать через себя молекулы растворителя, но не пропускать частицы (молекулы, ионы) растворенного вещества. Свойствами полупроницаемых перегородок обладают стенки (оболочки) растительных и животных клеток. Поэтому явление осмоса играет важную роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов. Если по одну сторону полупроницаемой перегородки будет находиться раствор, а по другую – чистый растворитель, то в такой системе возникает односторонняя диффузия растворителя через эту перегородку, направленная в сторону раствора. Это служит причиной возникновения осмотического давления. Его можно измерить с помощью специального прибора – осмометра (рис. 15).

Осмометр состоит из стеклянной трубки 1, с расширяющимся книзу концом. В дно этой трубки вставлена полупроницаемая перегородка 2. Трубку 1 заполняют раствором, осмотическое давление которого хотят измерить, затем погружают в сосуд 3, который заполнен

чистым растворителем. Под действием осмотического давления растворитель поступает из сосуда 3 через полупроницаемую перегородку 2 внутрь трубки 1. Уровень жидкости в трубке 1 повышается до тех пор, пока не установится равновесие между атмосферным и осмотическим давлением. Высота столбика жидкости в трубке 1 пропорциональна осмотическому давлению раствора.

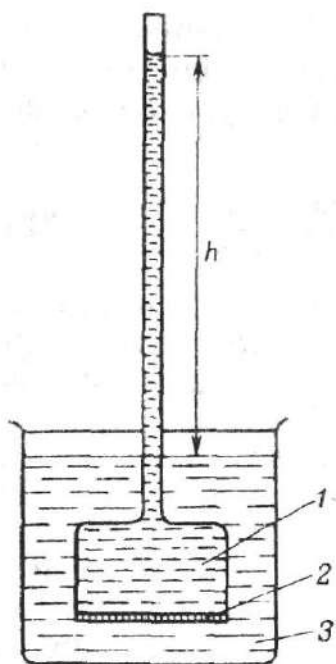


Рис. 15. Схема осмометра простейшей конструкции:
1 – трубка с раствором; 2 – полупроницаемая мембрана;
3 – сосуд с растворителем

Осмотическое давление раствора зависит от концентрации и температуры и определяется уравнением Вант-Гоффа

$$P_{\text{осм}} \cdot V_{\text{р-ра}} = nRT,$$

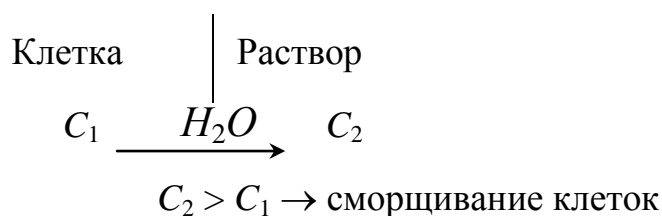
где n – число молей растворенного, так как $n / V = C$ (молярная концентрация), то

$$P_{\text{осм}} = CRT. \quad (6.4)$$

Согласно уравнению (6.3) осмотическое давление раствора равно давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что и раствор при той же температуре.

Экспериментальное измерение осмотического давления также можно использовать для определения молекулярной массы растворенного вещества. По опытному значению $P_{\text{осм}}$ находят C из уравнения (6.4), затем по навеске растворенного вещества, пошедшей на приготовление 1 л раствора, легко рассчитать молекулярную массу растворенного вещества.

Биологическое значение осмотического давления показано ниже. Оболочка клетки – полупроницаемая мембрана:



Осмотическое давление крови – 7,7 атм при 37 °C, у растений – до 170 атм.

Рассмотренные выше соотношения

$$\Delta P / P^0 = N_1; \Delta T_{\text{к}} = K_{\text{эб}} \cdot m; \Delta T_{\text{з}} = K_{\text{кр}} \cdot m \text{ и } P_{\text{осм}} = CRT$$

часто объединяют под общим названием закон разбавленных растворов Рауля – Вант-Гоффа. Еще раз подчеркнем, что, в соответствии с последним законом, *некоторые свойства растворов неэлектролитов зависят только от числа частиц растворенного вещества, но не от их природы.*

Растворы неэлектролитов, подчиняющиеся этим закономерностям, носят название *идеальных растворов*. Обычно это области относительно небольших концентраций растворенного вещества с мольной долей менее 0,05. При более высоких концентрациях наблюдаются отклонения от закона Рауля – Вант-Гоффа, которые усиливаются с ростом концентрации. Такие растворы называют *неидеальными растворами*.

6.4. Активность и коэффициент активности

Как оказалось, на значение константы равновесия влияют концентрации реагентов, что связано с изменением межчастичных взаимодействий с изменением концентрации раствора. Это означает необходимость уточнения закона действующих масс.

Для описания свойств реальных (неидеальных) растворов в 1907 году американский физикохимик Г. Льюис предложил использовать метод активностей. Суть его заключается в том, что математический аппарат, разработанный для интерпретации свойств идеальных растворов, остается тем же самым, но вместо концентрации в термодинамические соотношения вводится *активность* растворителя и (или) растворенного вещества – a . Активность равна произведению концентрации и *коэффициента активности* – γ , который является мерой отклонения свойств реальных растворов от идеальных. Активность иногда называют эффективной или действующей концентрацией рассматриваемого компонента.

Так как концентрация может быть выражена в различных единицах, то и a , и γ должны иметь отличающуюся размерность. В соответствии с этим

$$a_N = \gamma_N \cdot N \quad (N - \text{мольная доля}),$$

$$a_m = \gamma_m \cdot m \quad (m - \text{моляльность}),$$

$$a_c = \gamma_c \cdot C \quad (C - \text{молярность})$$

(γ_N называют рациональным коэффициентом активности, γ_m – моляльным коэффициентом активности и γ_c – молярным коэффициентом активности). Льюис также предложил оставить без изменения форму ЗДМ для равновесий с участием газов, но заменить парциальное давление компонента газовой смеси величиной, названной летучестью данного компонента и учитывающей неидеальность газовой смеси. Поэтому выражения закона Рауля – Вант-Гоффа принимают вид:

$$P = P^0 \cdot a_{N_0} = P^0 \cdot \gamma_{N_0} \cdot N_0,$$

$$\Delta T_k = K_{эб} \cdot a_m = K_{эб} \cdot \gamma_m \cdot m,$$

$$\Delta T_3 = K_{кр} \cdot a_m = K_{кр} \cdot \gamma_m \cdot m,$$

$$P_{осм} = a_c RT = \gamma_c \cdot CRT.$$

Следует также отметить, что величины a и γ существенно зависят от способа стандартизации свойств растворов, т. е. от выбора стандартного состояния. При изучении или объяснении свойств растворов неэлектролитов обычно используют симметричный способ стандартизации. При этом

$$N_0 = 1, a_{N_0} = 1, \gamma_{N_0} = 1;$$

$$\text{и } N_1 = 1, a_{N_1} = 1, \gamma_{N_1} = 1.$$

Таким образом, в качестве стандартных состояний для обоих компонентов (напомним, что подстрочный индекс 0 обычно относят к растворителю) принимают их состояния в чистом виде.

Несимметричную систему стандартизации в основном применяют для растворов электролитов. При этом для растворителя сохраняют то же самое стандартное состояние, что и в предыдущем случае, т. е.

$$N_0 = 1, a_{N_0} = 1, \gamma_{N_0} = 1.$$

Для второго компонента в качестве стандартного используется его состояние в гипотетическом одномоляльном растворе, который обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Коэффициент активности в этом гипотетическом растворе равен единице при всех температурах, а активность растворенного вещества совпадает с его концентрацией.

К понятиям идеального и реального растворов можно подойти и с другой стороны. Если мы имеем идеальный раствор, состоящий из двух жидких, достаточно летучих компонентов 1 (вещество А) и 2 (вещество В), то будет соблюдаться закон Рауля, т. е.

$$P_1 = P_1^0 \cdot N_1,$$

$$P_2 = P_2^0 \cdot N_2,$$

где P_1^0 и P_2^0 — давления насыщенных паров компонентов над их соответствующими жидкими фазами и растворами. Возможные разновидности зависимости P_1 и P_2 от состава раствора (X_2) показаны на рис. 16. Общее давление паров компонентов 1 и 2 ($P_{\text{общ}}$) будет равно сумме парциальных давлений, т. е.

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2.$$

Растворы, подчиняющиеся закономерностям, представленным на рис. 16 штриховыми линиями, носят название идеальных или со-

вершенных. Такие растворы встречаются довольно редко: например, системы, состоящие из соседних членов гомологических рядов органических соединений – гептан и октан, гептиловый и гексиловый спирты, или из однотипных соединений, различающихся изотопным составом H_2O и D_2O .

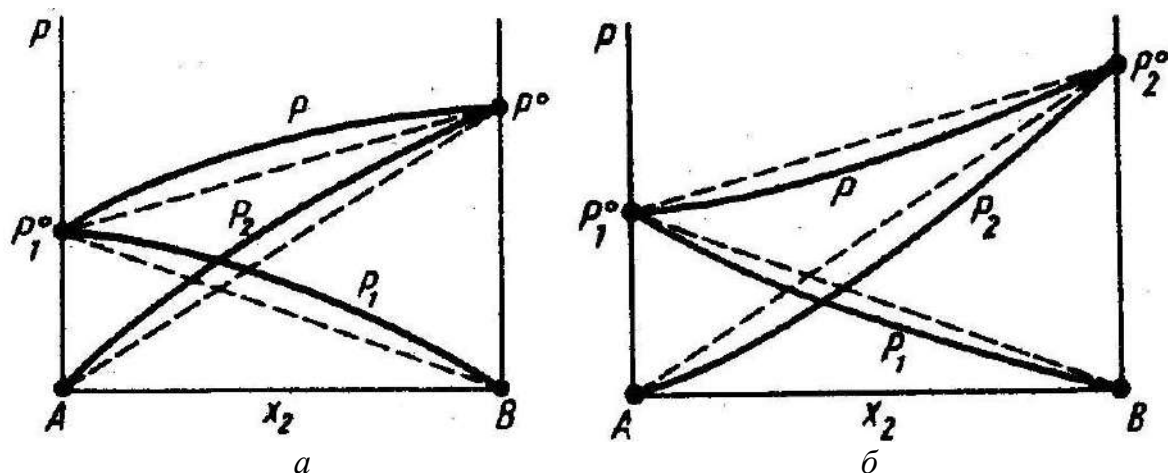


Рис. 16. Положительные (а) и отрицательные (б) отклонения от закона Рауля

В случае реальных (неидеальных) растворов могут наблюдаться как положительные отклонения от идеальности (рис. 16, а), при этом $\gamma_i > 1$, так и отрицательные отклонения от идеальности, $\gamma_i < 1$ (рис. 16, б).

Для идеальных растворов теплота смешения компонентов равна нулю ($\Delta H_{\text{см}} = 0$), а изменение энтропии $\Delta S_{\text{см}} > 0$, изменение свободной энергии Гиббса будет определяться только энтропийным вкладом.

6.5. Растворы электролитов

6.5.1. Сильные и слабые электролиты

Частичный или полный распад растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем называют *электролитической диссоциацией*.

При растворении электролита увеличивается общее число частиц, так как в результате физико-химического взаимодействия молекул электролита с полярными молекулами растворителя происходит распад электролита на положительно заряженные *катионы* и отрицательно заряженные *анионы*. При растворении электролита в воде, например NaCl , образуются гидратированные ионы (рис. 17). Причем

взаимодействие между катионом и молекулами воды может быть преимущественно ион-дипольным или донорно-акцепторным с образованием ковалентной связи. Последний тип взаимодействия особенно характерен для катионов переходных металлов и *p*-металлов. При этом образуются аквакомплексы, например $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$, $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и т. п.). Анионы связываются с молекулами воды только с помощью водородных связей. В этом принципиальное отличие гидратации катионов и анионов.

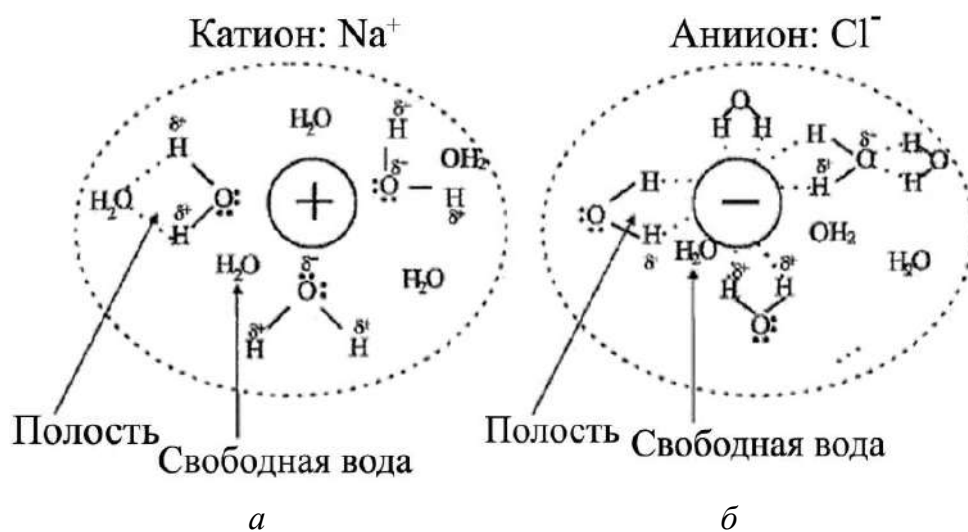


Рис. 17. Взаимодействие с водой катиона Na^+ (а) и аниона Cl^- (б)

Для растворов электролитов наблюдается отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля. Это отклонение характеризуется *изотоническим* коэффициентом (i), который показывает, во сколько раз осмотическое давление раствора, понижение давления насыщенного пара летучего растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора электролита по сравнению с чистым растворителем, найденные экспериментально, больше соответствующих значений для растворов в предположении отсутствия диссоциации. Значение изотонического коэффициента для растворов электролитов больше 1, для разбавленных растворов неэлектролитов равно 1. Изотонический коэффициент вводится в качестве поправки в уравнения законов Рауля и Вант-Гоффа.

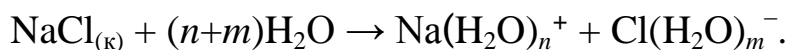
$$P = iP^0 \cdot N_0,$$

$$\Delta T_{\text{к}} = iK_{\text{эб}} \cdot m,$$

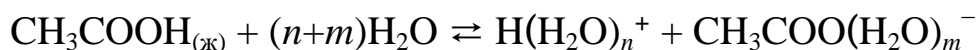
$$\Delta T_{\text{з}} = iK_{\text{кр}} \cdot m,$$

$$P_{\text{осм}} = iCRT.$$

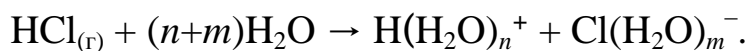
Процесс растворения и электролитической диссоциации для соединений с типичной ионной связью может быть записан следующим образом:



Для соединений с ковалентной связью электролитическая диссоциация может быть обратимой:



или необратимой:



Количественной характеристикой электролитической диссоциации служит *степень диссоциации* α , которая равна отношению числа продиссоциированных молекул $n_{\text{дис}}$ к их общему числу $n_{\text{общ}}$ в растворе

$$\alpha = n_{\text{дис}} / n_{\text{общ}} = C_{\text{дис}} / C_{\text{общ}}. \quad (6.5)$$

Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях от единицы или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, при $\alpha = 1$ или 100 % электролит полностью распадается на ионы. Степень диссоциации и изотонический коэффициент связаны между собой соотношением:

$$\alpha = (i - 1) / (k - 1), \quad (6.6)$$

где k – число ионов, на которые диссоциирует электролит.

По степени диссоциации все электролиты условно делят на две группы – сильные и слабые. *Сильные электролиты* в растворах при сильном разбавлении практически полностью диссоциируют на ионы ($\alpha \approx 1$). В этом случае растворы сильных электролитов почти не содержат нейтральных молекул. Часто к сильным электролитам относят электролиты с $\alpha > 0,3$ (или более 30 %) в 0,1М растворе. Тогда *слабые электролиты* при концентрации 0,1М имеют $\alpha < 0.03$.

К *сильным* электролитам, диссоциированным практически нацело на ионы в водном растворе, относятся: 1) неорганические кислоты HClO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HMnO_4 ; 2) гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов – LiOH , NaOH , KOH ,

RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂; 3) растворы почти всех растворимых солей.

К *слабым* электролитам относятся: 1) некоторые минеральные кислоты, например H₂CO₃, H₂S, H₂SO₃, HCN, HNO₂, H₃PO₄, H₂SiO₃, H₃AsO₃, H₃AsO₄, H₃BO₃ и т. д., а также почти все органические кислоты; 2) NH₄OH и H₂O; 3) многие гидроксиды двух- и трехзарядных ионов металлов – Cu(OH)₂, Fe(OH)₂Cr(OH)₃, Al(OH)₃ и т. п.; 4) некоторые соли – HgCl₂, Fe(CNS)₃, CdI₂ и др.

К слабым электролитам и не нацело диссоциированным сильным электролитам, например с $0,3 < \alpha < 1$ в 0,1М растворе, применим закон действия масс, на основании которого может быть записана константа равновесия, называемая применительно к процессу электролитической диссоциации *константой диссоциации* (K_D).

Для бинарного электролита K_D и степень диссоциации связаны соотношением (закон разбавления Оствальда):

$$K_D = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha), \quad (6.7)$$

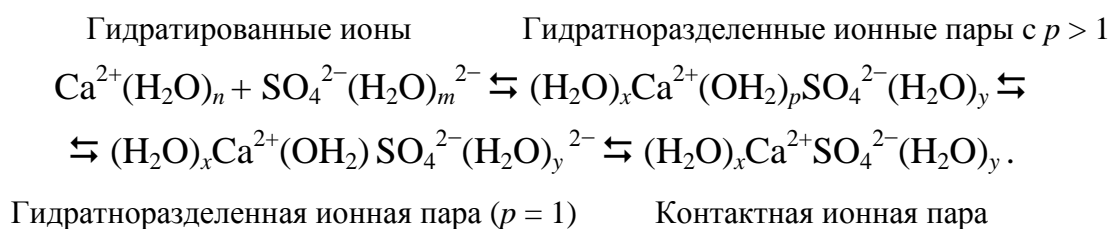
где C – молярная концентрация электролита.

Так как для слабых электролитов степень диссоциации значительно меньше единицы, то для приближенных расчетов можно принять $1 - \alpha \approx 1$. Тогда выражение для закона разбавления Оствальда упрощается:

$$K_D = C \cdot \alpha^2, \text{ отсюда } \alpha = (K_D / C)^{1/2} \quad (6.8)$$

Следовательно, степень диссоциации увеличивается с уменьшением концентрации раствора, т. е. с его разбавлением.

Растворы нацело диссоциированных сильных электролитов A_qB_z не содержат недиссоциированных молекул, но за счет ассоциации катионов A^{z+} и анионов B^{q-} в них могут образовываться контактные $A^{z+}B^{q-}$ и гидратноразделенные $A^{z+}(OH_2)_pB^{q-}$ ($p = 1, 2, 3 \dots$) ионные пары. Например, в водном растворе сульфата кальция существуют такие равновесия:



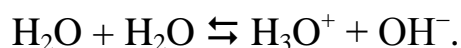
В вышеприведенной схеме равновесий, в зависимости от концентрации водного раствора CaSO_4 , параметры p , x и y могут принимать переменные значения.

В разбавленных растворах сильного электролита в равновесии сосуществуют гидратированные ионы и гидратноразделенные ионные пары, но увеличение его концентрации приводит к смещению равновесия вправо и образованию контактных ионных пар, например $(\text{H}_2\text{O})_x\text{Ca}^{2+}\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_y$.

Ионные пары малоподвижны в электрическом поле, что приводит к заниженному экспериментально определенному значению электропроводности по сравнению с ожидаемым значением при полной диссоциации электролита. Поэтому экспериментально найденное из данных по молярной электропроводности или коллигативным свойствам значение α оказывается меньше 1. Такую величину называют кажущейся степенью диссоциации ($\alpha_{\text{каж}}$).

6.5.2. Ионное произведение воды. pH

Вода – слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы H^+ , т. е. протоны. В результате взаимодействия между молекулами в чистой воде содержатся (помимо молекул H_2O) гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода H^+ (точнее, катионы гидроксония H_3O^+). Самоионизации (автопротолизу) воды соответствует равновесие



Часто это равновесие изображают упрощенным уравнением:



Количественно диссоциация воды описывается константой диссоциации

$$K_{\text{д}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

и ионным произведением воды

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{д}} [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 \approx 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ\text{C)},$$

$$([\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ г/18 г/моль} \approx 55,56 \text{ моль/л}).$$

Следовательно, в чистой воде и нейтральных водных растворах:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = (K_w)^{1/2} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Для удобства концентрация катионов водорода и гидроксид-ионов обычно выражается в логарифмической шкале через водородный показатель рН (читается «пэ аш») или гидроксидный показатель рОН («пэ о аш»). рН – это отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}. \quad (6.9)$$

Аналогично $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$.

На практике обычно используется только шкала рН, причем для разбавленных растворов вместо активности ионов водорода (или, правильнее, ионов оксония H_3O^+) берется их равновесная концентрация:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ и гидроксидный показатель: } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Водородный и гидроксидный показатели связаны соотношением

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (6.10)$$

В чистой воде и нейтральных растворах, когда $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$:

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

При $\text{pH} < 7$ среда раствора называется *кислой*. В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, значит, больше 10^{-7} моль/л.

При $\text{pH} > 7$ среда раствора называется *щелочной*. В щелочных растворах $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$, т. е. больше 10^{-7} моль/л.

6.5.3. Протонная теория и протолитические равновесия

С незапамятных времен люди различали кислоты и основания с помощью вкуса и осязания: кислоты были кислые, а основания мыльные на ощупь.

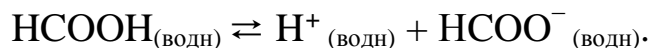
Кислотно-основные свойства электролитов в водных растворах обычно рассматриваются в рамках двух теорий кислот и оснований – *ионной теории* электролитической диссоциации Аррениуса (1887 год) и *протонной теории* Бренстеда и Лоури, предложенной ими независимо друг от друга в 1923 году.

С точки зрения *ионной теории* кислоты при электролитической диссоциации кислот образуются гидратированные протоны и анионы

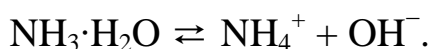
кислотного остатка, что можно выразить в относительно подробной записи уравнений, например:



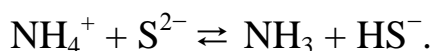
или



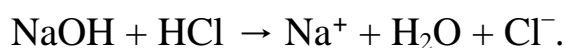
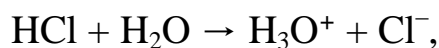
Обычно используют упрощенные уравнения, не показывающие влияние растворителя, например:



С позиции *протонной теории* кислота является донором протона, а основание – акцептором протона. Кислотами и основаниями могут быть как нейтральные молекулы, так и ионы. Пары химических частиц, отличающиеся друг от друга только наличием или отсутствием протона, называются сопряженными. Отдавая протон основанию, кислота превращается в сопряженное основание, и наоборот, основание переходит в сопряженную кислоту. Например, при взаимодействии катиона аммония и сульфид-иона в растворе происходит перенос протона от NH_4^+ к S^{2-}



Следовательно, катион аммония проявляет свойства кислоты, а сульфид-ион – свойства основания. В данном случае процесс переноса протона (протолиз) обратим. Но для сильных кислот и оснований этот процесс может быть практически необратимым:



Отметим, что свободные протоны H^+ не могут существовать в растворе. Диаметр протона настолько мал (10^{-15} м), а электрическое поле вблизи его столь велико, что он притягивает любые молекулы, содержащие неподеленные электронные пары. Обычно считают, что в водном растворе протон присоединяет одну молекулу воды с образованием иона оксония (или гидроксония):



Однако в твердом состоянии синтезированы соли, содержащие катионы $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ с n от 1 до 4, поэтому существование различных гидратов протона в водном растворе весьма вероятно.

Константы кислотности

Количественной характеристикой силы кислоты является *константа кислотности*, обозначаемая K_a (от англ. *acid* – кислота). Для равновесия между сопряженными кислотой А и основанием В



она имеет вид

$$K_a = [\text{B}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{A}]. \quad (6.11)$$

Поскольку такое равновесие возможно лишь при наличии другой сопряженной пары, то измерить абсолютное значение K_a нельзя. Можно только определить значение константы кислотности относительно какого-либо стандарта. В качестве стандартного принимают равновесие

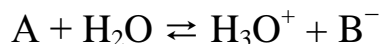


или согласно протонной теории



При этом константу равновесия (6.13) вполне естественно нужно считать равной единице.

Константа K любого кислотно-основного процесса



после умножения числителя и знаменателя на $[\text{H}^+]$ принимает вид:

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}^-] / [\text{A}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{A}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+] = K_a / K_a(\text{H}_3\text{O}^+).$$

Ранее было принято, что $K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$. Значит, константа кислотно-основного равновесия K по теории Бренстеда – Лоури совпадает с константой кислотности K_a ($K = K_a$), введенной в рамках теории

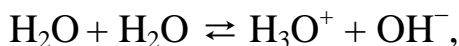
Аррениуса, и соответствует приведенному значению в справочной литературе (прил. 3).

Для многоосновных кислот, которые могут последовательно отдавать несколько протонов, константа кислотности первой ступени диссоциации (K_{a1}) всегда больше второй (K_{a2}), а та в свою очередь больше третьей (K_{a3}) и т. д.

В большинстве таблиц констант кислотности, в том числе и приведенной в прил. 3, значение $K_a(\text{H}_3\text{O}^+)$ традиционно принимают равным 55,5 – количеству молей воды в 1 л. Это делается для возможности сопоставления $K_a(\text{H}_3\text{O}^+)$ с константами кислотности других кислот, при расчете которых не принималась в расчет равновесная концентрация воды в знаменателе выражения для констант кислотной диссоциации и поэтому для них $K = K_a$. В выражении же для константы кислотности иона H_3O^+ она учтена:

$$K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1.$$

При таком подходе константу кислотности молекулы воды $K_a(\text{H}_2\text{O})$, которой отвечает уравнение



считают равной $K_w / 55,5$ (K_w – ионное произведение воды).

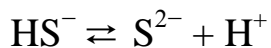
Для диссоциации слабой сероводородной кислоты по первой ступени



выражение для первой константы кислотной диссоциации имеет вид:

$$K_{a1} = [\text{HS}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{S}].$$

Диссоциации H_2S по второй ступени



соответствует выражение для константы кислотной диссоциации

$$K_{a2} = [\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{HS}^-].$$

Величины K_a различных кислот изменяются в широких пределах, поэтому для удобства в справочниках чаще приводятся соответствующие значения $\text{p}K_a = -\lg K_a$. Некоторые их величины в водном

растворе, как и K_a , представлены в прил. 3. Как правило, они получены при 25 °С и сильном разбавлении раствора (т. е. относятся к гипотетическому бесконечно разбавленному водному раствору).

Выбор стандартного основания (молекулы воды) в случае протолиза в десятки и сотни раз сокращает объем необходимых измерений, так же как и объем справочных таблиц. Например, если у нас известны константы равновесия диссоциации 100 кислот и 100 оснований (одно из них – вода), то между этими частицами возможно $100 \cdot 100 = 10\,000$ протолитических реакций, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия. Все эти 10 000 констант равновесия можно вычислить, непосредственно измерив лишь 200 констант кислотности для реакций, в которых в качестве основания выступает молекула воды.

Отметим, что pK_a обычно относятся только к водным растворам. В других растворителях кислоты могут изменять свою силу, например в уксусной кислоте сильные хлорная и азотная кислоты имеют достаточно низкие значения констант кислотности.

Решите следующие задачи.

Задача 1. Приведите примеры молекул и ионов, которые в рамках протонной теории являются: а) кислотами, б) основаниями, 3) амфолитами.

Задача 2. Напишите равновесия диссоциации и протолиза в водном растворе: а) НСООН , б) H_2S , г) H_3PO_4 . Приведите выражения для соответствующих констант диссоциации и кислотности электролитов.

Экспериментально установленные значения pK_a для моноядерных оксигидроксикислот $\text{Э}(\text{ОН})_n\text{O}_m$, у которых группы ОН^- и O^{2-} присоединены к одному и тому же атому Э, часто подчиняются двум приближенным эмпирическим правилам, предложенным Полингом:

1) для оксикислоты $\text{Э}(\text{ОН})_n\text{O}_m$

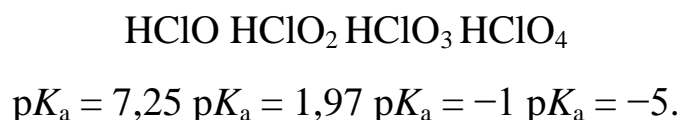
$$pK_a \approx 8 - 5m; \quad (6.14)$$

2) при последовательной диссоциации многоосновных кислот ($n > 1$) каждое последующее значение $pK_{a_{i+1}}$ больше на 5 единиц pK_{a_i} .

Например, в случае H_3PO_4 или H_3AsO_4 $m = 1$. Согласно первому правилу Полинга $pK_{a1} = 8 - 5 \cdot 1 = 3$, что при грубом приближении совпадает с экспериментально установленными значениями (прил. 3). Для многоосновных кислот уменьшение ступенчатых констант кислотной диссоциации связано с возрастанием отрицательного заряда кислотного остатка вследствие последовательной потери H^+ , что приводит к электростатическим затруднениям отрыва протона. Например,

для ортофосфорной кислоты $pK_{a1} = 2,12$, $pK_{a2} = 7,21$ и $pK_{a3} = 12,67$. Различие между ступенчатыми величинами pK_{ai} примерно согласуется со вторым правилом Полинга.

Резкое возрастание силы кислот с увеличением m можно объяснить оттягиванием электронной плотности от связи $H-O$ на связь $\ddot{O}=O$. С увеличением степени окисления центрального атома \ddot{O} обычно возрастает m , поэтому с увеличением степени окисления центрального атома сила кислот возрастает, например:



Проявляется общая закономерность: с увеличением степени окисления центрального иона в ряду его гидроксидов и оксигидроксидов основные свойства ослабевают, кислотные – усиливаются, например:

Mn(OH)_2	Mn(OH)_3	$\text{Mn(OH)}_4(\text{H}_4\text{MnO}_4)$	H_4MnO_4	HMnO_4
основание	основание	амфотерное	кислота	кислота
средней	слабое	соединение	сильная	сильная
силы				

Но иногда увеличение степени окисления \ddot{O} не сопровождается резким возрастанием кислотных свойств. Например, для ортофосфорной H_3PO_4 , фосфористой H_3PO_3 и фосфорноватистой H_3PO_2 кислот значения pK_{a1} соответственно равны 2,14, 2,00 и 1,10, т. е. мало отличаются. Графические формулы кислот $(\text{HO})_3\text{P}=\ddot{O}$, $(\text{HO})_2\text{P}(\text{H})=\ddot{O}$ и $(\text{HO})\text{P}(\text{H}_2)=\ddot{O}$ содержат одну оксогруппу O^{2-} и согласно первому правилу Полинга являются кислотами примерно одинаковой силы.

Правило Полинга полезно при выявлении структурных аномалий. Например, для угольной кислоты $(\text{HO})_2\text{C}=\ddot{O}$ экспериментальная величина $pK_{a1} = 6,4$, тогда, как предсказывает правило Полинга, $pK_{a1} = 3$. Необычно низкая кислотность H_2CO_3 была установлена экспериментально в предположении, что весь растворенный в воде CO_2 находится в виде H_2CO_3 . Но оказалось, что только $\approx 1\%$ растворенного CO_2 переходит в H_2CO_3 , а преимущественно он существует в виде гидратов $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. С учетом этого истинное значение $pK_{a1} = 3,6$, что приблизительно согласуется с первым правилом Полинга.

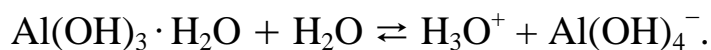
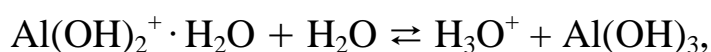
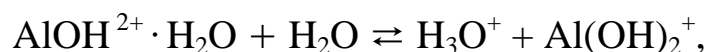
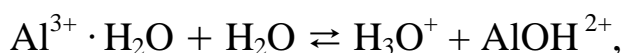
Для сернистой кислоты $(\text{HO})_2\text{S}=\ddot{O}$ наблюдается противоположная аномалия: $pK_{a1} = 1,8$. В действительности из спектроскопических данных установлено, что молекулы $(\text{HO})_2\text{S}=\ddot{O}$ не существуют в вод-

ном растворе и поэтому здесь нельзя использовать правило Полинга. Равновесия с участием SO_2 и H_2O являются сложными и до конца не изученными. Таким образом, в некоторых случаях простые молекулярные формулы не соответствуют реальному составу водного раствора.

С точки зрения теории Бренстеда – Лоури к кислотам также относятся гидратированные ионы металлов, поскольку вода, находящаяся в их внутренней координационной сфере, может служить донором протонов, например:



Часто для упрощения при характеристике подобных равновесий в уравнениях реакции приводится только одна молекула координированной воды, которая непосредственно участвует в реакции протолитиза, например:

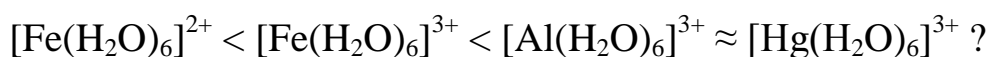


Протолитическая теория Бренстеда – Лоури позволяет рассматривать процесс гидролиза как частный случай кислотно-основного равновесия.

Сила аквакислоты, как правило, увеличивается с ростом положительного заряда центрального иона и уменьшением его ионного радиуса. Ионные радиусы приведены в прил. 4. Удобной электростатической характеристикой служит отношение формального заряда иона к его радиусу Z/r – *ионный потенциал*. Однако при анализе силы аквакислот надо также учитывать разную способность центральных ионов образовывать ковалентные связи с атомом кислорода молекул воды.

Рассмотрим решение одной задачи.

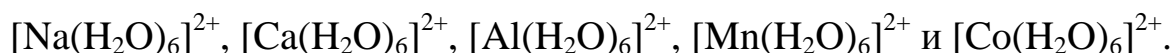
Задача 3. Как объяснить наблюдаемое изменение кислотных свойств в ряду гидратированных катионов (аквакислот)



Решение. Самой слабой аквакислотой является $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, так как ион Fe^{2+} имеет наибольший радиус (прил. 4) и одинаковый или меньше положительный заряд. Ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – более сильная кислота, чем $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, что объясняется сравнительно высоким зарядом центрального иона $+3$. Большую кислотность $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ можно объяснить меньшим радиусом иона Al^{3+} по сравнению с Fe^{3+} (прил. 4). С точки зрения электростатических представлений, учитывающих только заряд и радиус центрального иона, ион $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – аномально сильная аквакислота. Это можно отнести к высокой ковалентности связи $\text{Hg}-\text{OH}_2$, что приводит к смещению электронной плотности от атома кислорода к атому ртути(II) и ослаблению связи $\text{O}-\text{H}$. Подобные отклонения за счет вклада ковалентной составляющей в химическую связь наблюдаются и для других аквакислот.

Решите следующую задачу.

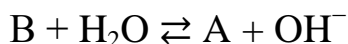
Задача 4. С использованием таблицы прил. 4 расположите в порядке увеличения констант кислотности следующие аквакислоты:



Сравните ваши результаты с экспериментальными значениями констант кислотности аквакислот, приведенных в прил. 3. Если возникли противоречия, то попробуйте их объяснить.

Константы основности

Константа равновесия протолиза основания В



имеет специальное обозначение K_b (от *base* – основание) и название *константа основности*:

$$K_b = [\text{OH}^-][\text{A}]/[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]. \quad (6.15)$$

С учетом равновесия



и после подстановки $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}^+]$ получаем

$$K_b = [\text{OH}^-] \cdot [\text{A}] / [\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / K_a = K_w / K_a.$$

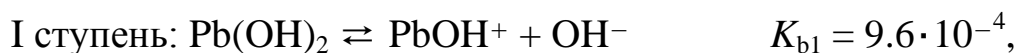
Из этого соотношения следует:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14 \quad (\text{p}K_b = -\lg K_b). \quad (6.16)$$

Таким образом, чем сильнее сопряженная кислота, тем слабее сопряженное основание и наоборот.

Используя значения констант основности или pK_b , можно сравнивать силу оснований. По аналогии с кислотами, большая величина K_b свидетельствует о большей силе основания (прил. 3). Для очень сильных оснований, например амид-ион NH_2^- , метилат-ион CH_3O^- и OH^- $pK_b < 0$. Также сильными основаниями считают гидроксиды щелочных металлов, кальция, стронция, бария, радия и таллия(I).

Особое место занимают малорастворимые гидроксиды металлов. Обычно их считают сильными электролитами, полагая, что молекулы гидроксидов металлов в растворе отсутствуют, а имеются лишь катионы металлов и гидроксид-ионы. Но на самом деле гидроксиды переходных металлов (т. е. d - и f -элементов) и большинства p -металлов являются слабыми электролитами. Так, для основной диссоциации $\text{Pb}(\text{OH})_2$:



Поэтому в водных растворах гидроксидов присутствуют как заряженные, так и нейтральные гидроксидные комплексы этих металлов (типа $\text{Pb}(\text{OH})_2$).

Решите следующую задачу.

Задача 5. Напишите равновесия диссоциации и протолиза в водных растворах аммиака, метиламина и гидроксида магния. Приведите выражения для соответствующих констант основности электролитов.

6.5.4. Ионная сила раствора.

Термодинамические константы равновесия

Обратим еще раз внимание (см. п. 6.4), что между частицами в растворе существуют электростатические взаимодействия. К ним относятся (в порядке убывания энергий взаимодействия: кулоновские взаимодействия между ионами; ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия с участием полярных молекул; вандерваальсовы взаимодействия между любыми частицами, присутствующими в растворе). Из-за сильного межионного взаимодействия в растворе вместо равновесных концентраций в выражениях для констант кислотности и основности, как и в случае других констант равновесия в растворах, правильнее использовать активности (a) реагентов: $a = \gamma \cdot C$ (γ – молярный коэффициент активности). Напомним, константа равновесия, выраженная через активности ионов (K^0), не зависит от состава рас-

твора и называется *термодинамической*. Например, для уксусной кислоты

$$K_a^0 = a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+} / a_{\text{CH}_3\text{COOH}}.$$

Константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации реагентов (*концентрационная константа, K_c*)

$$K_c = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}],$$

постоянна только в некотором интервале концентраций раствора и зависит от *ионной силы раствора (I)*:

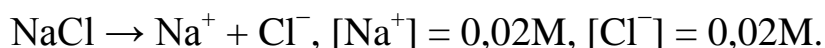
$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2, \quad (6.17)$$

где C_i – молярная концентрация i -иона, z_i – заряд i -го иона. Коэффициенты активности ионов в разбавленных растворах при $I < 1$ мало зависят от природы ионов, но сильно зависят от их заряда (z) и ионной силы раствора. При низкой и постоянной ионной силе коэффициенты активности ионов постоянны (принцип Льюиса – Рендала).

Рассмотрим решение одной задачи.

Задача 6. Рассчитайте ионную силу водного раствора, содержащего 0,01М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,02М NaCl .

Решение. Как следует из уравнений электролитической диссоциации солей



Тогда ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2}(0,02 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot (-2)^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot (-1)^2) = 0,17\text{M}.$$

Предложено несколько уравнений для приближенного расчета коэффициентов активности ионов, например два уравнения Дебая – Хюккеля:

$$-\lg \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{I} \quad (I \leq 0,01 \text{ M}), \quad (6.18)$$

$$-\lg \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (I = 0,01 - 0,1 \text{ M}), \quad (6.19)$$

где A – константа, зависящая от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при 298 К $A \approx 0,5$).

Дэвис, основываясь на анализе большого массива экспериментального материала, предложила такое уравнение:

$$\lg \gamma_i = -\frac{0.5z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.1I \quad (I = 0,1-0,5 \text{ М}). \quad (6.20)$$

Решите следующие задачи.

Задача 7. Вычислите ионную силу водного раствора, содержащего 0,01М CaBr_2 , 0,02М AlBr_3 и 0,01М H_2SO_4 .

Задача 8. Рассчитайте коэффициент активности ионов Ca^{2+} и Cl^- в 0,1 М растворе CaCl_2 с использованием двух уравнений Дебая – Хюккеля и уравнения Дэвис.

Таким образом, в более строгих расчетах, связанных с константами кислотности и основности, как и другими константами равновесия в растворе, вместо равновесных концентраций реагентов надо использовать их активности, например, вычисляемые с помощью уравнений Дебая – Хюккеля и Дэвис. Однако в большинстве случаев при невысоких значениях ионной силы ($< 0,05$) в расчетах можно использовать непосредственно равновесные концентрации.

6.5.5. Классификация солей по отношению к гидролизу

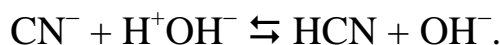
Под *гидролизом солей* в рамках ионной теории электролитической диссоциации Аррениуса понимают обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате которого изменяется рН среды. Нарушение равновесия диссоциации воды при гидролизе соли происходит вследствие того, что ионы соли связывают один или оба условно содержащиеся в воде иона H^+ и OH^- (на самом деле в воде связи О–Н ковалентные и вода не состоит из этих ионов) с образованием малодиссоциированного вещества, осадка или газа. Поэтому гидролизу подвергаются лишь те соли, в состав которых входят ионы слабых кислот или ионы слабых оснований.

Рассмотрим сначала различные случаи гидролиза в рамках ионной теории электролитической диссоциации Аррениуса.

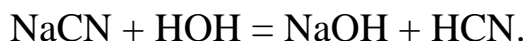
1. *Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой (гидролиз по аниону)*, рассмотрим на примере цианида натрия NaCN (NaOH – сильное основание, HCN – слабая кислота):



Ионное уравнение гидролиза:



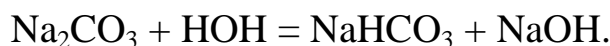
Запишем уравнение гидролиза в молекулярной форме, добавив противоионы исходной соли – ионы Na^+ :



Гидролиз соли, содержащей многозарядный анион, может протекать ступенчато. Рассмотрим его на примере карбоната натрия Na_2CO_3 , образованного слабой двухосновной кислотой H_2CO_3 и сильным основанием NaOH :



Представим в молекулярной форме уравнение гидролиза:

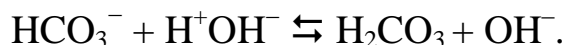
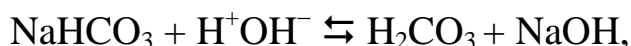


Образование HCO_3^- (т. е. кислой соли), а не молекулы H_2CO_3 , объясняется тем, что ион HCO_3^- диссоциирует в гораздо меньшей степени, чем молекула H_2CO_3 :



Здесь, как обычно, приведено кажущееся значение K_{a1} отвечающее суммарному содержанию H_2CO_3 и $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворе. Для H_2CO_3 истинное значение $K_{a1} = 1,32 \cdot 10^{-4}$.

Гидролиз по второй ступени солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, редко протекает в заметной степени и им часто можно пренебречь:

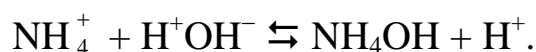


Таким образом, в результате гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, получаются сильное основание и слабая кислота или кислая соль. Образующиеся в результате гидролиза гидроксид-ионы OH^- обуславливают щелочную реакцию раствора ($\text{pH} > 7$).

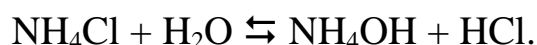
2. *Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону).* В качестве примера рассмотрим гидролиз хлорида аммония NH_4Cl , который диссоциирует на ионы NH_4^+ и Cl^- :



Ион NH_4^+ взаимодействует с молекулами воды с образованием слабого электролита. Ионное уравнение гидролиза хлорида аммония имеет вид:



Слабо поляризующий ион Cl^- в гидролитическое взаимодействие с молекулами воды практически не вступает. В молекулярной форме уравнение гидролиза хлорида выглядит так:



В случае гидролиза при комнатной температуре соли, образованной многоосновным слабым основанием и сильной кислотой, получается основная соль. Рассмотрим гидролиз хлорида алюминия AlCl_3 :

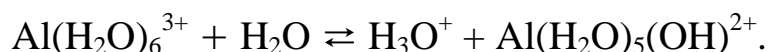


Как и в случае подавляющего большинства солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, в водном растворе при комнатной температуре гидролиз хлорида алюминия протекает только по первой ступени. Однако при подщелачивании раствора AlCl_3 , согласно принципу Ле Шателье, гидролиз может протекать по второй и далее по третьей ступеням:



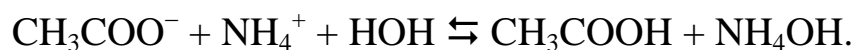
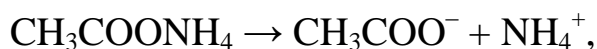
Напомним, что с точки зрения протонной теории Бренстеда – Лоури гидратированные ионы металлов представляют собой кислоты

(аквакислоты), а молекулы воды, находящиеся во внутренней сфере таких ионов, могут служить донорами протонов, например:



Протолитическая теория Бренстеда – Лоури позволяет рассматривать процесс гидролиза как частный случай кислотно-основного равновесия (см. ниже).

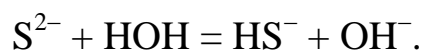
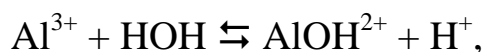
3. *Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой*, либо протекает полностью, либо останавливается на какой-то ступени из-за образования нерастворимых веществ, например нерастворимых основных солей. Соли этого типа легче других поддаются гидролизу, так как их ионы связывают одновременно оба иона, из которых формально состоит молекула воды, тем самым нарушая равновесие электролитической диссоциации воды и образуя слабые электролиты. Например, в случае гидролиза ацетата аммония в гидролитическое взаимодействие с водой вступают как катион NH_4^+ , так и анион CH_3COO^- . Реакция среды в результате гидролиза определяется относительной силой слабой кислоты и слабого основания и обычно близка к нейтральной:



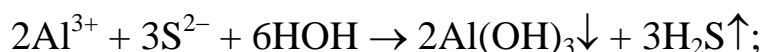
Гидролиз соли, состоящей из многозарядных катиона и аниона, рассмотрим на примере сульфида алюминия Al_2S_3 :

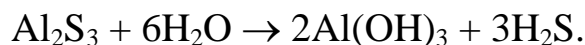


Вначале происходит гидролиз по катиону и аниону по первой ступени:



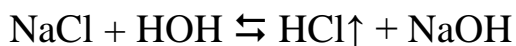
Образующиеся при гидролизе ионы H^+ и OH^- взаимно нейтрализуются с образованием H_2O , что способствует гидролизу по второй и далее по третьей ступени вплоть до осаждения нерастворимого осадка гидроксида алюминия и образования слабой сероводородной кислоты:





В данном случае процесс практически необратим, потому что один продукт гидролиза выпадает в виде осадка, а другой улетучивается в виде газа. Выделить такие соли из водных растворов не представляется возможным. Например, до настоящего времени не удалось получить карбонат олова(II) SnCO_3 .

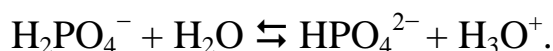
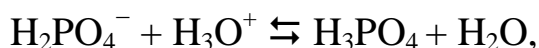
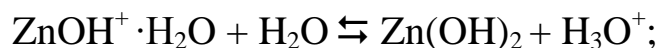
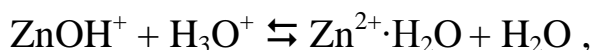
4. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой – NaCl , KNO_3 , CaSO_4 – гидролизу не подвергаются. Например, хлорид натрия NaCl диссоциирует на слабо поляризующие ионы Na^+ и Cl^- , которые при комнатной температуре в гидролитическое взаимодействие с водой не вступают. Однако отметим, что при сильном нагревании водного раствора хлорида натрия pH растет, так как равновесие



в результате улетучивания HCl смещается вправо.

6.5.6. Константа и степень гидролиза солей

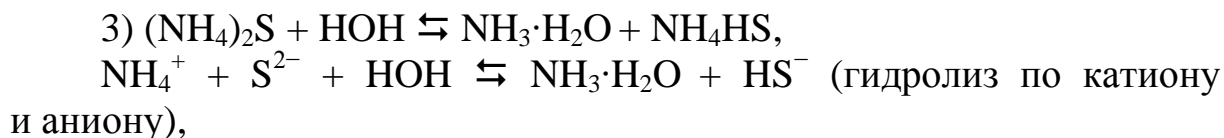
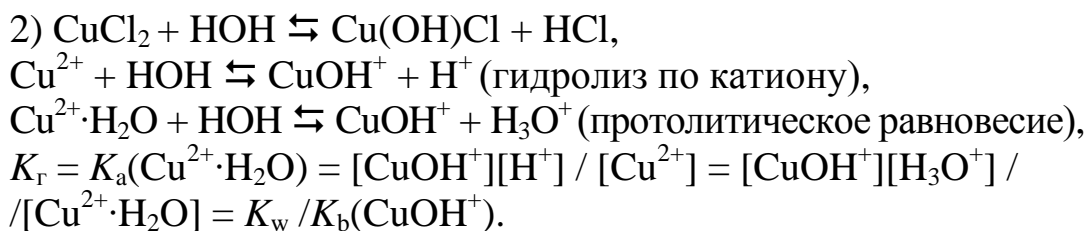
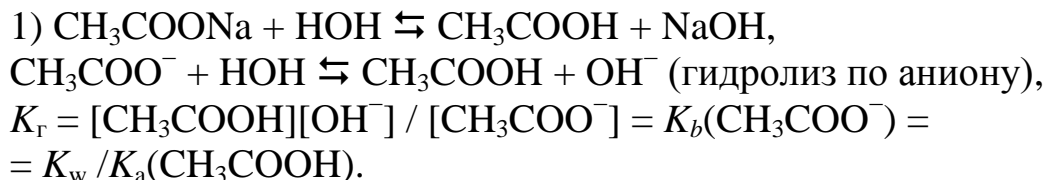
В результате гидролиза обычно изменяется pH среды. Таким образом, равновесие гидролиза относится к кислотно-основному типу и поэтому в протонной теории понятие гидролиза практически не используется. В современной учебной и научной литературе процессы гидролиза часто рассматриваются только в рамках протонной теории Бренстеда – Лоури. В ней гидратированные ионы рассматриваются как аквакислоты, а анионы – основания по отношению к воде. Вода проявляет и кислотные, и основные свойства, т. е. она – *амфолит*. Для каждой сопряженной пары *кислота/основание* в водном растворе выполняется соотношение $K_a \cdot K_b = K_w$. Вместо ступенчатых процессов диссоциации и гидролиза эта теория рассматривает амфотерность гидроксо- и гидроионов, например:



Важная количественная характеристика гидролиза – это константа гидролиза (K_r), соответствующая константе равновесия гидро-

лиза. При записи ее выражения надо исходить из уравнения гидролиза в сокращенной ионной форме. В разбавленных растворах равновесная концентрация воды примерно постоянна, поэтому она не включается в выражение для K_r .

Рассмотрим примеры реакций гидролиза в рамках протонной теории.



$$K_r = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HS}^-] / [\text{NH}_4^+][\text{S}^{2-}] = K_w / \{K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot K_a(\text{HS}^-)\}.$$

Последнее соотношение рекомендуется вывести самостоятельно. Для этого числитель и знаменатель левой части уравнения для K_r надо умножить одновременно на $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{OH}^-]$. А затем сгруппировать соответствующие сомножители (равновесные концентрации) в константы $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ и $K_a(\text{HS}^-)$.

Количественной характеристикой гидролиза, кроме K_r , также служит *степень гидролиза* α_r , которая равна отношению числа прогидролизовавшихся частиц электролита $n_{\text{гид}}$ к их общему числу $n_{\text{общ}}$

$$\alpha_r = n_{\text{гид}} / n_{\text{общ}} = C_{\text{гид}} / C_{\text{общ}}. \quad (6.21)$$

Для равновесий гидролиза легко получить уравнение подобное закону разбавления Оствальда, которое при $\alpha_r \ll 1$ имеет вид

$$K_r = C \cdot \alpha_r^2, \text{ откуда } \alpha_r = (K_r / C)^{1/2}. \quad (6.22)$$

Таким образом, степень гидролиза увеличивается при разбавлении раствора.

В протонной теории вместо степени диссоциации и степени гидролиза используют единую характеристику – степень протолиза ки-

слоты или основания, связанную соответственно с K_a и K_b . Значит, протолитическая теория позволяет с единых позиций описывать такие процессы, как диссоциация в различных растворителях, автоионизация и гидролиз.

Решите следующие задачи.

Задача 9. Вычислите и сравните константы гидролиза солей NH_4Cl , Na_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Задача 10. Рассчитайте степень гидролиза и pH 0,1М водного раствора хлорида железа(III).

Ответ: $\alpha_r = 0,23$, pH = 1,64.

6.5.7. Произведение растворимости

Применим закон действующих масс к равновесной системе, состоящей из кристаллов малорастворимого вещества, например CaF_2 , и ионов Ca^{2+} и F^- в насыщенном водном растворе. При равновесии в насыщенный раствор CaF_2 в единицу времени переходит столько ионов, сколько их вновь возвращается в осадок. Предполагается, что весь растворенный электролит в растворе находится в виде ионов. Это равновесие характеризуется константой равновесия, которую называют *константой растворимости* и обозначают K_s , или в отечественной научной литературе чаще *произведением растворимости* и обозначают ПР (произносится «пэ эр»):



Таким образом, *при данной температуре в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов есть величина постоянная.*

Растворимость (s) CaF_2 равна $[\text{Ca}^{2+}]$ или $\frac{1}{2}[\text{F}^-]$. Тогда

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [s] \cdot [2s]^2 = 4s^3 \text{ и } s = (\text{ПР} / 4)^{1/3}.$$

Следует иметь в виду, что такой расчет может давать приближенное или даже ошибочное (по сравнению с экспериментальными данными) значение растворимости, так как не учитывает возможное участие ионов электролита в дополнительных (побочных) реакциях в растворе, например комплексообразовании и гидролизе. Необходимо также оценивать влияние на растворимость ионной силы раствора. Более строгой константой гетерогенного равновесия данного типа является термодинамическая константа растворимости (K_s^0). Для CaF_2

$$K_s^0 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{F}^-}^2 = \text{ПР} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{F}^-}^2.$$

В разбавленном растворе $\gamma_i < 1$, поэтому $\text{ПР} > K_s^0$. Это означает, что при введении электролита в насыщенный раствор посторонних ионов растворимость вещества увеличивается (*солевой эффект, всаливание*).

Величина ПР позволяет предсказывать, при каких концентрациях реагентов будет или нет образовываться осадок. Так, осадок CaF_2 кристаллизуется, если $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 > \text{ПР}(\text{CaF}_2)$. При меньшем значении произведения равновесных концентраций $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$ осадок не образуется или растворяется.

Условие образования осадка: малорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение равновесных концентраций его ионов в растворе в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов становится больше величины ПР электролита. Так, осаждение в случае PbI_2 происходит, когда $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 > \text{ПР}(\text{PbI}_2)$, чего можно достигнуть путём прибавления избытка электролита, содержащего ионы Pb^{2+} и/или I^- , а также при уменьшении температуры.

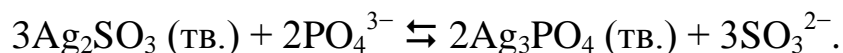
Растворение осадка будет происходить тогда, когда произведение концентраций ионов станет меньше величины ПР электролита, т. е. в случае PbI_2 , когда $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 < \text{ПР}(\text{PbI}_2)$. Последнего можно добиться, связывая один из ионов Pb^{2+} или I^- в малодиссоциированное соединение, прочный комплекс, в менее растворимое соединение, чем PbI_2 (например, AgI) или в результате окислительно-восстановительной реакции.

Знание величин произведения растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков, что особенно важно в аналитической химии и химической технологии. Некоторые из них приведены в прил. 5.

Рассмотрим решение одной задачи.

Задача 11. Будет ли происходить переосаждение сульфита серебра в ортофосфат?

Решение. Запишем соответствующее равновесие:



Его концентрационная константа имеет вид:

$$K_c = [\text{SO}_3^{2-}]^3 / [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Выражаем $[\text{SO}_3^{2-}]$ и $[\text{PO}_4^{3-}]$ из произведений растворимости солей

$$ПР_1 = [Ag^+]^2 \cdot [SO_3^{2-}],$$

$$ПР_2 = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}],$$

и после подстановки полученных выражений в уравнение для концентрационной константы равновесия K_c получаем:

$$K_c = ПР_1^3 / ПР_2^2 \approx (10^{-14})^3 / (10^{-18})^2 = 10^{-6} \ll 1$$

Так как $K_c \ll 1$, то легче получить сульфит серебра(I) из фосфата серебра(I).

Решите следующие задачи.

Задача 12. Выпадет ли осадок при сливании равных объемов миллимолярных растворов нитрата серебра(I) и хлорида натрия?

Ответ: осадок образуется.

Задача 13. В каком минимальном объеме воды можно растворить 0,1 г карбоната кальция? $ПР(CaCO_3) = 4 \cdot 10^{-9}$.

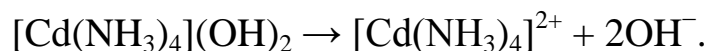
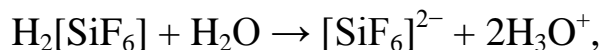
Ответ: в 15,8 л.

6.5.8. Координационные соединения

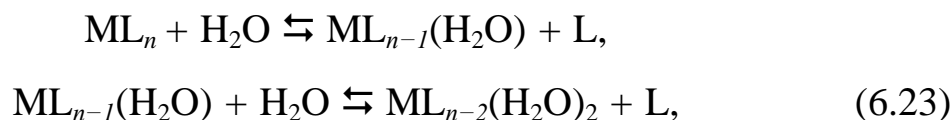
Соединения, включающие комплексный катион или анион, ведут себя в растворе так, как сильные электролиты. При этом происходит практически необратимая первичная диссоциация на комплексные ионы и противоионы, составляющие внешнюю сферу, например:



Если в составе внешней сферы есть катионы водорода или гидроксид-ионы, среда в растворе становится кислотной или щелочной:



Внутренняя сфера комплекса в водном растворе обратимо подвергается акватации (вторичная диссоциация). При этом лиганды замещаются на другие лиганды – молекулы воды. В общем случае акватацию комплексной частицы ML_n (М – центральный атом, L – монодентатный лиганд) можно представить последовательностью реакций (заряды М и L для простоты опущены):



.....,



В зависимости от природы М и L акватация будет протекать только по первой ступени или сразу по нескольким ступеням. Равновесная концентрация воды здесь – величина постоянная, поэтому при рассмотрении равновесий в водных растворах комплексов молекулы воды при записи часто опускают.

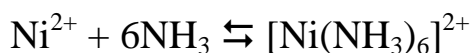
Важное понятие – *устойчивость комплексов*, которая включает в себя два абсолютно не связанных друг с другом явления.

Во-первых, выделяют *термодинамическую устойчивость комплексов*, которая связана с энергией связи металл–лиганд, константами устойчивости комплексов, окислительно-восстановительными потенциалами.

Во-вторых, рассматривают *кинетическую устойчивость комплексов*, т. е. скорость обмена лигандами и механизмы реакций обмена лигандов. В этом случае правильней говорить о *лабильности* и *инертности* комплексов.

Количественной характеристикой термодинамической устойчивости комплексов являются константы устойчивости. В химии комплексных соединений принято (в отличие от кислот и оснований) устойчивость комплексов характеризовать константами равновесий образования комплексов, а не их константами диссоциации. Несмотря на то, что молекулы воды есть полноправные лиганды, их обычно опускают при записи уравнений реакций и выражений для констант устойчивости. Для комплексной частицы ML_n различают общую константу устойчивости (β_n) и ступенчатую константу устойчивости (K_n), где n – число лигандов рассматриваемого типа. Часто используют и другие их названия: β_n – общая константа образования комплекса, K_n – ступенчатая константа образования комплекса. Как и любые константы равновесия в растворе, константы устойчивости зависят от температуры и ионной силы раствора. Поэтому в международной базе данных STABILITY CONSTANTS для каждой константы устойчивости указаны метод и условия ее определения, т. е. температура, ионная сила и ионный состав. В учебной литературе обычно приведены значения констант устойчивости при 298,15 К (25 °С) и нулевой ионной силе (прил. 6).

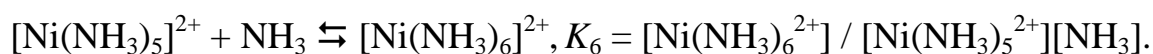
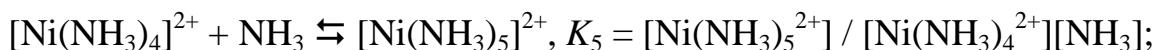
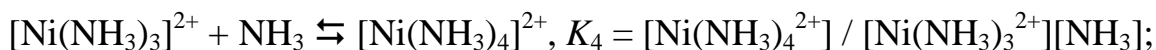
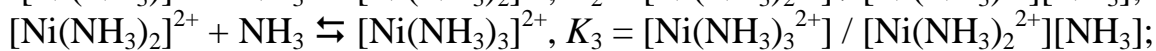
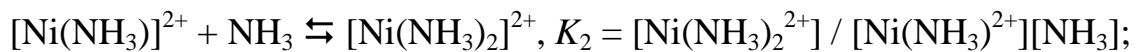
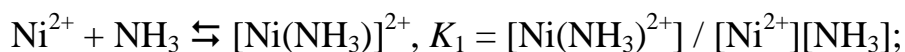
Для равновесия образования иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в водном растворе



общая константа устойчивости будет (обычно в выражениях для равновесных концентраций квадратные скобки при написании формул комплексных частиц опускаются)

$$\beta_6 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] / [\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6 = 1,02 \cdot 10^8, \lg \beta_6 = 8,01.$$

Поскольку образование комплексов в растворе происходит ступенчато, каждой ступени отвечает определенная ступенчатая константа устойчивости. Например, для ступенчатого образования комплексов Ni(II) с аммиаком можно записать:



Ступенчатые константы устойчивости комплексов характеризуют способность центрального иона (комплексообразователя) к последовательному присоединению лигандов. Правильнее сказать, что они характеризуют способность рассматриваемого лиганда к ступенчатому замещению других лигандов, например молекул воды, поскольку комплексообразование чаще всего сводится к замещению одного лиганда другим, а не к простому присоединению лиганда. Обычно с увеличением числа лигандов во внутренней сфере комплексообразователя эта способность уменьшается, т. е. $K_1 > K_2 > K_3$ и т. п. Например, для комплексных катионов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ ($i = 1 - 6$): $\lg K_1 = 2,67$, $\lg K_2 = 2,12$, $\lg K_3 = 1,61$, $\lg K_4 = 1,07$, $\lg K_5 = 0,63$, $\lg K_6 = -0,09$.

Общая константа устойчивости комплекса равна произведению ступенчатых констант устойчивости, например для $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

$$\beta_6 = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] / [\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6.$$

Константы нестойкости (K_H) характеризуют обратные процессы (диссоциацию комплексов) и связаны с константами устойчивости

($K_{уст}$) соотношением $K_H = 1 / K_{уст}$. Обычно используют значения общих констант нестойкости:

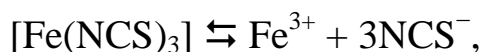


Комплексы и соли по-разному ведут себя в водных растворах: соли диссоциируют необратимо на катионы и анионы, а в комплексах происходит обратимое замещение лигандов на молекулы воды с установлением химического равновесия, количественно характеризуемого соответствующими константами устойчивости. Так, $FeCl_3$ относится к солям



поскольку в разбавленных водных растворах диссоциация практически необратима.

Однако $[Fe(NCS)_3]$ – комплексное соединение:



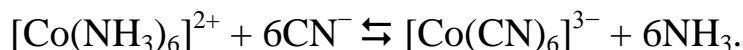
так как для него $\beta_3 \approx 10^5$.

Использование констант устойчивости позволяет судить о направлении реакций в растворах, когда в системе одновременно существует несколько равновесий.

Рассмотрим решение одной задачи.

Задача 14. Можно ли превратить катион гексаамминкобальта(III) в анион гексацианокобальта(III) ?

Решение. Рассмотрим равновесие



Концентрационная константа этого равновесия

$$K_c = [Co(CN)_6^{3-}][NH_3]^6 / [Co(NH_3)_6^{2+}][CN^-]^6.$$

Если использовать выражения для констант устойчивости комплексов

$$\beta_{6(1)} = [Co(NH_3)_6^{2+}] / [Co^{2+}][NH_3]^6 \approx 10^{35},$$

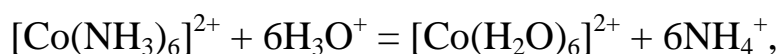
$$\beta_{6(2)} = [Co(CN)_6^{3-}] / [Co^{2+}][CN^-]^6 \approx 10^{64},$$

то можно получить значение

$$K_c = \beta_{6(2)} / \beta_{6(1)} \approx 10^{64} / 10^{35} = 10^{29} \gg 1.$$

Таким образом, константа этого равновесия много больше единицы, следовательно, равновесие смещено вправо, и цианокомплекс при достаточной концентрации цианид-ионов образуется практически со 100 %-м выходом.

Скорость обмена лигандами является кинетической характеристикой и никак не связана с термодинамической устойчивостью комплексов, которая характеризуется их константами устойчивости. Например, катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ может не вступать в реакцию акваатации в кислом растворе



в течение нескольких дней, хотя константа этого равновесия равна 10^{25} .

Наглядное представление о различной скорости обмена лигандами дает время жизни комплексного иона – величина, обратно пропорциональная константе скорости реакции замещения одного лиганда на другой. На основании экспериментов по изучению обмена координированных молекул воды и молекул воды в растворе, содержащей меченые атомы ^{18}O , установлены следующие закономерности в лабильности гексааквакомплексов:

- комплексы s -элементов, за исключением ионов Mg^{2+} и Be^{2+} , чрезвычайно лабильны, причем лабильность увеличивается с ростом радиуса иона;
- среди умеренно лабильных комплексов $3d$ -элементов наиболее лабильны Cu^{2+} и Cr^{2+} ;
- комплексы трехзарядных ионов $3d$ -элементов более инертны, чем комплексы двухзарядных ионов $3d$ -элементов. Среди переходных металлов выделяются лабильные комплексы лантаноидов (лантанидов) и очень инертные комплексы Cr^{3+} и Co^{3+} ;
- комплексы $4d$ - и $5d$ -элементов, как правило, довольно инертны, что объясняется большой прочностью связи металл–лиганд.

Решите задачи.

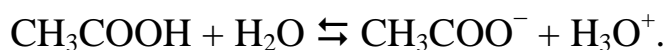
Задача 15. Напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{SCN})_6]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Задача 16. Напишите выражения для ступенчатых и общих констант устойчивости комплексов $[\text{Co}(\text{CN})_i]^{3-i}$ ($i = 1-6$).

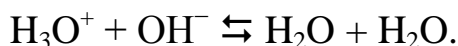
6.5.9. Смещение ионных равновесий

Согласно принципу Ле Шателье, внешнее воздействие на систему, в которой установилось химическое равновесие, вызывает его смещение в направлении реакции, уменьшающей это воздействие. Наиболее сильное влияние на равновесия в растворах оказывает изменение концентрации реагентов.

Пример 1



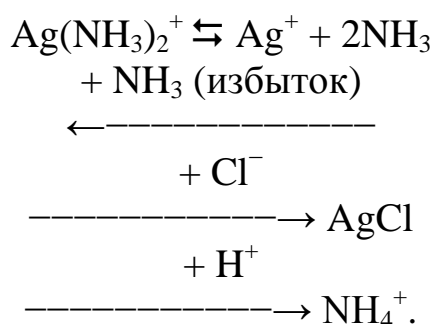
Если разбавить раствор уксусной кислоты водой, то концентрации CH_3COOH , CH_3COO^- и H_3O^+ уменьшатся и увеличится концентрация воды H_2O , т. е. в большей степени уменьшится концентрация продуктов прямой реакции. В результате равновесие сместится вправо. К более сильному смещению этого равновесия в том же направлении приводит добавление сильного основания (ионов OH^-), связывающего ионы оксония с образованием воды:



Наоборот, увеличение концентрации ионов CH_3COO^- и H_3O^+ (например, при добавлении CH_3COONa или HCl) сместит равновесие влево – в этом проявляется так называемый *эффект одноименных ионов*.

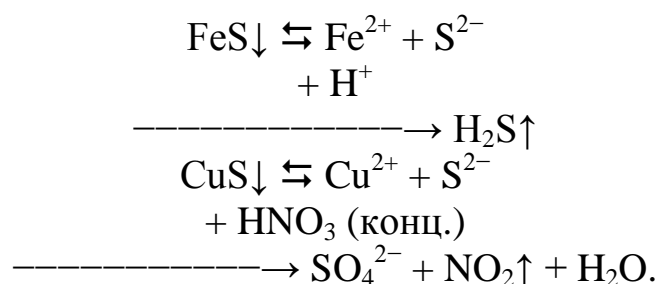
Пример 2

На схеме показаны варианты смещения равновесия диссоциации комплексного катиона диамминсеребра(I).

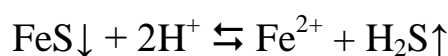


Добавление избытка аммиака смещает равновесие в направлении накопления $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Наоборот, связывание комплексообразователя Ag^+ в малорастворимое соединение и уменьшение концентрации лиганда NH_3 за счет протонирования смещает равновесие в сторону разрушения комплекса.

Пример 3

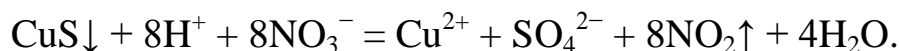


Малорастворимый в воде сульфид железа(II) растворяется в соляной кислоте за счет связывания сульфид ионов в сероводород, что смещает гетерогенное равновесие



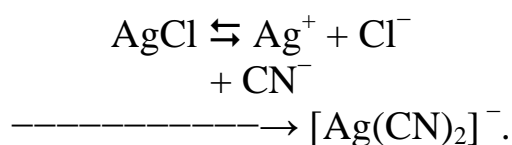
в сторону растворения осадка, как это показано на схеме.

Сульфид меди(II) значительно менее растворим, концентрация ионов S^{2-} в его насыщенном растворе настолько низка, что заметного образования H_2S и смещения равновесия в сторону растворения осадка CuS не происходит даже при очень высокой концентрации ионов водорода. Такой осадок можно растворить с помощью окислительно-восстановительной реакции:



Эта реакция практически необратима.

К заметному увеличению растворимости осадков приводит также участие составляющих их ионов в комплексообразовании, например:



Соответствующее уравнение имеет такой вид:



7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОСТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

7.1. Гальванический элемент

Хотя при записи полуреакций окисления и восстановления и ионных уравнений окислительно-восстановительных реакций (ОВР) по традиции пользуются знаком « \rightleftharpoons », а не « \rightleftharpoons », в действительности почти все реакции в той или иной степени химически обратимы. Поэтому к ОВР, как и к реакциям обмена, в полной мере применим закон действующих масс. Сущность протолиза – перераспределение протонов, а сущность ОВР – перераспределение электронов.

Подобно тому, как процесс протолиза возможен только при наличии двух частиц, одна из которых – кислота – передает протон другой частице – основанию, так и ОВР возможна только при наличии двух частиц, одна из которых – восстановитель – отдает один или несколько электронов другой частице – окислителю. Как силу кислот определяют по отношению к стандартному основанию (молекуле воды), так и силу окислителей (их окислительную способность) определяют в стандартных условиях по отношению к стандартному восстановителю – газообразному водороду, и этих данных обычно достаточно для характеристики любой ОВР.

Выбор стандартного восстановителя в случае ОВР в десятки и сотни раз сокращает объем необходимых измерений, так же как и объем справочных таблиц. Например, если у нас известны стандартные окислительно-восстановительные или стандартные электродные потенциалы 100 окислителей и 100 восстановителей (один из них – газообразный водород), то между ними возможно $100 \cdot 100 = 10\,000$ ОВР, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия. Все эти 10 000 констант равновесия можно вычислить, непосредственно измерив лишь 200 значений стандартных электродных потенциалов относительно стандартного водородного электрода.

В отличие от реакций протолиза в ОВР могут участвовать и другие частицы без изменения степени окисления составляющих их атомов (молекулы воды, ионы H_3O^+ , OH^- и т. д.). Другое отличие ОВР от реакций протолиза состоит в том, что здесь возможно пространственное разделение процессов отдачи электронов частицами-восстановителями и процессов приобретения электронов частицами-окислителями. Для этого реакцию нужно проводить в изобретенном почти за 200 лет до открытия электрона специальном устройстве – гальваническом элементе, способном превращать энергию ОВР в электрический ток. Ныне мы широко пользуемся такими устройствами, получившими название химических источников тока (ХИТ), или электрических батарей.

Предсказание направления и глубины протекания химической реакции – одна из важнейших задач химии. Для закрытых систем при изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) она решается путем нахождения свободной энергии Гиббса ΔG . Последняя характеризует способность системы к совершению полезной химической работы ($A_{\text{хим}}$), т. е. к самопроизвольному протеканию химической реакции, определить которую экспериментально обычно не удается.

В случае окислительно-восстановительных реакций (ОВР) процессы окисления и восстановления можно пространственно разделить. Поэтому появляется возможность экспериментального определения ($A_{\text{хим}}$), так как $\Delta G_{\text{р,т}}$ равно значению максимальной полезной электрохимической работы $A_{\text{э/х}}$, т. е. $-\Delta G_{\text{р,т}} = A_{\text{э/х}}$ (см. п. 3.2).

Проводники, например металлы, опущенные в растворы или расплавы электролитов, называются *электродами*.

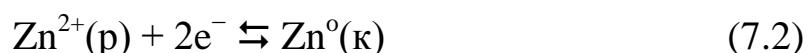
Электрод, на котором протекает реакция восстановления, называется *анодом*. Электрод, на котором протекает реакция окисления, называется *катодом*.

Если поместить медную пластину в воду или раствор ее соли, то из слоя металла, находящегося на границе с водой, положительно заряженные ионы Cu^{2+} начнут переходить в воду. При этом в кристаллической решетке металла оказывается избыток электронов, а пластина приобретает отрицательный заряд. Между отрицательно заряженной пластиной и перешедшими в раствор ионами $\text{Cu}^{2+}(\text{p})$ возникает электростатическое притяжение, что препятствует дальнейшему переходу ионов меди в раствор. Одновременно с растворением развивается противоположный процесс: ионы меди из раствора, подходя к поверхности пластины, принимают от нее электроны и переходят в нейтральное состояние. В течение некоторого времени устанавливается равновесие:



В результате этого возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным значением электродного потенциала $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, который нельзя ни измерить, ни рассчитать.

Переходу ионов в раствор благоприятствуют их гидратация и возрастание энтропии системы, а препятствуют энергозатратные процессы ионизации и разрушения кристаллической решетки. Равновесие (7.1) для химически малоактивной меди в небольшой степени смещено влево. Если поместить пластину более активного металла, например цинка, в раствор его соли, то равновесие



в большей степени смещено влево по сравнению с медью, поэтому отрицательный заряд цинковой пластины будет выше последней. Образовавшемуся двойному электрическому слою соответствует свое значение электродного потенциала $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$. Чем активнее металл, тем меньше этот потенциал.

На рис. 18 приведена схема устройства гальванического элемента Даниэля. Обычно при изображении гальванического элемента приводятся знаки зарядов потенциалов электродов относительно стандартного водородного электрода.

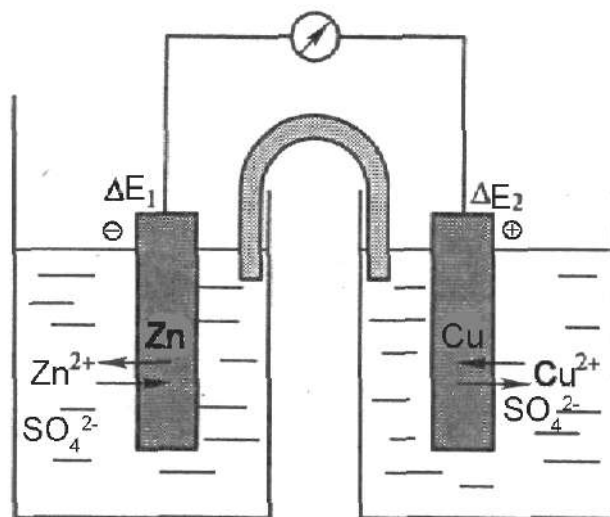


Рис. 18. Схема гальванического элемента Даниэля

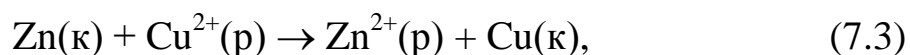
Если ОВР в электрохимической цепи протекает самопроизвольно, то такая цепь называется *гальваническим элементом*. Для того чтобы в электрохимической цепи протекала ОВР, необходимо обес-

печить: 1) соединение электродов проводником; 2) контакт между растворами посредством солевого мостика, который заполняется раствором электролита (часто KCl). Назначение солевого мостика состоит в замыкании электрохимической цепи. Электроны перемещаются от отрицательно заряженного электрода (Zn-анода) с меньшим значением потенциала к положительно заряженному (относительно стандартного водородного электрода) электроду (Cu-катоде) с большим потенциалом. При представлении электрохимической цепи анод всегда записывают слева. Например, сокращенная форма записи элемента Даниэля выглядит так:



Знак «|» соответствует обозначению границы раздела фаз, а «||» – контакта растворов ZnSO_4 и CuSO_4 с раствором KCl солевого мостика.

Электродвижущая сила реакции (ЭДС), протекающей в этом случае:



практически равна разности электродных потенциалов (E_r) и ее можно измерить с помощью вольтметра. Справедливо соотношение

$$\text{ЭДС} = E_r = E_k - E_a, \quad (7.4)$$

где E_k и E_a – соответствующие электродные потенциалы катода и анода, выраженные в вольтах (В). Для элемента Даниэля оно имеет такой вид:

$$E_r = E_k - E_a = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

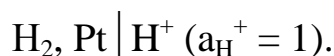
Для определения направления и полноты протекания ОВР можно теоретически рассчитывать величину E_r .

7.2. Стандартные электродные потенциалы

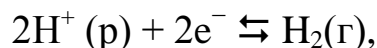
Поскольку абсолютное значение электродного потенциала нельзя экспериментально измерить или теоретически вычислить, то был выбран стандартный электрод сравнения, относительно которого можно измерять потенциалы всех электродов – *стандартный водородный электрод* (СВЭ). Он представляет собой платиновую фольгу, покрытую платиновой чернью и частично погруженную в раствор кислоты с $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л. Через электролитическую ячейку пропускает-

ся поток газообразного водорода при $P = 101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}$ и температуре $298,15 \text{ К}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

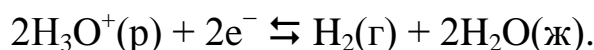
Сокращенная запись устройства СВЭ:



В этом *полуэлементе* устанавливается электродное равновесие:

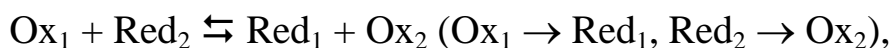


или правильнее

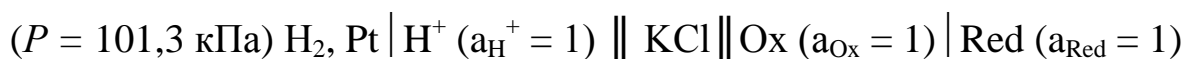


При любой температуре принимается, что электродный потенциал СВЭ равен нулю, т. е. $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$.

В ОВР всегда участвуют две сопряженные пары, каждая из которых включает окислитель (Ох) и восстановитель (Red):



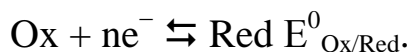
Стандартным электродным потенциалом ($E_{\text{Ox/Red}}^0$) называют ЭДС цепи, состоящей из СВЭ и исследуемого электрода, при $T = 298 \text{ К}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$ (1 атм) и условии, что активности всех ионов равны единице. Его определяют путем измерения ЭДС гальванического элемента:



На практике вместо активностей обычно используют молярные концентрации. Так, для редокс-пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ при $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{r}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0.$$

Общая форма записи стандартного электродного потенциала:



Запомним, что:

- величина $E_{\text{Ox/Red}}^0$ относится к процессу восстановления, т. е., например, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ соответствует реакции $\text{Cu}^{2+}(\text{p}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^0(\text{к})$;
- значения $E_{\text{Ox/Red}}^0$ приводятся в расчете на один моль электронов;
- электродный потенциал зависит от температуры и активности (концентрации) реагентов.

Значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов дано в прил. 7. Если расположить металлы в порядке увеличения значения $E_{M^{z+}/M}^0$, то получится *ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений)*. Этот ряд включает и водород:

Li Ca Na Mg Al Fe Pb **H** Cu Ag Au Pt

$E_{M^{z+}/M}^0 < 0$ $E_{2H^+/H_2}^0 = 0$ $E_{M^{z+}/M}^0 > 0$

Чем более отрицателен $E_{M^{z+}/M}^0$, тем сильнее восстановительные свойства металла. Все металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода ($E_{M^{z+}/M}^0 < 0$ В), растворяются в кислотах с $a_{H^+} = 1$. Если $E_{M^{z+}/M}^0 > 0$ В, то металлы не вытесняют H_2 из кислого раствора с $a_{H^+} = 1$. Отмеченное выше справедливо, если взаимодействие не сопровождается различными осложнениями, например, образованием малорастворимого осадка ($PbSO_4$) или химически устойчивой пленки оксида.

7.3. Направление окислительно-восстановительных реакций

При стандартных условиях разность потенциалов E_r для ОВР в элементе Даниэля (см. рис. 18), согласно уравнению (7.4) равна:

$$E_r = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В},$$

где $E_r = 1,1$ В – максимальная работа по перемещению отрицательного заряда от Zn-анода к Cu-катоде.

При взаимодействии 1 моль Zn и 1 моль $CuSO_4$ (ОВР в элементе Даниэля) переносится 2 моль электронов, система совершает электрохимическую работу $A_{э/х} = n \cdot e \cdot N_A \cdot E = Q \cdot E$ (где $Q = n \cdot e \cdot N_A$ – общий заряд n моль электронов, прошедших от анода к катоду, e – заряд электрона, N_A – число Авогадро):

$$A_{э/х} = n \cdot F \cdot E_r, \quad (7.5)$$

F – число Фарадея – фундаментальная константа

$$F = e \cdot N_A = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 96\,500 \text{ Кл/моль}.$$

В нашем примере $A_{э/х} = 2 \cdot 96\,500 \cdot 1,1 \approx 212\,300 \text{ Дж} = 212,3 \text{ кДж}$.

Энергия Гиббса по определению равна максимальной полезной работе, которую может совершить система при $T, P = \text{const}$. Для обратимых ОВР при отсутствии других видов работ (кроме работы расширения $P\Delta V$)

$$\Delta G = -A_{\text{э/х}}. \quad (7.6)$$

Знак «–» перед $A_{\text{э/х}}$ означает, что система совершает работу над окружающей средой.

Для обратимых процессов в результате объединения соотношений (7.5) и (7.6) получается

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_r. \quad (7.7)$$

Из уравнения (7.7) следует, что величина E_r характеризует глубину и направление ОВР аналогично ΔG :

1) $E_r > 0$, $\Delta G < 0$. Самопроизвольный процесс может протекать в прямом направлении (слева направо);

2) $E_r < 0$, $\Delta G > 0$. Самопроизвольно может идти только обратная реакция (справа налево);

3) $E_r = 0$, $\Delta G = 0$. Редокс-система находится в состоянии химического равновесия.

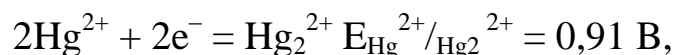
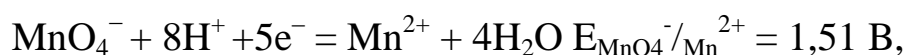
С помощью таблицы стандартных электродных потенциалов (прил. 7) можно установить направление ОВР в стандартных условиях. Для этого записывают уравнения процесса для каждого электрода в направлении восстановления и указывают значения $E^0_{\text{Оx/Red}}$. Реакция пойдет в том направлении, в котором окислителем будет окисленная форма редокс-пары с более положительным значением $E^0_{\text{Оx/Red}}$, а восстановителем – восстановленная форма другой редокс-пары с меньшей величиной $E^0_{\text{Оx/Red}}$.

Рассмотрим один пример по установлению направления реакции.

Пример 1. В каком направлении самопроизвольно будет протекать ОВР, представленная уравнением



Решение. Запишем в ионно-молекулярной форме полуреакции окисления и восстановления:



$$E_r = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = 1,51 - 0,91 = 0,68 > 0, E_r > 0, \Delta G < 0.$$

Реакция будет самопроизвольно протекать в прямом направлении.

Как уже отмечалось выше, электродный потенциал ($E_{\text{Оx/Red}}$) зависит от концентрации (если точнее, то активности) окисленной

и восстановленной форм реагентов и температуры. Электродные потенциалы в любых условиях – стандартных и нестандартных – определяются уравнением Нернста:

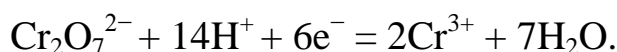
$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + RT/(nF) \ln(\text{ПС}_{\text{Ox}}^i / \text{ПС}_{\text{Red}}^j), \quad (7.8)$$

где $E^0_{\text{Ox/Red}}$ – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; n – число электронов в элементарном процессе; ПС_{Ox} и ПС_{Red} – соответствующие произведения молярных концентраций окисленной и восстановленной форм; i и j – соответствующие стехиометрические коэффициенты реагентов в уравнении полуреакции. Для температуры 298 К (25 °С) и после перехода от натуральных логарифмов к десятичным

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,0592/n \lg(\text{ПС}_{\text{Ox}}^i / \text{ПС}_{\text{Red}}^j). \quad (7.9)$$

Отметим, если в электродной полуреакции участвуют частицы среды (H_2O , ионы H^+ , OH^- и/или другие ионы или молекулы), то в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурируют взятые в соответствующей степени концентрации и этих частиц (кроме воды).

Пример 2. Запишите уравнение Нернста для полуреакции:



Решение. Концентрация воды – величина практически постоянная и она не включается в уравнение

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

7.4. Применение стандартных электродных потенциалов

Вычисление ΔG и константы равновесия из $E^0_{\text{Ox/Red}}$

При стандартных условиях активности всех веществ равны единице, тогда $E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}}$, $\Delta G = \Delta G^0$. С другой стороны,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (7.10)$$

где K – константа равновесия. Для химической реакции при стандартных условиях уравнение (7.7) приобретает такой вид:

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E_r^0. \quad (7.11)$$

Из соотношений (7.10) и (7.11) следует:

$$E^0 = (RT / nF) \cdot \ln K. \quad (7.12)$$

После подстановки $R = 8,314 \text{ Дж/(Кл} \cdot \text{моль)}$, $T = 298,15 \text{ К}$, $F = 96\,500 \text{ Кл/моль}$ $\ln K = 2,303 \cdot \lg K$, получается:

$$E^0 = 0,0592 \cdot \lg K / n, \quad (7.13)$$

где $0,0592 = 2,303 \cdot RT/F$. Соотношение (7.13) позволяет определить направление и глубину протекания ОВР при стандартных условиях.

Пример 3. Определите при 298 К направление процесса и константу равновесия:



Решение.

$$E_r^0 = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,363 \text{ В}, n = 2,$$

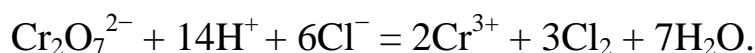
тогда:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -n \cdot F \cdot E_r^0 = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,363 = -70060 \text{ Дж/моль} = \\ &= -70,06 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

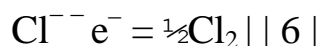
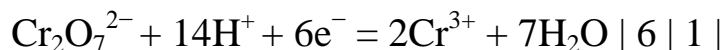
$$\lg K = nE_r^0 / 0,0592 = 2 \cdot 0,363 / 0,0592 = 12,3 \text{ К} = 10^{12,3}.$$

Равновесие сильно смещено вправо.

Пример 4. Определите при 298 К величину ΔG^0 , направление реакции и константу равновесия:



Решение. Запишем полуреакции окисления и восстановления



$$n = 6, E_r^0 = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,33 - 1,35 = -0,02 \text{ В}.$$

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -n \cdot F \cdot E_r^0 = -6 \cdot 96\,500 \cdot (-0,02) = 1158 \text{ Дж/моль} = \\ &= 11,58 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

$$\lg K = nE_r^0 / 0,0592 = 6 \cdot (-0,02) / 0,0592 = -2,027, \text{ К} = 9,4 \cdot 10^{-3}.$$

Константа равновесия K гораздо меньше единицы, т. е. реагенты преобладают. Однако эту реакцию можно использовать для получения хлора при нестандартных условиях. Например, при $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 1\text{M}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,1\text{M}$ из выражения для K следует, что равновесная концентрация хлора составляет $\approx 1\text{M}$, что существенно превышает растворимость хлора в воде ($\approx 0,1\text{M}$) и приводит к выделению газообразного хлора. Такого же результата можно добиться, увеличивая концентрацию HCl .

Таким образом, можно изменять направление реакции путем варьирования соотношения концентраций веществ.

Вычисление $E^0_{\text{Ox/Red}}$ исходя из диаграммы Латимера

Если имеется набор полуреакций с известными значениями $E^0_{\text{Ox/Red}}$, то можно рассчитать стандартный электродный потенциал любой другой полуреакции, которую можно получить в результате *линейной комбинации* имеющихся. При этом поступают так же, как и при использовании закона Гесса в термодинамических вычислениях. Например:

$$\begin{aligned} \text{A} + n_1\text{e}^- &= \text{B} \quad E^0_{\text{A/B}} \quad \Delta G^0_1 = -n_1 \cdot F \cdot E^0_{\text{A/B}} \\ + \text{B} + n_2\text{e}^- &= \text{C} \quad E^0_{\text{B/C}} \quad \Delta G^0_2 = -n_2 \cdot F \cdot E^0_{\text{B/C}} \\ \text{A} + (n_1 + n_2)\text{e}^- &= \text{C} \quad E^0_{\text{A/C}} \quad \Delta G^0_3 = -(n_1 + n_2) \cdot F \cdot E^0_{\text{A/C}} \\ \Delta G^0_3 &= \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2; -(n_1 + n_2) \cdot F \cdot E^0_{\text{A/C}} = -F(n_1 \cdot E^0_{\text{A/B}} + n_2 \cdot E^0_{\text{B/C}}) \\ E^0_{\text{A/C}} &= (n_1 \cdot E^0_{\text{A/B}} + n_2 \cdot E^0_{\text{B/C}}) / (n_1 + n_2). \end{aligned} \quad (7.14)$$

Значения $E^0_{\text{Ox/Red}}$ не зависят от числа электронов и количеств веществ, участвующих в данной реакции, поэтому в термодинамических расчетах необходимо переходить к ΔG или величинам, пропорциональным ΔG . Удобной для вычислений величиной является вольтэквивалент.

Вольтэквивалент (ВЭ) полуреакции – это величина, равная произведению электродного потенциала на число электронов, участвующих в данной полуреакции:

$$n \cdot E^0_{\text{Ox/Red}} - \text{вольтэквивалент}; n \cdot E^0_{\text{Ox/Red}} = -\Delta G / F.$$

Решим задачу с применением вольтэквивалентов.

Пример 5. Дано: $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,04\text{В}$, $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$. Найти: $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$.

Решение.

$$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe} \quad n_1 E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = 3 \cdot (-0,04) = -0,12\text{В}$$

$$\underline{\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}} \quad n_2 E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = 2 \cdot (-0,44) = -0,88\text{В}$$

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,12 - (-0,88) = +0,76\text{В}.$$

Формы представления $E_{\text{Оx/Red}}^0$

Наиболее распространенными формами представления стандартных электродных потенциалов являются таблицы (прил. 7), *ряды Латимера* (прил. 8) и диаграммы окислительно-восстановительных состояний (*диаграммы Фроста*).

В таблицах величины $E_{\text{Оx/Red}}^0$ относятся к $\text{pH} = 0$ (кислая среда) или $\text{pH} = 14$ (щелочная среда). Например:

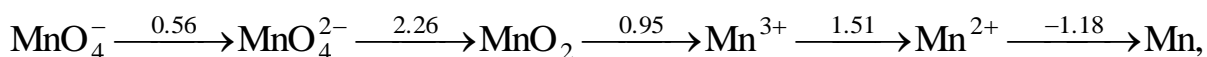
$$\text{для } \text{pH} = 0 \quad \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = 1,69\text{В},$$

$$\text{для } \text{pH} = 14 \quad \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = 0,60\text{В}.$$

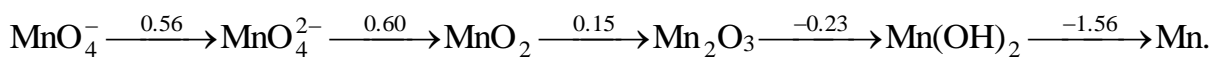
Такая форма представления значений $E_{\text{Оx/Red}}^0$ громоздка и часто не содержит все возможные варианты полуреакций.

Более информативны и компактны *ряды Латимера*, в которых слева направо выписывают формулы реально существующих молекулярных и ионных форм химического элемента в порядке понижения степени окисления (С.О.). Если при одной и той же С.О. элемент существует в виде нескольких форм (молекул, ионов), то из них выбирают ту, концентрация которой преобладает (например, CrO_4^{2-} при $\text{pH} > 7$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при $\text{pH} < 7$). Над стрелками записывают величины $E_{\text{Оx/Red}}$ (обычно $E_{\text{Оx/Red}}^0$), чаще всего активность всех частиц предполагается равной единице, а $\text{pH} = 0$ или 14. Например, для марганца

а) $\text{pH} = 0$



б) $\text{pH} = 14$



Запись $\text{MnO}_4^{2-} \xrightarrow{2.26} \text{MnO}_2$ при $\text{pH} = 0$ означает, что для полуреакции

$$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 \quad E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}^0 = 2,26\text{В}.$$

В диаграмме учтены формы, в которых находится марганец при данном значении pH . С использованием соотношения (7.14) можно вычислить $E_{\text{Оx/Red}}^0$ любой редокс-пары, составленной из химических

форм, представленных в ряду Латимера. Например, при $pH = 14$ можно найти $E^0_{MnO_4^-/MnO_2}$:

$$3E^0_{MnO_4^-/MnO_2} = E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} + 2E^0_{MnO_4^-/MnO_2}$$

$$E^0_{MnO_4^-/MnO_2} = (E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} + 2E^0_{MnO_4^-/MnO_2})/3 =$$

$$= (0,56 + 2 \cdot 0,60) / 3 = 0,59В.$$

В качестве примеров ряды Латимера для некоторых химических элементов приведены в прил. 8.

Диаграммы Фроста являются графическим изображением рядов Латимера. На оси абсцисс откладывают величины степеней окисления (n) химического элемента Э, а на оси ординат – значения вольтэквивалентов соответствующих редокс-пар $\mathcal{E}^{n+}/\mathcal{E}^0$ ($B\mathcal{E} = nE^0_{\mathcal{E}^{n+}/\mathcal{E}^0}$) или $\mathcal{E}^0/\mathcal{E}^{n-}$ ($B\mathcal{E} = -nE^0_{\mathcal{E}^0/\mathcal{E}^{n-}}$). Так как во втором случае степень окисления (С.О.) отрицательная, то и ВЭ имеет отрицательное значение.

Рассмотрим принцип построения диаграммы Фроста (ВЭ–С.О.) на примере марганца.

1. Начало координат соответствует очевидному условию: $nE^0 = 0$ для пары $\mathcal{E}^{n+}/\mathcal{E}^0$ при $n = 0$, т. е. для Mn^0 .

2. Для получения координат других точек степень окисления n окисленной формы \mathcal{E}^{n+} умножают на значение $E^0_{\mathcal{E}^{n+}/\mathcal{E}^0}$. Например, для Mn^{2+} величина ВЭ равна $2(E^0_{Mn^{2+}/Mn^0})$, а для MnO_4^- – $7(E^0_{MnO_4^-/Mn^0})$.

Значения координат точек для построения диаграммы Фроста для марганца при $pH = 0$ сведены в табл. 4.

На рис. 19 приведена диаграмма окислительных состояний марганца при $pH = 0$ и $pH = 14$, построенная на основе результатов табл. 4. Тангенс угла наклона линий равен n для каждой сопряженной редокс-пары $\mathcal{E}^{n+}/\mathcal{E}^0$.

Таблица 4

ВЭ для различных форм марганца

Форма	С.О. (n)	$E^0_{Mn^{n+}/Mn^0}$, В	$nE^0_{Mn^{n+}/Mn^0}$, В
Mn^0	0	0	0
Mn^{2+}	+2	–1,18	–2,36
Mn^{3+}	+3	–0,283	–0,85
MnO_2	+4	0,025	0,10
MnO_4^{2-}	+6	0,77	4,62
MnO_4^-	+7	0,74	5,18

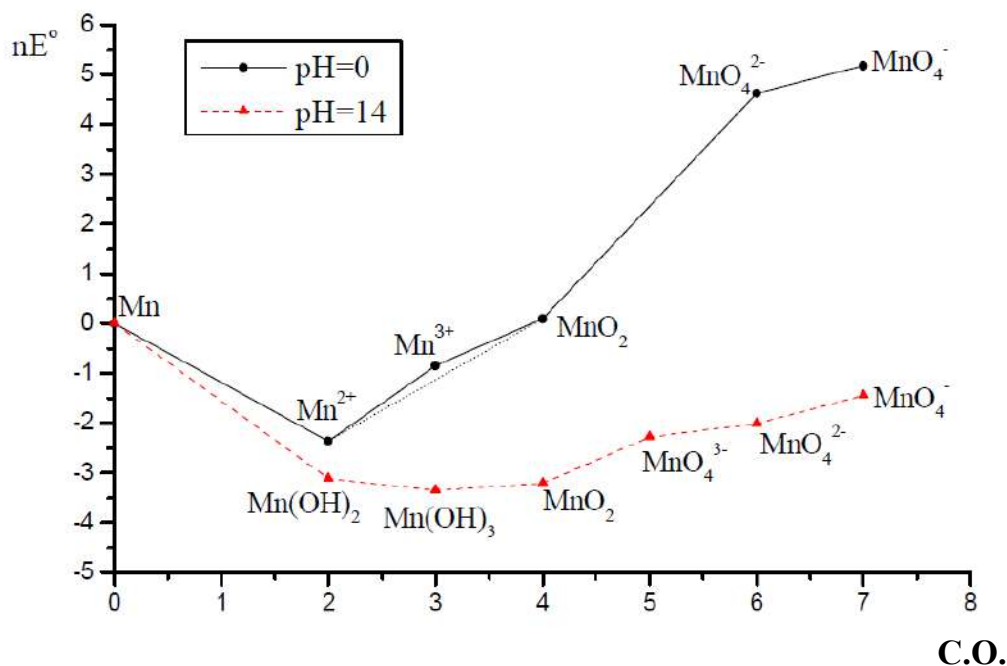


Рис. 19. Диаграмма Фроста для марганца: сплошная линия при $pH = 0$; пунктирная линия при $pH = 14$

С помощью диаграмм Фроста можно получить полезную информацию об окислительно-восстановительных процессах.

1. Определить наиболее устойчивую степень окисления элемента при данном pH (рис. 20, а). Для марганца при $pH = 0$ такой формой является Mn^{2+} , а при $pH = 14$ – $Mn(OH)_3$.

2. Выявить формы, способные к диспропорционированию. Если координата точки для данной степени окисления (C.O.) элемента находится выше прямой линии, соединяющей любые соседние точки (рис. 20, б), то соответствующее соединение (или ион) диспропорционирует.

3. Определить возможность и продукты реакций взаимодействия двух соединений (или ионов) одного элемента в разных степенях окисления (сопропорционирование). При реакции получается вещество, для которого координата точки на диаграмме Фроста находится ниже прямой линии, соединяющей точки с координатами реагирующих веществ (рис. 20, в).

4. Сравнить окислительно-восстановительную способность подобных соединений при анализе свойств в группах Периодической системы элементов.

Решите следующие задачи.

Задача 1. Возможно ли в стандартных условиях получить хлор, окисляя хлороводородную кислоту: а) оксидом марганца(IV); перманганатом калия.

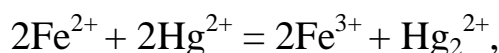


Рис. 20. Схемы диаграмм Фроста, иллюстрирующие наиболее стабильные окислительные формы (а), склонные к реакции диспропорционирования (б), и формы, склонные к реакции сопропорционирования (в)

Задача 2. Можно ли медью восстановить хлорид железа(III) до хлорида железа(II).

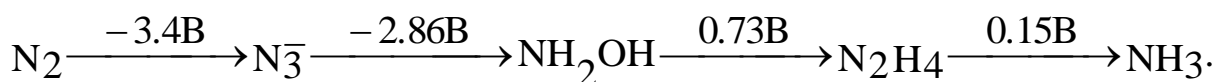
Ответы подтвердите расчетами.

Задача 3. Возможна ли окислительно-восстановительная реакция



если $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$, а $E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = 0,92 \text{ В}$. Рассчитайте ΔG^0 и константу равновесия этой реакции.

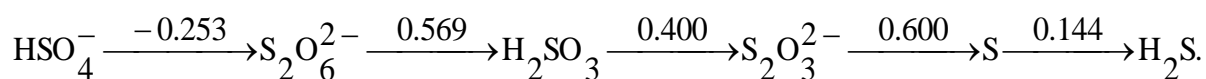
Задача 4. На основании приведенной диаграммы Латимера (pH = 14)



А. Рассчитайте $E^0_{\text{N}_3^-/\text{NH}_3}$.

Б. Укажите частицы, устойчивые к диспропорционированию при pH = 14.

Задача 5. Используя приведенный ниже ряд Латимера для серы (pH = 0), постройте диаграмму Фроста:



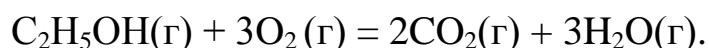
Определите самое устойчивое состояние серы и формы, способные к диспропорционированию и сопропорционированию.

Задача 6. С использованием табличных значений $E^0_{\text{Ox/Red}}$ постройте диаграмму Фроста для йода в щелочной среде.

Задача 7. Постройте диаграмму Фроста для мышьяка при pH = 0. Дано: $E^0_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{As}} = 0,37\text{В}$, $E^0_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{As}_2\text{O}_3} = 0,58\text{В}$, $E^0_{\text{As}/\text{AsH}_3} = -0,61\text{В}$.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Перечислите признаки химического равновесия.
2. Назовите функции состояния и перехода. Чем они отличаются?
3. Сформулируйте первый закон термодинамики. Запишите уравнения, связывающие тепловой эффект реакции Q с ΔU и ΔH . При каких условиях они справедливы?
4. Дайте определение стандартной энтальпии (теплоты) образования вещества. Приведите примеры.
5. Сформулируйте закон Гесса и два следствия из закона Гесса.
6. Найдите знак изменения энтропии (ΔS) в следующих процессах:
 - а) конденсация водяного пара;
 - б) термическое разложение $MgCO_3$;
 - в) синтез аммиака из газообразных азота и водорода.
7. Сформулируйте условия самопроизвольного протекания реакции.
8. С использованием данных прил. 1 рассчитайте ΔH , ΔS и ΔG следующей реакции:



9. Дайте определение скорости гомогенной и гетерогенной реакции.
10. Сформулируйте закон действующих масс в химической кинетике. Какой физический смысл имеет константа скорости реакции?
11. Как зависит скорость реакции от температуры? Дайте определение энергии активации.
12. В чем суть теории переходного состояния или активированного комплекса?
13. Представьте и объясните энергетическую диаграмму хода реакции $A + B = AB$ в случае гомогенного катализа.
14. Объясните, что означают термины: «порядок реакции», «элементарная стадия», «молекулярность элементарной стадии», «механизм реакции».

15. Какова последовательность стадий при протекании цепных реакций? Чем отличаются разветвленные и неразветвленные цепные реакции?

16. Сформулируйте закон действующих масс для химического равновесия.

17. Чем отличаются записи выражения константы устойчивости для гомогенных и гетерогенных равновесий? Приведите примеры.

18. Напишите уравнение, связывающее ΔG^0 и константу равновесия K .

19. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Приведите примеры его использования.

20. Почему при растворении в воде кристаллических солей тепло может выделяться или поглощаться? Какие факторы определяют тепловой эффект растворения солей?

21. Перечислите общие (коллигативные) свойства растворов неэлектролитов.

22. Запишите уравнения законов Рауля и Вант-Гоффа. Объясните их смысл.

23. Объясните, что означают термины: «электролиты», «гидратация», «изотонический коэффициент», «степень диссоциации», «сильные и слабые электролиты», «коэффициент активности».

24. Дайте определение кислот и оснований по ионной теории Аррениуса и протонной теории Брэнстеда–Лоури.

25. Напишите уравнения диссоциации и протолиза в водном растворе:

- а) уксусной кислоты;
- б) сероводородной кислоты;
- в) аммиака.

26. Как влияет присутствие сильной кислоты в водном растворе на диссоциацию слабой кислоты и присутствие сильного основания в водном растворе на диссоциацию слабого основания?

27. Напишите уравнение равновесия автопротолиза воды и выражение для константы равновесия. Как и почему изменяется рН воды при нагревании?

28. Приведите примеры выражений констант кислотности K_a и основности K_b .

29. Сформулируйте два правила Полинга для оценки значений констант кислотности оксокислот $\text{Э}(\text{ОН})_n\text{О}_m$.

30. Объясните на конкретных примерах наличие кислотных свойств у гидратированных катионов металлов (аквакомплексов).

31. Рассмотрите гидролиз Na_2CO_3 , CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{CO})_3$ как реакции протолиза, укажите область pH среды. Какие факторы влияют на степень гидролиза?

32. Дайте определение произведения растворимости. Приведите выражение ПР для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

33. Напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

34. Напишите выражения для ступенчатых и общих констант устойчивости комплексов $[\text{Hg}(\text{Cl})_i]^{2-i}$ ($i = 1-4$).

35. Как образуется электродный потенциал? Запишите в общем виде уравнение Нернста.

36. Приведите примеры уравнений Нернста для полуреакции и реакции.

37. Представьте на рисунке устройство стандартного водородного электрода.

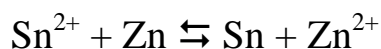
38. Как находили стандартные электродные потенциалы для металлов? Какую информацию можно извлечь из ряда напряжений металлов?

39. Приведите пример гальванического элемента. Запишите реакции, протекающие на катоде и аноде.

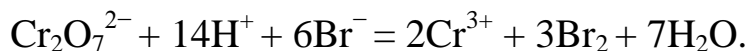
40. В каком направлении при стандартных условиях будет самопроизвольно протекать ОВР, представленная уравнением



41. Определите при 298K направление процесса и константу равновесия



42. Определите при 298K величину ΔG^0 , направление реакции и константу равновесия



43. Что такое вольтэквивалент (ВЭ) и как он вычисляется?

44. Что представляют ряды Латимера? Сравните устойчивость различных степеней окисления для брома в кислой среде с помощью данных прил. 8.

45. С использованием соответствующего ряда Латимера (прил. 8) постройте диаграмму Фроста для хлора в кислой среде. Сравните устойчивость форм в различных степенях окисления.

Библиографический список

1. Неорганическая химия / под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 1. Физико-химические основы неорганической химии. – М. : Академия, 2004. – 240 с.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2001. – 743 с.
3. Шрайвер Д. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. – М. : Мир, 2004. – Т.1.– 679 с.
4. Шрайвер Д. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. – М. : Мир, 2004.– Т. 2. – 485 с.
5. Михайлов В. А. Химическое равновесие: учеб. пособие / В. А. Михайлов, О. В. Сорокина, Е. В. Савинкина, М. Н. Давыдова; под ред. А. Ю. Цивадзе. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 197 с.
6. Пророков В. Н. Равновесия в растворах электролитов. Теория, задачи, эксперимент : учеб. пособие / В. Н. Пророков, Н. А. Литова; под ред. В. Н. Пророкова; Иванов. гос. хим.-технол. ун-т. – 2-е изд., перераб. и доп. – Иваново, 2009. – 102 с.
7. Скопенко В. В. Координационная химия : учеб. пособие для вузов / В. В. Скопенко, А. Ю. Цивадзе, Л. И. Савранский, А. Д. Гарновский. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.

Приложения

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Значения ΔH° , S° , ΔG° неорганических веществ

Вещество	ΔH° , кДж/ моль	S° , Дж/ моль·К	ΔG° , кДж/ моль	Вещество	ΔH° , кДж/ моль	S° , Дж/ моль·К	ΔG° , кДж/ моль
1	2	3	4	1	2	3	4
Al(к)	0	28,0	0	Al ₂ O ₃ (к)	-1676,8	51,0	-1583,3
BaO(к)	-527,5	70,3	-552,4	CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
BaCO ₃ (к)	-1137,8	112,1	-1165	CS ₂ (г)	115,3	—	—
Br ₂ (г)	30,9	245,4	3,1	CS ₂ (ж)	87,3	151,0	63,6
Br ₂ (ж)	0	152,3	0	C ₂ H ₅ OH(г)	-234,4	282,1	-167,9
C(граф)	0	5,7	0	CH ₃ OH(ж)	-238,7	126,7	-39,8
C(алм)	1,90	2,4	2,8	C ₆ H ₆ (ж)	82,9	269,2	129,7
Cl ₂ (г)	0	223,0	0	C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	166,9
F ₂ (г)	0	202,7	0	C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	-68,1
I ₂ (к)	0	116,7	0	CaO(к)	-635,2	39,8	-604,2
H ₂ (г)	0	130,6	0	CaCO ₃ (к)	-1207,1	88,7	-1128,8
N ₂ (г)	0	191,5	0	Ca(OH) ₂ (к)	-986,6	83,4	-896,8
Na(к)	0	51,5	0	HCl(г)	-92,3	186,7	-95,2
O ₂ (г)	0	205,0	0	HF(г)	-270,7	173,7	-272,9
O ₃ (г)	142,3	238,8	163,2	HJ(г)	26,6	206,5	1,8
S(ромб)	0	31,9	0	H ₂ O(к)	-291,9	39,3	—
Se(к)	0	42,4	0	H ₂ O(ж)	-285,8	70,0	-237,3
CO(г)	-110,5	197,6	-137,2	H ₂ O(г)	-241,8	188,7	-228,6
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4	H ₂ O ₂ (ж)	-187,0	105,8	-120,4
COCl ₂ (г)	-223,0	289,2	-210,7	H ₂ S(г)	-20,9	205,7	-33,8
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4	H ₂ O ₂ (ж)	-187,0	105,8	-120,4
COCl ₂ (г)	-223,0	289,2	-210,7	H ₂ S(г)	-20,9	205,7	-33,8
CCl ₄ (ж)	-135,4	214,6	64,6	H ₂ SO ₄ (ж)	-811,3	156,9	-690,8
(NH ₄) ₂ SO ₄ (к)	-1179,9	220,3	-900,8	NaCl(к)	-410,9	72,4	-383,9

NH ₄ Cl(κ)	−314,2	94,0	−203,2	SO ₂ (γ)	−297,0	248,1	−300,3
NH ₄ NO ₃ (κ)	−365,4	151,0	−183,8	SO ₃ (γ)	−395,8	256,8	−371,2
NH ₃ (γ)	−46,2	192,6	−16,7	MgCO ₃ (κ)	−1096	65,1	−
NO(γ)	90,3	210,6	86,6	PH ₃ (γ)	5,0	210,2	
NO ₂ (γ)	33,5	240,2	−51,8	P ₂ O ₅ (κ)	−1492,0	114,5	−1348,8
N ₂ O(γ)	91,6	220,0	103,6	Fe(κ)	0	27,2	0
MgO(κ)	−601,5	26,9	−569,6	FeO(κ)	−264,8	60,8	−244,3
Mg(κ)	0	323,5	0	Fe ₃ O ₄ (κ)	−1117,1	146,2	−1014,2
PbO(κ)	−219,4	66,2	−186,2	Sn(κ)	0	52,0	0
Pb(κ)	0	64,8	0	SnO ₂ (κ)	−580,8	52,3	−519,3
Zn(κ)	0	42,0	0	Ti(κ)	0	30,6	0
ZnO(κ)	−351,0	44,0	−321,0	TiO ₂ (κ)	−943,5	50,2	−888,2
CuO(κ)	−162,1	42,7	−129,5	Fe ₂ O ₃ (κ)	−822,2	87,4	−740,3

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Стандартные теплоты сгорания некоторых веществ

Вещество	Формула и агрегатное состояние	Теплота сгорания, кДж/моль	Вещество	Формула и агрегатное состояние	Теплота сгорания, кДж/моль
Водород	$\text{H}_2(\text{г})$	285,8	Этан	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$	1541
Углерод	$\text{C}(\text{граф})$	393,5	Этанол	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{ж})$	1371
Формаль- дегид	$\text{CH}_2\text{O}(\text{ж})$	561	Пропилен	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{г})$	2051
Метан	$\text{CH}_4(\text{г})$	890,5	Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{ж})$	1821
Метанол	$\text{CH}_4\text{O}(\text{ж})$	715	Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{г})$	2202
Ацетилен	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	1305	Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})$	2657
Этилен	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	1394	Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	3273

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Константы кислотности и основности сопряженных кисотно-основных пар в водном растворе при 298,15 К

Кислота	K_a	pK_a	Основание	pK_b
HF	$6,67 \cdot 10^{-4}$	3,18	F^-	10,82
HClO	$2,82 \cdot 10^{-8}$	7,55	ClO^-	6,45
HClO ₂	$1,07 \cdot 10^{-2}$	1,97	ClO_2^-	12,03
HBrO	$2,06 \cdot 10^{-9}$	8,69	BrO^-	5,31
HBrO ₃	$2,00 \cdot 10^{-1}$	0,70	BrO_3^-	13,3
HIO	$2,29 \cdot 10^{-11}$	10,64	IO^-	3,36
HIO ₃	$1,69 \cdot 10^{-1}$	0,77	IO_3^-	13,23
H ₅ IO ₆	$2,82 \cdot 10^{-2}$	1,55	$H_4IO_6^-$	12,45
H ₄ IO ₆ ⁻	$5,37 \cdot 10^{-9}$	8,27	$H_3IO_6^{2-}$	5,73
H ₃ IO ₆ ²⁻	$1,05 \cdot 10^{-15}$	14,98	$H_2IO_6^{3-}$	-0,98
H ₃ PO ₄	$7,24 \cdot 10^{-3}$	2,14	$H_2PO_4^-$	11,86
H ₂ PO ₄ ⁻	$6,17 \cdot 10^{-8}$	7,21	HPO_4^{2-}	6,79
HPO ₄ ²⁻	$4,57 \cdot 10^{-13}$	12,34	PO_4^{3-}	1,66
H ₃ PO ₃	$1,60 \cdot 10^{-2}$	1,80	$H_2PO_3^-$	12,20
H ₂ PO ₃ ⁻	$6,30 \cdot 10^{-7}$	6,20	HPO_3^{2-}	7,80
H ₃ PO ₂	$7,94 \cdot 10^{-2}$	1,10	$H_2PO_2^-$	12,90
HNO ₂	$5,13 \cdot 10^{-4}$	3,29	NO_2^-	10,71
HNO ₃	$2,69 \cdot 10^1$	-1,43	NO_3^-	15,43
H ₂ S	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98	HS^-	7,02
HS ⁻	$1,23 \cdot 10^{-13}$	12,91	S^{2-}	1,09
HSO ₃ ⁻	$6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20	SO_3^{2-}	6,80
HSO ₄ ⁻	$1,12 \cdot 10^{-2}$	1,95	SO_4^{2-}	12,05
H ₂ Se	$1,55 \cdot 10^{-4}$	3,81	HSe^-	10,19
HSe ⁻	$1,00 \cdot 10^{-11}$	11,00	Se^{2-}	3,00
H ₂ SeO ₃	$2,45 \cdot 10^{-3}$	2,61	$HSeO_3^-$	11,39
HSeO ₃ ⁻	$4,79 \cdot 10^{-9}$	8,32	SeO_3^{2-}	5,68
HSeO ₄ ⁻	$2,19 \cdot 10^{-2}$	1,66	SeO_4^{2-}	12,34
H ₂ Te	$2,29 \cdot 10^{-3}$	2,64	HTe^-	11,36
HTe ⁻	$6,76 \cdot 10^{-13}$	12,17	Te^{2-}	1,83
H ₂ TeO ₃	$1,35 \cdot 10^{-4}$	3,87	$HTeO_3^-$	10,13
HTeO ₃ ⁻	$2,00 \cdot 10^{-11}$	10,70	TeO_3^{2-}	3,30
H ₆ TeO ₆	$1,90 \cdot 10^{-8}$	7,72	$H_5TeO_6^-$	6,28
H ₅ TeO ₆ ⁻	$1,10 \cdot 10^{-11}$	10,96	$H_4TeO_6^{2-}$	3,04
H ₄ TeO ₆ ²⁻	$1,00 \cdot 10^{-15}$	15,00	$H_3TeO_6^{3-}$	-1,00

Продолжение прил. 3

Кислота	K_a	pK_a	Основание	pK_b
H_4SiO_4	$1,58 \cdot 10^{-10}$	9,80	$H_3SiO_4^-$	4,20
$H_3SiO_4^-$	$1,86 \cdot 10^{-12}$	11,73	$H_2SiO_4^{2-}$	2,27
H_2O_2	$2,40 \cdot 10^{-12}$	11,62	HO_2^-	2,38
H_2O	$1,82 \cdot 10^{-16}$	15,744	OH^-	-1,744
H_3O^+	55,51	-1,744	H_2O	15,744
H_3AsO_4	$5,50 \cdot 10^{-3}$	2,26	$H_2AsO_4^-$	11,74
$H_2AsO_4^-$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	6,97	$HAsO_4^{2-}$	7,03
$HAsO_4^{2-}$	$3,02 \cdot 10^{-12}$	11,52	AsO_4^{3-}	2,48
H_3AsO_3	$5,89 \cdot 10^{-10}$	9,23	$H_2AsO_3^-$	4,77
$H_2AsO_3^-$	$7,41 \cdot 10^{-13}$	12,13	$HAsO_3^{2-}$	1,87
$HAsO_3^{2-}$	$3,89 \cdot 10^{-14}$	13,41	AsO_3^{3-}	0,59
$HAsO_2$	$6,03 \cdot 10^{-10}$	9,22	AsO_2^-	4,78
$H_2CO_3^{*)}$	$4,27 \cdot 10^{-7}$	6,37	HCO_3^-	7,63
HCO_3^-	$4,68 \cdot 10^{-11}$	10,33	CO_3^{2-}	3,67
HCN	$4,93 \cdot 10^{-10}$	9,31	CN^-	4,69
$H_2C_2O_4$	$6,46 \cdot 10^{-2}$	1,19	$HC_2O_4^-$	12,81
$HC_2O_4^-$	$6,17 \cdot 10^{-5}$	4,21	$C_2O_4^{2-}$	9,79
CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76	CH_3COO^-	9,24
$HCOOH$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	3,75	$HCOO^-$	10,25
NH_4^+	$5,75 \cdot 10^{-10}$	9,24	$NH_3 \cdot H_2O$	4,76
$N_2H_5^+$	$5,89 \cdot 10^{-9}$	8,23	$N_2H_4 \cdot H_2O$	5,77
NH_3OH^+	$9,35 \cdot 10^{-7}$	6,03	$NH_2OH \cdot H_2O$	7,97
HN_3	$1,90 \cdot 10^{-5}$	4,72	N_3^-	9,28
$SO_2 \cdot H_2O$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	1,78	HSO_3^-	12,22
$H_2CrO_4^-$	9,55	-0,98	$HCrO_4^-$	14,98
$HCrO_4^-$	$3,16 \cdot 10^{-7}$	6,50	CrO_4^{2-}	7,50
$HCr_2O_7^-$	$2,29 \cdot 10^{-2}$	1,64	$Cr_2O_7^{2-}$	12,36
$B(OH)_3 \cdot H_2O$	$5,75 \cdot 10^{-10}$	9,24	$B(OH)_4^-$	4,76
$Li^+ \cdot H_2O$	$2,29 \cdot 10^{-14}$	13,64	$LiOH$	0,36
$Na^+ \cdot H_2O$	$6,61 \cdot 10^{-15}$	14,18	$NaOH$	-0,18
$Mg^{2+} \cdot H_2O$	$3,80 \cdot 10^{-12}$	11,42	$MgOH^+$	2,58
$Ca^{2+} \cdot H_2O$	$1,70 \cdot 10^{-13}$	12,77	$CaOH^+$	1,23
$Ba^{2+} \cdot H_2O$	$4,37 \cdot 10^{-14}$	13,36	$BaOH^+$	0,64
$Co^{2+} \cdot H_2O$	$1,26 \cdot 10^{-9}$	8,90	$CoOH^+$	5,10
$CoOH^+ \cdot H_2O$	$1,26 \cdot 10^{-10}$	9,90	$Co(OH)_2$	4,10
$Mn^{2+} \cdot H_2O$	$2,57 \cdot 10^{-11}$	10,59	$MnOH^+$	3,41
$Fe^{2+} \cdot H_2O$	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,74	$FeOH^+$	7,26

Окончание прил. 3

Кислота	K_a	pK_a	Основание	pK_b
$FeOH^+ \cdot H_2O$	$8,32 \cdot 10^{-13}$	12,08	$Fe(OH)_2$	1,92
$Fe^{3+} \cdot H_2O$	$6,76 \cdot 10^{-3}$	2,17	$FeOH^{2+}$	11,83
$FeOH^{2+} \cdot H_2O$	$5,50 \cdot 10^{-4}$	3,26	$Fe(OH)_2^+$	10,74
$Fe(OH)_2^+ \cdot H_2O$	$2,09 \cdot 10^{-4}$	3,68	$Fe(OH)_3$	10,32
$Fe(OH)_3 \cdot H_2O$	$4,27 \cdot 10^{-13}$	12,37	$Fe(OH)_4^-$	1,63
$Cr^{2+} \cdot H_2O$	$2,51 \cdot 10^{-7}$	6,60	$CrOH^+$	7,40
$Cr^{3+} \cdot H_2O$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	3,95	$CrOH^{2+}$	10,05
$CrOH^{2+} \cdot H_2O$	$2,82 \cdot 10^{-6}$	5,55	$Cr(OH)_2^+$	8,45
$Cr(OH)_2^+ \cdot H_2O$	$2,09 \cdot 10^{-4}$	3,68	$Cr(OH)_3$	10,32
$Ce^{3+} \cdot H_2O$	$1,00 \cdot 10^{-9}$	9,00	$CeOH^{2+}$	5,00
$Ce^{4+} \cdot H_2O$	6,61	-0,82	$CeOH^{3+}$	14,82
$Al^{3+} \cdot H_2O$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	5,02	$AlOH^{2+}$	8,98
$AlOH^{2+} \cdot H_2O$	$4,68 \cdot 10^{-6}$	5,33	$Al(OH)_2^+$	8,67
$Al(OH)_2^+ \cdot H_2O$	$1,35 \cdot 10^{-6}$	5,87	$Al(OH)_3$	8,13
$Al(OH)_3 \cdot H_2O$	$3,16 \cdot 10^{-8}$	7,50	$Al(OH)_4^-$	6,50
$Ga^{3+} \cdot H_2O$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	2,81	$GaOH^{2+}$	11,19
$GaOH^{2+} \cdot H_2O$	$3,09 \cdot 10^{-4}$	3,51	$Ga(OH)_2^+$	10,49
$Ga(OH)_2^+ \cdot H_2O$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	4,02	$Ga(OH)_3$	9,98
$Ga(OH)_3 \cdot H_2O$	$1,58 \cdot 10^{-7}$	6,80	$Ga(OH)_4^-$	7,20
$Au(OH)_3 \cdot H_2O$	$1,78 \cdot 10^{-12}$	11,75	$Au(OH)_4^-$	2,25
$Bi^{3+} \cdot H_2O$	$2,69 \cdot 10^{-2}$	1,57	$BiOH^{2+}$	12,43
$BiOH^{2+} \cdot H_2O$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,00	$Bi(OH)_2^+$	12,00
$Bi(OH)_2^+ \cdot H_2O$	$3,24 \cdot 10^{-3}$	2,49	$Al(OH)_3$	11,51
$Zn^{2+} \cdot H_2O$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	7,69	$ZnOH^+$	6,31
$ZnOH^+ \cdot H_2O$	$7,59 \cdot 10^{-10}$	9,12	$Zn(OH)_2$	4,88
$Zn(OH)_2 \cdot H_2O$	$1,29 \cdot 10^{-12}$	11,89	$Zn(OH)_3^-$	2,11
$Zn(OH)_3^- \cdot H_2O$	$4,27 \cdot 10^{-13}$	12,37	$Zn(OH)_4^{2-}$	1,63

* Приведено кажущееся значение K_a , отвечающее суммарному содержанию H_2CO_3 и $CO_2 \cdot nH_2O$ в растворе. Для H_2CO_3 $K_{a1} = 1,32 \cdot 10^{-4}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Ионные радиусы металлов (по Шеннону и Прюиту) для КЧ = 6

Ион	r, Å	Ион	r, Å	Ион	r, Å
Ag ⁺	1,15	Al ³⁺	0,53	Ba ²⁺	1,36
Ba ²⁺	1,36	Be ²⁺	0,45	Bi ³⁺	1,02
Ca ²⁺	1,00	Cd ²⁺	0,95	Ce ³⁺	1,034
Ce ⁴⁺	0,97	Co ²⁺ н. с.	0,65	Co ²⁺ в. с.	0,74
Co ³⁺ н. с.	0,525	Co ³⁺ в. с.	0,61	Cr ²⁺ в. с.	0,82
Cr ³⁺	0,615	Cs ⁺	1,70	Cu ²⁺	0,73
Cu ⁺	0,077	Fe ²⁺ н. с.	0,61	Fe ²⁺ в. с.	0,70
Fe ³⁺ н. с.	0,55	Fe ³⁺ в. с.	0,645	Ga ³⁺	0,620
Hg ²⁺	1,02	In ³⁺	0,740	K ⁺	1,38
Li ⁺	0,74	Mg ²⁺	0,72	Mn ²⁺ в. с.	0,820
Mn ³⁺ в. с.	0,65	Na ⁺	1,02	Ni ²⁺	0,700
Pb ²⁺	1,18	Pb ⁴⁺	0,775	Pd ²⁺	0,86
Pd ⁴⁺	0,62	Rb ⁺	1,49	Sn ⁴⁺	0,690
Sn ²⁺	1,16	Ti ²⁺	0,86	Ti ³⁺	0,67
Tl ⁺	1,50	Tl ³⁺	0,880	V ²⁺	0,79
V ³⁺	0,640	V ⁴⁺	0,59	Zn ²⁺	0,745

Примечание: в. с. – высокоспиновое состояние; н. с. – низкоспиновое состояние.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Произведения растворимости малорастворимых электролитов

Сульфаты		Хроматы		Фосфаты	
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$	Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$
Hg ₂ SO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$	CuCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-6}$	FePO ₄	$1,1 \cdot 10^{-26}$
SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Hg ₂ CrO ₄	$5,0 \cdot 10^{-9}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$
		PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$
Карбонаты		Сульфиды		Оксалаты	
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	MnS	$5,6 \cdot 10^{-15}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	MnC ₂ O ₄	$5,0 \cdot 10^{-6}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	NiS	$3,0 \cdot 10^{-21}$	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	CoS	$3,1 \cdot 10^{-23}$	BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-8}$
CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$6,9 \cdot 10^{-26}$	CoC ₂ O ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$
SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	SnS	$1,0 \cdot 10^{-27}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	CdS	$7,1 \cdot 10^{-28}$	CuC ₂ O ₄	$3,0 \cdot 10^{-8}$
MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$	CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$
ZnCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-11}$	Sb ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-30}$	CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	ZnC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$
CdCO ₃	$5,2 \cdot 10^{-12}$	Ag ₂ S	$5,7 \cdot 10^{-51}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
CoCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-13}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$	NiC ₂ O ₄	$4,0 \cdot 10^{-10}$
PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$			Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$
Hg ₂ CO ₃	$8,9 \cdot 10^{-17}$			Hg ₂ C ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-13}$
Галогениды		Гидроксиды			
PbCl ₂	$2,4 \cdot 10^{-4}$	AgOH	$1,5 \cdot 10^{-8}$		
PbBr ₂	$6,3 \cdot 10^{-6}$	Mg(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-12}$	Соединения расположены в порядке уменьшения значений произведения растворимости	
BaF ₂	$1,6 \cdot 10^{-6}$	Cd(OH) ₂	$2,4 \cdot 10^{-13}$		
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	Mn(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-14}$		
PbF ₂	$3,2 \cdot 10^{-8}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$		
PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) ₂	$4,8 \cdot 10^{-16}$		
SrF ₂	$3,0 \cdot 10^{-9}$	Zn(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-17}$		
MgF ₂	$1,7 \cdot 10^{-9}$	Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-18}$		
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$		
CaF ₂	$3,4 \cdot 10^{-11}$	Hg ₂ (OH) ₂	$7,8 \cdot 10^{-24}$		
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Sn(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-26}$		
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	Hg(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-26}$		
AgI	$1,5 \cdot 10^{-15}$	Pb(OH) ₂	$3,4 \cdot 10^{-28}$		
BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$	Cr(OH) ₃	$5,4 \cdot 10^{-31}$		
Hg ₂ Br ₂	$4,6 \cdot 10^{-23}$	Bi(OH) ₃	$4,3 \cdot 10^{-31}$		
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-25}$	Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$		
HgI ₂	$\approx 10^{-26}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$		
Hg ₂ I ₂	$3,7 \cdot 10^{-29}$	Sb(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-42}$		

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Константы устойчивости одноядерных комплексов в водном растворе при 298,15 К и I = 0

Катион	n	$\lg\beta_n$	Катион	n	$\lg\beta_n$	Катион	n	$\lg\beta_n$
Лиганд Cl^-			Лиганд CH_3COO^-			Лиганд F^-		
Bi^{3+}	1	2,43	In^{3+}	1	3,51	Al^{3+}	1	6,98
	2	3,10		2	5,95		2	12,60
	3	3,42		3	7,90		3	16,65
	4	4,98		4	9,08		4	19,03
	5	6,11		5	9,23		5	20,36
	6	8,14		6	10,30		6	20,83
Лиганд Cl^-			Лиганд $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (py)			Лиганд Br^-		
Pd^{2+}	1	6,00	Cu^{2+}	1	2,52	Hg^{2+}	1	9,05
	2	10,60		2	4,38		2	17,33
	3	13,10		3	5,69		3	18,75
	4	15,10		4	6,54		4	20,01
Лиганд $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ (bipy)			Лиганд $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$					
Cd^{2+}	1	4,50	La^{3+}	1	4,30	Co^{2+}	1	4,70
	2	8,00		2	7,90		2	6,70
	3	10,47		3	10,30		3	9,70
Лиганд I^-			Лиганд $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$			Лиганд CN^-		
Tl^+	1	1,41	Pb^{2+}	1	2,70	Cd^{2+}	1	5,18
	2	1,82		2	5,13		2	9,60
	3	2,00		3	6,25		3	13,92
	4	1,60		4	7,20		4	17,11
Лиганд SCN^-			Лиганд NH_3			Лиганд N_2H_4		
Cr^{3+}	1	3,08	Ni^{2+}	1	2,36	Ni^{2+}	1	2,76
	2	4,80		2	4,26		2	5,20
	3	5,80		3	5,81		3	7,35
	4	6,10		4	7,04		4	9,20
	5	5,40		5	7,89		5	10,75
	6	3,80		6	8,31		6	11,99

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

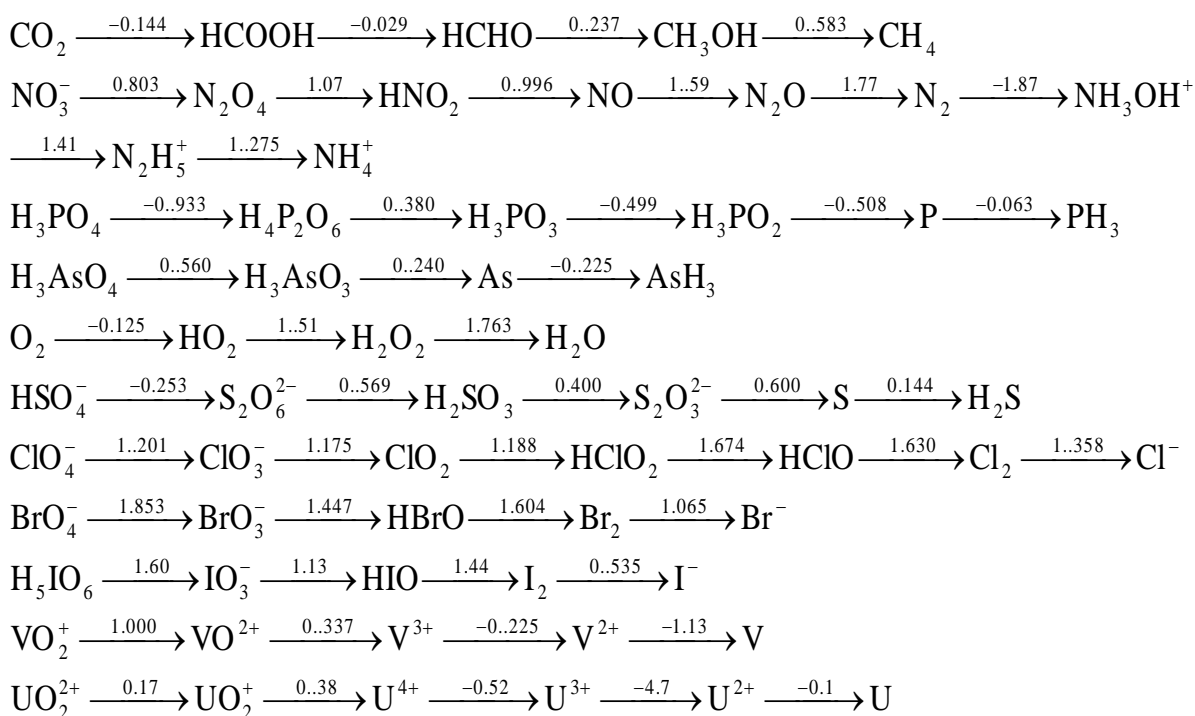
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водном растворе при 298,15 К

Полуреакции: Окисленная форма → Восстановленная форма	E°, В
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
$O_{(r)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	2,42
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,08
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightarrow 2IO_3^- + 3H_2O$	1,60
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb + 2H_2O$	1,46
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	1,45
$2HIO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$	1,44
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1,42
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,35
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$	1,24
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	1,20
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$	1,20
$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O$	1,09
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,07
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	0,98
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	0,86
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,80
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + 2H_2O$	0,78
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Se + 3H_2O$	0,74
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,57
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,54
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,54
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,52
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O$	0,45
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,40
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	0,23
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	0,20

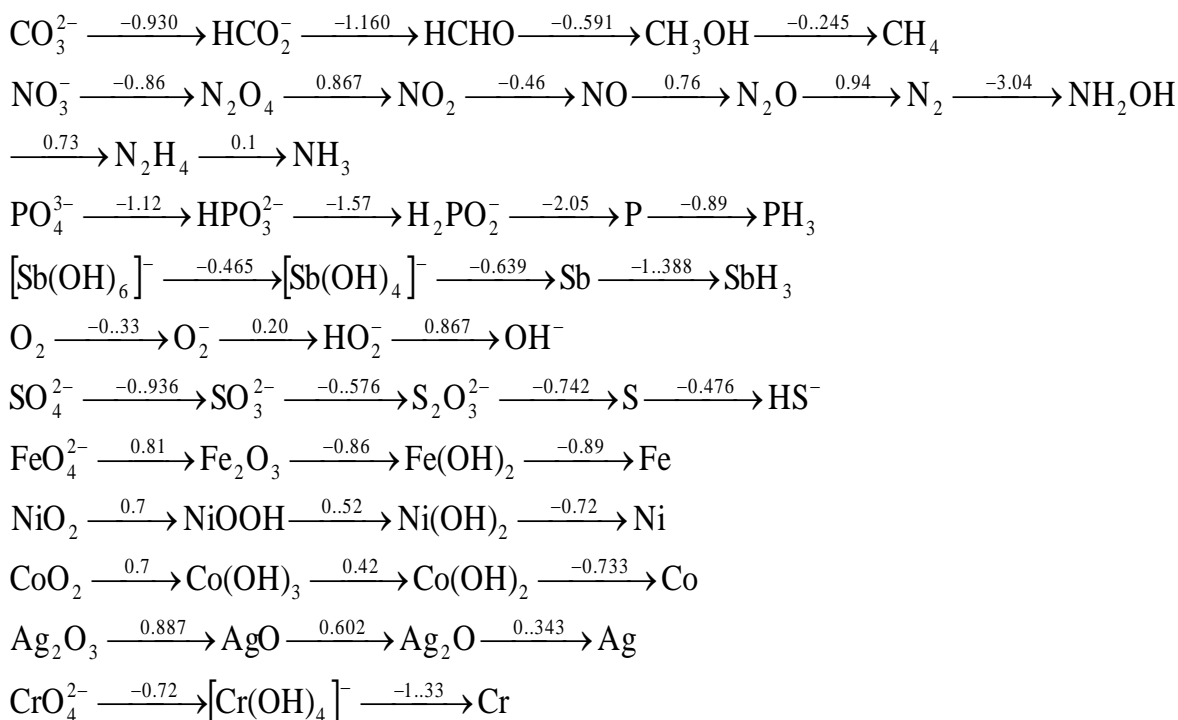
Полуреакции: Окисленная форма → Восстановленная форма	E° , В
$S + 2H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow H_2S$	0,14
$2H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2$	0,00
$CuI_2^{-} + \bar{e} \rightarrow Cu + 2I^{-}$	0,00
$Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Pb$	-0,13
$Sn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn$	-0,14
$Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ni$	-0,25
$Co^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Co$	-0,28
$H_3PO_4 + 2H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow H_3PO_3 + H_2O$	-0,28
$Cd^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cd$	-0,40
$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe$	-0,44
$S + 2\bar{e} \rightarrow S^{2-}$	-0,45
$NO_2^{-} + H_2O + \bar{e} \rightarrow NO + 2OH^{-}$	-0,46
$S + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow HS^{-} + OH^{-}$	-0,48
$H_3PO_3 + 2H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow H_3PO_2 + H_2O$	-0,50
$H_3PO_2 + H^{+} + \bar{e} \rightarrow P + 2H_2O$	-0,51
$Cr^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Cr$	-0,71
$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn$	-0,76
$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$	-0,83
$Mn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Mn$	-1,05
$Al^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Al$	-1,67
$Mg^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Mg$	-2,34
$Na^{+} + \bar{e} \rightarrow Na$	-2,71
$Ca^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ca$	-2,87
$Sr^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Sr$	-2,89
$Ba^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ba$	-2,90
$K^{+} + \bar{e} \rightarrow K$	-2,92
$Rb^{+} + \bar{e} \rightarrow Rb$	-2,99
$Li^{+} + \bar{e} \rightarrow Li$	-3,02

Ряды Латимера

pH=0



pH=14



ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	4
1.1. Характеристики термодинамических систем	4
1.2. Теплота, работа и внутренняя энергия	6
2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	8
2.1. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия	8
2.2. Стандартные значения энтальпии (теплоты) образования химических соединений	12
2.3. Термохимия.....	13
2.4. Закон Гесса и его приложения	14
3. ЭНТРОПИЯ. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ. САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССОВ	23
3.1. Энтропия	23
3.2. Свободная энергия	28
3.3. Самопроизвольное протекание химических процессов	30
4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	34
4.1. Влияние концентрации на скорость химических реакций	34
4.2. Влияние температуры на скорость химических реакций	38
4.3. Элементы теории гомогенного и гетерогенного катализа	43
4.4. Типы химических реакций и методы их стимулирования. Механизмы реакций	46
5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	54
5.1. Краткий исторический очерк	54
5.2. Константа гомогенного химического равновесия	56
5.3. Константа гетерогенного химического равновесия	59
5.4. Влияние температуры на константу равновесия	62
5.5. Принцип Ле Шателье	63
5.6. Диаграмма состояния воды	65
6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ	68
6.1. Основные понятия о растворах	68
6.2. Растворимость.....	70
6.3. Общие свойства растворов неэлектролитов	74
6.4. Активность и коэффициент активности	82
6.5. Растворы электролитов	84

6.5.1. Сильные и слабые электролиты	84
6.5.2. Ионное произведение воды. pH	88
6.5.3. Протонная теория и протолитические равновесия	89
6.5.4. Ионная сила раствора. Термодинамические константы равновесия	97
6.5.5. Классификация солей по отношению к гидролизу	99
6.5.6. Константа и степень гидролиза солей	103
6.5.7. Произведение растворимости	105
6.5.8. Координационные соединения	107
6.5.9. Смещение ионных равновесий	112
7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОСТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ	114
7.1. Гальванический элемент	114
7.2. Стандартные электродные потенциалы	117
7.3. Направление окислительно-восстановительных реакций	119
7.4. Применение стандартных электродных потенциалов	121
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ	128
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	131
ПРИЛОЖЕНИЯ	132

Учебное издание

Головнев Николай Николаевич

Энергетика и направленность химических
процессов. Химическая кинетика
и химическое равновесие

Учебное пособие

Редактор Т. М. Пыжик
Корректор З. В. Малькова
Компьютерная верстка И. В. Гревцовой

Подписано в печать 16.02.2018. Печать плоская
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 9,25
Тираж 100 экз. Заказ № 3081

Библиотечно-издательский комплекс
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел. (391) 206-26-67; <http://bik.sfu-kras.ru>
E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru

Для заметок
