

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Международный государственный экологический
университет имени А.Д.Сахарова»



Факультет экологической медицины

Кафедра биохимии и биофизики

А. Н. Пырко

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Часть II

Минск
2014

УДК 54(075.8)
ББК 24
П94

*Рекомендовано к изданию НМС МГЭУ им. А.Д.Сахарова
(протокол № 8 от 21 мая 2012 г.)*

Автор:

А. Н. Пырко, к. х. н., доцент кафедры биохимии и биофизики
МГЭУ им. А.Д. Сахарова

Рецензенты:

кафедра химии БГПУ им. Максима Танка;
зав. отделом органической химии ГНУ «Институт физико-органической химии НАН
Беларуси», член-корреспондент НАН Беларуси, д. х. н., профессор *Поткин В. И.*;
зав. кафедрой экологической медицины и радиобиологии, к. б. н., доцент *Свирид В. Д.*

Пырко, А. Н.

П94 Общая и неорганическая химия: курс лекций: в 2 ч. / А. Н. Пырко. – Минск:
МГЭУ им. А.Д.Сахарова, 2014. – Ч. II. – 136 с.

ISBN 978-985-551-067-4 (часть II)

Издание подготовлено в соответствии с учебными программами предмета «Химия» (раздел «Общая и неорганическая химия»). Оно включает в себя курс лекций и список литературы по данному разделу. Предназначен для студентов специальностей: «Медико-биологическое дело», «Экологическая медицина», «Биоэкология» и «Энергоэффективные технологии и энергетический менеджмент».

УДК 54(075.8)
ББК 24

ISBN 978-985-551-067-4 (часть II)

© Пырко А. Н., 2014
© Международный государственный
экологический университет
имени А.Д.Сахарова, 2014

Содержание

1. РАСТВОРЫ	5
1.1 Дисперсные системы	5
1.2 Насыщенные растворы. Растворимость	6
1.3 Способы выражения концентрации растворов	6
1.4 Связь различных способов выражения концентрации растворов	8
1.5 Причины образования растворов	10
1.6 Факторы, влияющие на растворимость веществ	12
1.7 Идеальные и реальные растворы. Количественное выражение коллигативных свойств растворов	14
1.8 Осмотическое давление	16
2. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	22
2.1 Явление электролитической диссоциации	22
2.2 Сущность явления электролитической диссоциации	24
2.3 Растворы сильных электролитов. Активная концентрация	31
2.4 Ионная сила (ионность) раствора	34
2.5 Ионные реакции в растворе	38
2.6 Константа диссоциации малорастворимого электролита (произведение растворимости)	41
2.7 Ионное произведение воды. Водородный показатель	46
2.8 Диссоциация кислот, оснований и солей	50
2.9 Константа диссоциации	55
2.10 Гидролиз солей	59
2.11 Буферные растворы	67
3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	72
3.1 Реакции без и с изменением степени окисления	72
3.2 Типы окислительно-восстановительных реакций	75
3.3 Определение стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций	76
3.4 Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных реакций	80
3.5 Ряд стандартных электродных потенциалов	82
3.6 Гальванический элемент	85
4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	92
4.1 Строение комплексных соединений	92
4.3 Лиганды	94
4.4 Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения	95
4.5 Номенклатура комплексных соединений	96
4.6 Изомерия комплексов	100

4.7 Диссоциация комплексных соединений	102
4.8 Константы образования и прочность комплексов	103
4.9 Квантовомеханические теории строения комплексных со- единений	106
4.10 Теория валентных связей.....	106
4.11 Гибридизация орбиталей и структура комплексов.....	109
4.12 Теория кристаллического поля.....	113
Список литературы	125

1. РАСТВОРЫ

1.1 Дисперсные системы

Гетерогенные системы, состоящие из сплошной непрерывной фазы (*дисперсионной среды*) и находящихся в этой среде раздробленных частиц того или иного размера и формы (*дисперсной фазе*) называются **дисперсной системой**. Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость диспергируемого вещества и дисперсионной среды.

Различают грубодисперсные системы (размер частиц дисперсной фазы $> 10^{-6}$ м) и предельно-высоко-дисперсные или коллоидные (размер частиц составляет 10^{-9} – 10^{-7} м). В табл. 1.1 приведены примеры различных дисперсных систем.

Таблица 1.1 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда \ Дисперсная фаза	газ	жидкость	твердая
Газ (аэрозоли)	неизвестны	туман	дым, пыль
жидкость	пена	эмульсия (молоко)	суспензия
твердая	пористое тело (кирпич)	–	–

Гомогенные системы, в которых диспергируемое вещество распадается до отдельных ионов и молекул (размер частиц диспергируемого вещества составляет 10^{-10} – 10^{-9} м) называются **растворами**. «Гомогенные» в определении раствора означает, что компоненты раздроблены до отдельных молекул, атомов или ионов и эти частицы равномерно перемешаны. Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде, называются компонентами раствора. Обычно компонент, находящийся в избытке, считают растворителем, а остальные – растворенными веществами. Если один из компонентов – вода, то ее обычно принимают за растворитель.

Причины образования растворов

Растворы (истинные) – это гомогенные системы переменного состава, состоящие минимум из двух компонентов и, в отличие от соединений переменного состава, содержание хотя бы одного компонента можно довести до 100 %, не нарушая гомогенности. Этот компонент называется растворителем. Смесь спирта с водой можно разбавить любым количеством воды, все равно получится гомогенный раствор, и так – до практически чистой воды. Аналогично можно добавлять к раствору спирт, пока концентрация воды не дойдет практически до нуля. Здесь любое из двух веществ можно

считать растворителем. Поваренной соли в воде нельзя растворить более 28 %. Если добавлять больше соли, она не растворяется, получается гетерогенная система. Растворитель здесь не соль, а вода, потому что она составляет с раствором единую фазу. Растворителя может быть и меньше, чем растворенного вещества. Например, растворимость нитрата серебра в воде при 20 °С – 70 %, а при 100 °С – 90 %. Воды в насыщенном растворе всего 30–10 %, но растворитель – именно вода, а не нитрат серебра, потому что он твердый, а раствор жидкий. Это две разные фазы.

Растворы не обязательно жидкие. Они могут быть газообразными (воздух) и твердыми. Нержавеющая сталь – это твердый раствор хрома (иногда и никеля) в железе. Там нет кристаллов железа и кристаллов хрома, есть кристаллы твердого раствора, где атомы железа расположены вперемешку с атомами хрома. Газы при невысоких давлениях смешиваются в любых соотношениях, а в жидком и твердом состоянии растворимость может быть как неограниченной (вода-спирт, Fe-Cr, KCl-KBr), так и ограниченной (вода-диэтиловый эфир, Sn-Pb, KCl-NaCl). Демонстрация: вода с эфиром расслаивается, сульфатом меди обнаруживаем воду в эфирном слое, пары водного слоя горят.

1.2 Насыщенные растворы. Растворимость

Если вещества растворимы ограниченно, значит есть какая-то предельная концентрация, свыше которой в данных условиях вещество не растворяется. Раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется насыщенным. Растворимость – это концентрация насыщенного раствора. Для данных условий это константа. Растворимость часто выражают количеством граммов растворяемого вещества в 100 г растворителя в данных условиях (температура, давление). Раствор, концентрация которого меньше растворимости, – ненасыщенный. Он не находится в равновесии с растворяемым веществом: если добавлять это вещество, оно будет растворяться, пока раствор не станет насыщенным или пока оно не закончится. Раствор, концентрация которого больше растворимости, – пересыщенный (не перенасыщенный!). Он тоже не находится в равновесии с растворяемым веществом: если добавить хоть немного этого вещества, оно послужит затравкой, на которой начнется быстрое выделение избытка вещества из раствора, пока его концентрация не понизится до равновесной (до растворимости). Такой процесс могут вызвать и частицы других веществ (пыль), а также встряхивание. Это необратимый процесс – переход системы из неравновесного состояния в равновесное.

1.3 Способы выражения концентрации растворов

Все расчеты в химии осуществляются с использованием различных выражений концентраций веществ. Определение количества вещества

в растворе – это определение его концентрации в данном растворе. Различают следующие способы выражения концентрации растворов.

1. Молярная концентрация – это химическое количество вещества, содержащееся в одном литре раствора: $C_M = \frac{n}{V_{\text{раствора}}} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)$. Молярная

концентрация показывает, сколько моль вещества содержится в 1 л раствора. Например, $C_M(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ моль/л}$ или $0,02 \text{ М KMnO}_4$.

2. Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) – это химическое количество вещества эквивалентов, содержащееся в одном литре раствора $C_{\text{экв.}} = \frac{n_{\text{экв.}}}{V_{\text{раствора}}} \left(\frac{\text{моль экв.}}{\text{л}} \right)$. Нормальная концентрация

показывает, сколько моль эквивалентов вещества содержится в 1 л раствора. Например, $C_{\text{экв.}}(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,10 \text{ моль экв./л}$ или

$0,1 \text{ н}$, $C_{\text{экв.}}(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль экв./л}$ или $0,05 \text{ н}$.

3. Массовая доля – это отношение массы вещества к массе раствора: $w(X) = m(X)/m(\text{раствора})$. Величина безразмерная, иногда выражается в процентах. При выражении в процентах необходимо массовую долю умножить на 100 %.

4. Моляльная концентрация – это химическое количество вещества, растворенное в одном килограмме растворителя:

$$C_m = \frac{n}{m_{\text{растворителя}}} \left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right).$$

5. Титр раствора – это количество вещества в граммах, содержащееся в одном миллилитре раствора: $T = \frac{m_{\text{вещества}}}{V_{\text{раствора}}} \left(\frac{\text{г}}{\text{мл}} \right)$.

6. Молярная доля вещества – доля химического количества вещества в суммарном химическом количестве всех веществ (m) смеси (раствора). Численно равна отношению химического количества вещества в смеси (растворе) к суммарному числу молей всех компонентов смеси (раствора)

$$\sum_{i=1}^m n(A_i):$$

$$\chi(A_i) = \frac{n(A_i)}{\sum_{i=1}^m n(A_i)} \text{ или в процентах: } \chi(A_i) = \frac{n(A_i)}{\sum_{i=1}^m n(A_i)} \cdot 100 \text{ \%}.$$

Очевидно, что сумма молярных долей всех компонентов смеси (раствора) равна единице:

$$\sum_{i=1}^m \chi(A_i) = 1$$

или в процентах: $\sum_{i=1}^m \chi(A_i) = 100 \%$.

1.4 Связь различных способов выражения концентрации растворов

Очевидно, что значение концентрации растворенного вещества в данном растворе зависит от способа ее выражения, причем существует определенная зависимость величин концентраций. Например, если концентрация вещества выражена в моль/л (молярная концентрация), то ей соответствует вполне определенное значение концентрации, выраженное в массовой доле.

Вывод уравнений, связывающих различные выражения концентрации одного и того же раствора

1) Молярность – массовая доля ($C_M - \omega$).

$$C_M = \frac{n}{V_{\text{раствора}}}.$$

Пусть $V_{\text{раствора}} = 1$ л, тогда $C_M = n = \frac{m}{M}$. Масса вещества, выраженная через массовую долю, равна: $m = \omega \cdot m_{\text{раствора}} = \omega \cdot \rho \cdot 1000$, т. к. $\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}}$, а масса одного литра раствора $m_{\text{раствора}} = \rho \cdot 1000$, где ρ – плотность раствора в г/мл. Подставляем полученное выражение для массы вещества и получаем: $C_M = \omega \cdot \rho \cdot 1000 / M = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 1000}{M}$.

2) Моляльность – массовая доля ($C_m - \omega$).

$$C_m = \frac{n}{m_{\text{растворителя}}} = \frac{m_{\text{вещества}}}{M \cdot m_{\text{растворителя}}}.$$

Разделив числитель и знаменатель на массу раствора, получим

$$\frac{\frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}}}{M \frac{m_{\text{растворителя}}}{m_{\text{раствора}}}}.$$

Очевидно, что $m_{\text{вещества}}/m_{\text{раствора}} = \omega$. $m_{\text{растворителя}}/m_{\text{раствора}} = 1 - \omega$, т. к. $m_{\text{растворителя}} = m_{\text{раствора}} - m_{\text{вещества}}$. Тогда, с учетом того что молярная масса M определяется в граммах, а молярная концентрация на килограмм растворителя, умножив на 1000, получаем:

$$C_m = \omega \cdot 1000 / M(1 - \omega) = \frac{\omega \cdot 1000}{M \cdot (1 - \omega)}.$$

3) Молярность – нормальность ($C_M - C_{\text{ЭКВ.}}$).

$$\text{т. к. } C_{\text{ЭКВ.}} = \frac{n_{\text{ЭКВ.}}}{V_{\text{раствора}}}, C_M = \frac{n}{V_{\text{раствора}}}, n_{\text{ЭКВ.}} = z \cdot n \text{ или } n = n_{\text{ЭКВ.}} \cdot f_{\text{ЭКВ.}}, \text{ где}$$

$f_{\text{ЭКВ.}}$ – фактор эквивалентности, z – число эквивалентности растворенного вещества ($f_{\text{ЭКВ.}} = 1/z$), $n_{\text{ЭКВ.}} = z \cdot n = z \cdot C_M \cdot V_{\text{раствора}}$. Подставляя в первое уравнение полученное из второго уравнения выражение для количества молей-эквивалентов и сокращая в числителе и знаменателе $V_{\text{раствора}}$, получаем:

$$C_{\text{ЭКВ.}} = z \cdot C_M.$$

В итоге связь различных способов выражения концентраций выглядит следующим образом:

$$C_M = \omega \cdot \rho \cdot 1000 / M;$$

$$C_m = \omega \cdot 1000 / M(1 - \omega);$$

$$C_M = f_{\text{ЭКВ.}} \cdot C_{\text{ЭКВ.}}; z \cdot C_M = C_{\text{ЭКВ.}},$$

где $C_M = \frac{n}{V_{\text{раствора}}}$ – молярная концентрация (моль/л), $C_m =$

$\frac{n}{m_{\text{растворителя}}}$ – молярная концентрация (моль/кг), $C_{\text{ЭКВ.}} = \frac{n_{\text{ЭКВ.}}}{V_{\text{раствора}}}$ – молярная концентрация эквивалентов (моль экв./л) (нормальность раствора).

1.5 Причины образования растворов

С позиции химической термодинамики самопроизвольное протекание процесса растворения возможно, если изменение энергии Гиббса меньше нуля: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

Главное – рост энтропии при перемешивании частиц. Обычно $\Delta S_{\text{раств}} > 0$ (хотя иногда при растворении в концентрированных растворах $\Delta S_{\text{раств}} < 0$ из-за упорядочения молекул растворителя). Кроме того, как мы видели, бывает и тепловой эффект растворения, например $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ при растворении KSCN в воде (эндотермический процесс) или $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ при растворении H_2SO_4 в воде (экзотермический процесс). Это зависит от межмолекулярного взаимодействия.

Внутри молекул – прочные ковалентные связи. Но и между молекулами есть притяжение, только более слабое. Если бы его не было, то все молекулярные вещества при всех температурах были бы газами. Выше указывались следующие виды межмолекулярных сил: водородная связь, ориентационное (диполь-дипольное), индукционное и дисперсионное взаимодействие.

В растворах электролитов в полярных растворителях наблюдается **ион-дипольное взаимодействие**. Притяжение полярных молекул растворителя к ионам гораздо сильнее, чем к другим полярным молекулам, особенно если ион многозарядный. При этом, кроме чисто электростатического притяжения, могут также образовываться ковалентные донорно-акцепторные связи, но их механизм мы пока не рассматриваем.

В общем виде (M – ион, L – молекула растворителя): $M^{\pm p} + nL = ML_n^{\pm p}$; $\Delta H < 0$.

Молекула воды – одна из самых полярных, поэтому с ней ΔH такого процесса особенно велика по абсолютной величине – от 300 до 3000 кДж/моль. Это больше энергии одной ковалентной связи, т. к. каждый ион присоединяет к себе много молекул воды (n не меньше 4, а обычно – больше).

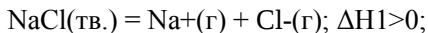
Взаимодействие частиц растворенного вещества с растворителем называется *сольватация*, а если растворитель – вода, то *гидратация*. Продукт взаимодействия – сольват (гидрат). Если сольватация особенно сильная, то сольваты сохраняются не только в растворе, но и в кристаллическом состоянии, например, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Тогда, растворив безводную соль в жидкости, мы обратно (при упаривании) получаем не ее, а сольват.

Таким образом, тепловой эффект растворения состоит из двух слагаемых: затраты энергии на преодоление притяжения между частицами (молекулами или ионами) в исходных веществах и выделение энергии при взаимодействии частиц разных веществ. Поскольку слагаемые имеют разные

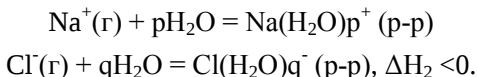
знаки, то сумма (ΔH растворения) может быть и положительной, и отрицательной.

Пример. Растворение твердого хлорида натрия в воде можно мысленно разбить на следующие стадии.

1) разрушение кристалла на свободные (газообразные) ионы:



2) гидратация этих ионов:



Итоговое уравнение: $\text{NaCl(тв.)} + (p+q)\text{H}_2\text{O} = \text{Na}(\text{H}_2\text{O})p^+ \text{ (p-p)} + \text{Cl}(\text{H}_2\text{O})q^- \text{ (p-p)}$, $\Delta H_{\text{раств}}(\text{NaCl}) = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Отсюда видно, что тепловой эффект растворения близок к нулю, это малая разность двух больших величин, и его трудно точно вычислить. Экспериментально измерено: $\Delta H_{\text{раств}}(\text{NaCl}) \gg 2\text{--}4 \text{ кДж/моль}$ (в зависимости от концентрации).

В действительности перечисленные стадии происходят не последовательно, а параллельно. Энтальпия сублимации (переход в газообразное состояние) слишком велика, чтобы этот процесс шел самопроизвольно. Полярные молекулы воды ориентируются на поверхности ионного кристалла и отрывают от него ионы. Аналогично они отрывают полярные молекулы, например, из кристалла сахара.

Если мы смешиваем две жидкости с водородными связями, например, воду и серную кислоту, воду и спирт, то кристаллических решеток здесь нет, но и здесь преодолевается притяжение между одинаковыми молекулами ($\Delta H_1 > 0$) и возникает притяжение между разными ($\Delta H_2 < 0$). Что получится в сумме – трудно предугадать заранее, но из опыта мы знаем, что при смешивании $\Delta H < 0$.

Таким образом, только в газовых растворах и в растворах неполярных молекул можно пренебречь взаимодействием растворителя с растворенным веществом и считать растворение чисто физическим процессом. В остальных случаях образуются прочные соединения растворителя с растворенным веществом (обычно переменного состава).

Признаки прочного межмолекулярного взаимодействия

1) ΔH растворения < 0 , значит, образуются новые прочные связи. Но поглощение теплоты ($\Delta H > 0$) при растворении кристаллов в жидкости – это не признак химического взаимодействия, т. к. для превращения кристаллов в жидкость всегда требуется затратить теплоту плавления. Толь-

ко если ΔH растворения твердого вещества заметно меньше, чем ΔH плавления, – это можно считать признаком сольватации.

2) Образование кристаллосольватов.

3) У раствора появляются новые свойства, отсутствующие у компонентов. Например: CuSO_4 и вода бесцветны, а их раствор голубой; CoCl_2 (крист.) и спиртовой раствор – синие, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (крист.) и водный раствор – розовые; уксусная кислота и вода очень плохо проводят ток, а их раствор – гораздо лучше и т. д.

1.6 Факторы, влияющие на растворимость веществ

1) ПРИРОДА СМЕШИВАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ. Мы уже видели, что в веществах с полярными молекулами (особенно с водородными связями) и в ионных веществах существует сильное взаимное притяжение частиц. Поэтому такие вещества не будут легко дробиться (смешиваться с другими), если в растворе не будет сильного притяжения между частицами разных веществ, т. е. большая величина ΔH_1 должна быть полностью или почти полностью скомпенсирована отрицательной величиной ΔH_2 . Отсюда следует, что *вещества с ионной связью или с полярными молекулами должны гораздо лучше растворяться в полярных или ионных растворителях, чем в растворителях с неполярными молекулами. Соответственно, вещества с неполярными молекулами лучше растворяются в неполярных растворителях и хуже в полярных, а металлы в металлах.* Это правило сформулировано еще алхимиками: подобное растворяется в подобном. Не следует путать полярные связи и полярные молекулы. Связь C–Cl полярна, но в молекуле CCl_4 эти связи расположены симметрично и их дипольные моменты при сложении дают нуль, поэтому молекула в целом неполярна. Молекула воды полярна только потому, что она угловая. Если бы она была линейной, как CO_2 , она была бы неполярна, $T_{\text{кип}}$ была бы намного ниже.

Таким образом, если на одежде жирное пятно, его лучше смывать не водой, а бензином, CCl_4 или другим неполярным растворителем, а если пятно от соли или сахара – то лучше водой, а не бензином. Точно так же в металлургии: металлы в жидком состоянии обычно хорошо растворяют друг друга и плохо растворяют вещества с ионной связью (собственные оксиды, фосфаты, силикаты, фториды), которые образуют отдельную жидкую фазу – шлак.

2) ТЕМПЕРАТУРА. Здесь, как и в любых других равновесиях, действует принцип Ле Шателье. При нагревании растворимость возрастает, если $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ (и тем сильнее, чем больше ΔH), и убывает, если $\Delta H_{\text{раств}} < 0$. Для твердых веществ более характерно первое, а для газов – второе, хотя бывает и наоборот. Это особенно наглядно в случае солей,

образующих кристаллогидраты. При растворении кристаллогидрата в воде не может быть сильной гидратации, поскольку вещество уже гидратировано. Поэтому преобладает первое слагаемое, и $\Delta H_{\text{раств}} > 0$. Если мы берем ту же соль в безводном виде, но знаем, что она способна давать кристаллогидрат, то можно ожидать, что у нее преобладает второе слагаемое и $\Delta H_{\text{раств}} < 0$. Поэтому графики зависимости растворимости от температуры у кристаллогидрата и безводной соли часто имеют противоположный наклон.

Таким образом, чаще при растворении твердых или жидких веществ в жидкостях растворимость возрастает с повышением температуры, а для газов – убывает.

3) ДАВЛЕНИЕ. Как уже обсуждалось, давление влияет в основном на процессы с участием газов.

Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа.

Это закон Генри. Он может быть выражен уравнением

$$\omega_B = k_B \cdot p_B,$$

где ω_B – массовая доля газа в насыщенном растворе; p_B – парциальное давление газа над раствором; k_B – коэффициент пропорциональности, называемый *константой Генри*, характеризующий растворимость данного газа в данном растворителе.

Он справедлив только для разбавленных растворов, при не очень высоких давлениях и условии, что при растворении нет ни диссоциации, ни ассоциации (иначе изменится уравнение реакции). Например, для HCl в воде он неприменим, а для O₂, N₂, NO применим. По уравнению состояния газа его объем обратно пропорционален давлению. Поэтому объем газа, способного раствориться в данном количестве растворителя, по закону Генри не зависит от давления. Можно сказать: в 1 л воды при 20 °C растворяется 31 мл кислорода, не указывая давление. Если повысить давление, то количество молекул кислорода в растворе возрастет, но объем растворенного газа будет тот же.

Зависимость растворимости газов от давления видел всякий, кто открывал бутылку лимонада, пива или шампанского. Внутри бутылки повышенное давление, и углекислый газ находится в растворе. При открывании давление падает, газ смешивается с воздухом, и парциальное давление CO₂ падает еще сильнее. Раствор становится пересыщенным, и из него выделяются пузырьки газа.

4) ПРИСУТСТВИЕ ТРЕТЬЕГО ВЕЩЕСТВА. Его влияние может быть разнообразно. Важнейшие случаи:

а) это вещество сильно сольватируется, связывает много молекул растворителя и этим уменьшает растворимость (пример: спирт по отношению к растворам солей);

б) это вещество связывает молекулы или ионы растворяемого вещества и этим повышает растворимость (пример: аммиак, связывающий ионы меди и повышающий растворимость $\text{Cu}(\text{OH})_2$);

в) это вещество дает ионы, одноименные с ионами растворяемого вещества, и тем смещает равновесие растворения влево (пример: в насыщенном растворе CaSO_4 существует равновесие $\text{CaSO}_4 (\text{тв}) = \text{Ca}^{2+} (\text{р-р}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{р-р})$. Добавляя крепкий раствор хлорида кальция, мы увеличиваем концентрацию ионов кальция, и часть сульфата выпадает).

При добавлении $\text{HCl}(\text{г})$ к насыщенному раствору NaCl действуют причины (а) и (в).

1.7 Идеальные и реальные растворы. Количественное выражение коллигативных свойств растворов

Коллигативные свойства – это свойства, которые у идеальных растворов зависят только от концентрации растворенных частиц и не зависят от их природы. Сюда относятся осмотическое давление π , понижение давления пара Δp , повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$, понижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$.

Идеальный раствор, подобно идеальному газу, – это раствор, где можно пренебречь взаимодействием компонентов. Сильно разбавленные растворы можно почти всегда считать идеальными, а концентрированные – только при отсутствии теплового эффекта смешения: $\Delta H_{\text{смеш}} = 0$ (обычно добавляют еще условие $\Delta V_{\text{смеш}} = 0$, но, как показано выше, это малосущественно). Более распространенное определение идеального раствора – это раствор, подчиняющийся закону Рауля. Испарение жидкости и конденсация пара – это противоположные процессы. Если они идут с одинаковыми скоростями, то наступает равновесие: устанавливается некоторое стабильное давление насыщенного пара. В растворе концентрация молекул растворителя меньше, чем в чистом растворителе, и площадь, занятая ими на поверхности, тоже меньше, поэтому вероятность вылета молекулы в газовую фазу меньше, и давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем (при той же температуре). Это качественно ясно по принципу Ле Шателье.

Первый закон Рауля связывает давление насыщенного пара над раствором с его составом. Он формулируется следующим образом: **парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо**

пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

$$P = P_0 \cdot \chi,$$

где P – парциальное давление пара компонента; P_0 – давление пара над чистым компонентом; χ – мольная доля компонента в растворе.

Отношение разности давления пара чистого растворителя и парциального давления его пара над раствором называется относительным понижением парциального давления пара растворителя над раствором:

$$(P_0 - P)/P_0.$$

Для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В (компонент А считаем растворителем), удобнее использовать другую формулировку: **относительное понижение парциального давления пара растворителя над раствором не зависит от природы растворенного вещества и равно его мольной доле в растворе.**

Математическим выражением закона Рауля в данном случае является уравнение

$$(P_0 - P)/P_0 = \chi_B,$$

где $\chi_B = (1 - \chi)$ – мольная доля растворенного вещества; $(P_0 - P)/P_0$ – относительное понижение парциального давления пара растворителя над раствором.

Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называются идеальными. Идеальными при любых концентрациях являются растворы, компоненты которых очень близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т. п.), и образование которых не сопровождается изменением объема и выделением либо поглощением теплоты. В этом случае силы межмолекулярного взаимодействия между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы, и образование раствора обусловлено лишь энтропийным фактором.

Из этого вытекают два других важных явления.

1. Повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем

Жидкость может испаряться с поверхности при любой температуре (T). А $T_{\text{кип}}$ – это T , при которой стабильны пузырьки пара внутри жидкости, т. е. давление насыщенного пара равно внешнему давлению (известно, что в горах вода кипит ниже 100°C). Если давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над растворителем, то, чтобы довести его до атмосферного, требуется более высокая T , т. е. $T_{\text{кип}}$ раствора выше. Рауль установил, что **для разбавленных растворов неэлектролитов**

повышение температуры кипения пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \mathcal{E}_T \cdot C_m,$$

где $\Delta T_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя; C_m – моляльная концентрация раствора; $\mathcal{E}_T$ – эбулиоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя, но не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды $\mathcal{E}_T$ равна 0,52.

Это рассуждение основано на предположении, что растворенное вещество нелетуче (водные растворы солей, гидроксидов, сахаров, глицерина и т. п.). Если же растворенное вещество летуче, оно вносит свой вклад в давление пара над раствором. Парциальное давление пара растворителя по-прежнему понижается, а суммарное давление пара может и повыситься. Растворение нелетучего вещества повышает $T_{\text{кип}}$, а растворение летучего – не всегда.

2. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем

Температура замерзания (кристаллизации, плавления) – это T , при которой жидкость находится в равновесии с собственными кристаллами. Выше этой T кристаллы нестабильны и плавятся, ниже – жидкость нестабильна и кристаллизуется (хотя в отсутствие зародышей кристаллизация переохлажденной жидкости может задержаться).

С увеличением концентрации растворенных веществ температура начала кристаллизации жидкого раствора понижается при условии, что кристаллизуется чистый растворитель.

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_T \cdot C_m,$$

где $\Delta T_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя; C_m – моляльная концентрация раствора; K_T – криоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя, но не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды K_T равна 1,86.

Мы изучили три метода исследования растворов: определение давления насыщенного пара, криоскопический и эбулиоскопический. Среди других методов изучения растворов очень интересен метод осмотического давления.

1.8 Осмотическое давление

Растворенное вещество по своему поведению во многих отношениях похоже на газ. Так, растворенное вещество, как и газ, стремится равномерно распределиться по всему объему раствора. Если неокрашенный

растворитель привести в соприкосновение с окрашенным раствором (окраска вещества для удобства наблюдения), то вы увидите, что оно (растворенное вещество) проникает в неокрашенную жидкость (растворитель). Происходит **диффузия** – переход молекул растворенного вещества через поверхность раздела в растворитель и одновременно молекул растворителя в раствор. Такая встречная двусторонняя диффузия растворенного вещества и растворителя продолжается до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия или пока энтропия системы не станет максимальной.

Можно сделать диффузию односторонней, разделив некоторый раствор и растворитель полупроницаемой перегородкой (мембраной), проницаемой для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества.

Если сосуд разделить полупроницаемой перегородкой на две части (А и В) и одну часть (А) наполнить водой, а вторую (В) – водным раствором какого-либо вещества, то вода будет проходить из части А в часть В (рис. 1.1).

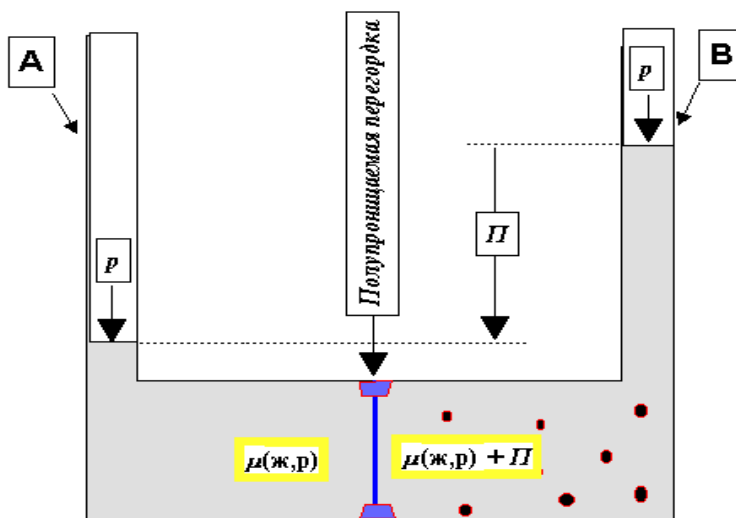


Рис. 1.1 Прибор для определения осмотического давления

Явление самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется *осмосом*. Через некоторое время объем раствора в части В увеличится и его уровень поднимется выше уровня растворителя в части А на высоту Π .

В результате увеличения объема раствора в части В возникает гидростатическое давление, называемое осмотическим давлением, которое количественно оценивается высотой Π подъема жидкости в части В.

Процесс перехода растворителя в раствор самопроизволен, но обратный процесс самопроизвольно осуществляться не может, и для разделения раствора на растворитель и растворенное вещество следует затратить работу. Если в части В с раствором увеличить давление, то растворитель будет переходить в обратном направлении через мембрану в часть А. Этот процесс называется *обратным осмосом*, его используют для опреснения морской воды (Рис. 1.2).

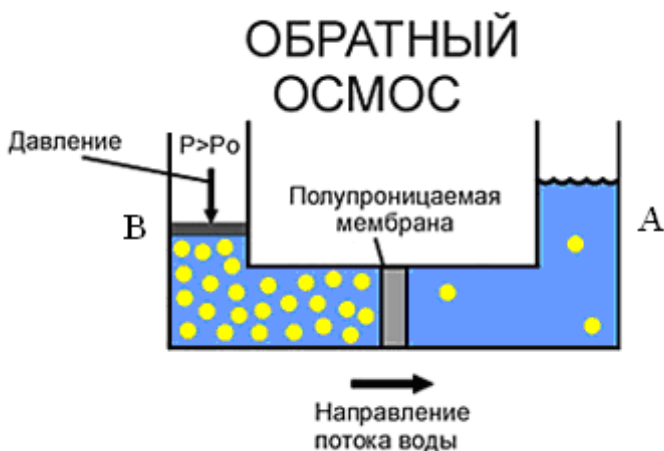


Рис. 1.2 Обратный осмос

Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества и температуры. Так, при увеличении концентрации c сахарозы в воде в два раза осмотическое давление возрастает примерно в два раза, при увеличении концентрации c в три раза осмотическое давление возрастает почти так же и т. д. Это можно записать следующим образом: $\Pi \sim c$, где c – мольная (молярная) концентрация.

При повышении температуры на один градус осмотическое давление возрастает на $1/273$ часть своего первоначального значения. При повышении температуры на 10 градусов осмотическое давление возрастает на $10/273$ и т. д. При повышении температуры T (в К) в два раза осмотическое давление возрастает также в 2 раза. Таким образом, выполняется зависимость: $\Pi_{\text{осм}} \sim T$.

Объединяя обе зависимости (от концентрации и температуры) и вводя коэффициент пропорциональности R , получаем:

$$P_{\text{ОСМ}} = R \cdot c \cdot T.$$

Для нахождения численного значения R подставим в эту формулу значения осмотического давления, концентрации c и температуры T для одного из опытов. Так, при концентрации сахарозы 0,01 моль/л и температуре 0 °C (273 К) осмотическое давление составило 22 700 Па, поэтому

$$R = P_{\text{ОСМ}} / (c \cdot T) = 22\,700 / (0,01 \cdot 273) = 8315 \text{ Па} \cdot \text{л} / (\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Этот результат интересен тем, что он показывает удивительную взаимосвязь и взаимозависимость явлений природы. Мы нашли, что численное значение коэффициента пропорциональности R в выражении осмотического давления совпадает со значением универсальной газовой постоянной (8314 Па·л/К·моль).

Из этого следует, что осмотическое давление раствора, содержащего 1 моль/л сахарозы (глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, глицерина $\text{CH}_2\text{OHCHONCH}_2\text{OH}$, этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ или любого другого неэлектролита), равно 2 270 000 Па (22,4 атм), а осмотическое давление раствора, в котором на 22,4 л приходится 1 моль сахарозы, составит 101 325 Па (1 атм). Следовательно, при $T = 273 \text{ К}$ и $P_{\text{ОСМ}} = 101\,325 \text{ Па}$ (нормальные условия) раствор, содержащий 1 моль сахарозы, должен занимать объем 22,4 л. Этот пример иллюстрирует аналогию между поведением вещества в растворенном и газообразном состояниях.

Осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при данной температуре, занимало тот же объем, который занимает раствор (закон и уравнение Вант-Гоффа):

$$P_{\text{ОСМ}} = C_M RT.$$

Таким образом, величина осмотического давления раствора пропорциональна концентрации (молярной) растворенного в нем вещества.

С учетом того, что $C_M = n/V$, получаем:

$$P_{\text{ОСМ}} = nRT/V \text{ или } P_{\text{ОСМ}} \cdot V = nRT.$$

Полученное уравнение по форме напоминает уравнение состояния идеального газа Клапейрона – Менделеева.

Каждое из четырех коллигативных свойств может использоваться для экспериментального определения молекулярной массы растворенного вещества. Зная массу вещества, взятого для приготовления раствора, и найдя из коллигативных свойств его молярную, моляльную концентрацию или молярную долю, можно вычислить молярную массу. Наиболь-

шую точность обеспечивает измерение осмотического давления (хотя оно наиболее длительное, т. к. осмотическое равновесие устанавливается медленно).

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются **изотоническими**. Они содержат равное количество осмотически активных частиц.

Осмоз и осмотическое давление имеют огромное значение в биологических явлениях, т. к. оболочки клеток биологических тканей являются полупроницаемыми перегородками.

Осмотическое давление клеточного сока растений изменяется от $2,0 \cdot 10^5$ Па (у болотных растений) до $4,5 \cdot 10^6$ Па (у степных). Вследствие осмоса вода и питательные растворы поднимаются из почвы по корням и далее по стволу растения на значительную высоту. Тканевые жидкости млекопитающих имеют осмотическое давление $6,7 \cdot 10^5$ – $8,1 \cdot 10^5$ Па. Осмотическое давление крови млекопитающих близко к осмотическому давлению океанской воды.

Осмотическое давление внутри живых клеток обуславливает прочность и упругость тканей, и благодаря ему осуществляется солевой обмен живой ткани с окружающей средой. Если раствор находится в замкнутом пространстве, например в клетке крови, то осмотическое давление может привести к разрыву клеточной мембраны. Именно по этой причине лекарства, предназначенные для введения в кровь, растворяют в изотоническом растворе, содержащем столько хлорида натрия (столовой соли), сколько нужно, чтобы уравновесить осмотическое давление, создаваемое клеточной жидкостью. Если бы вливаемые лекарственные препараты были изготовлены на воде, осмотическое давление, заставляя воду проникать в клетки крови, приводило бы к их разрыву. Если же ввести в кровь слишком концентрированный раствор хлорида натрия, то вода из клеток будет выходить наружу, и они сожмутся.

Даже небольшое изменение осмотического давления у человека вызывает чувство дискомфорта. Например, чувство жажды после употребления соленой пищи обусловлено потребностью организма: восстановить нормальное осмотическое давление.

Животные или растительные клетки можно разрушить, если поместить их в неизотонические растворы. Например, помещая эритроциты (красные кровяные тельца) в дистиллированную воду, можно наблюдать, как вначале клетки будут набухать, а затем разорвутся, и их содержимое вытечет в воду, окрашивая ее в красный цвет гемоглобином. В концентрированных растворах солей будет отмечаться обратное явление: обезвоживание клеток, их сморщивание.

Кстати, это явление широко применяется для консервирования пищевых продуктов с использованием больших концентраций соли или сахара.

В организме осмотическое давление должно быть постоянным ($\approx 7,7$ атм.). При болезнях больным вводят изотонические растворы. Это растворы, осмотическое давление которых равно π ПЛАЗМЫ $\approx 7,7$ атм. (0,9 % NaCl – физиологический раствор, 5 %-ный раствор глюкозы). Растворы, у которых π больше, чем у π ПЛАЗМЫ, называются **гипертоническими**. В медицине они применяются для очистки ран от гноя (10 %-ный раствор NaCl), для удаления аллергических отеков (10 %-ный раствор CaCl₂, 20 %-ный раствор глюкозы), в качестве слабительных лекарств (Na₂SO₄·10H₂O, MgSO₄·7H₂O). Растворы, у которых π меньше, чем у π ПЛАЗМЫ, называются **гипотоническими**.

Осмотическое давление разбавленного раствора ($c < 0,01$ моль/л) прямо пропорционально мольной концентрации растворенного вещества, т. е. пропорционально числу частиц, находящихся в данном объеме раствора. Свойства растворов, зависящие от числа частиц, называются **коллативными**. К этим свойствам относятся понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания. Все эти свойства пропорциональны числу растворенных частиц.

2. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.1 Явление электролитической диссоциации

Законы Рауля и Вант-Гоффа справедливы для разбавленных водных растворов определенных классов растворенных веществ (особенно органических: спиртов, альдегидов, кислот, сахара и др.). Но, оказывается, свойства растворов не всех веществ подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа. Анализируя экспериментальные данные осмотического давления для растворов неорганических солей, кислот и щелочей, Вант-Гофф обнаружил, что результаты не совпадают с рассчитанными по уравнению $\Pi_{\text{ОСМ}} = C_m RT$.

Экспериментальные значения осмотического давления для растворов этих классов веществ оказались явно большими, чем рассчитанные по уравнению.

Подобные же отклонения измеренных величин от вычисленных по соответствующим уравнениям законов Рауля наблюдались и для температур начала кипения, кристаллизации и давления насыщенного пара: температура начала кипения раствора оказалась много выше, температура начала замерзания – много ниже, давление насыщенного пара растворителя – много меньше.

Воспользоваться уравнениями Вант-Гоффа и Рауля можно было бы, если ввести в них поправочный коэффициент. Вант-Гофф ввел в уравнение для осмотического давления раствора поправочный коэффициент « i », назвав его изотоническим коэффициентом (коэффициент равного давления). Выражение для осмотического давления для растворов, не подчиняющихся закону Вант-Гоффа, тогда запишется в таком виде:

$$\Pi_{\text{ОСМ}} = i C_m RT.$$

Физический смысл изотонического коэффициента пока не ясен. Это просто поправочный коэффициент. Численно его определяют для растворов разных веществ (например, поваренной соли NaCl , серной кислоты H_2SO_4 , гидроксида натрия NaOH и т. п.) и их различных концентраций. Для растворов солей, кислот, щелочей он больше единицы и при разбавлении растворов приближается к целочисленным значениям натурального ряда: 1, 2, 3, 4, 5 Для хлорида калия KCl , например, он растет и приближается к значению 2, а для хлорида бария BaCl_2 – к 3 (см. табл. 6).

Подстановка изотонического коэффициента « i » в уравнения Рауля

$$\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot \Delta t_{\text{н}} \cdot C_m \text{ и } \Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{зам}} \cdot C_m$$

позволяет использовать и их для расчетов свойств разбавленных растворов всех веществ.

Формально, исходя из этих уравнений, изотонический коэффициент показывает, во сколько раз экспериментальное (опытное) значение того или иного свойства раствора отличается от теоретически рассчитанного по законам Рауля и Вант-Гоффа:

$$i = \frac{\Pi_{\text{осм}} \Delta T_{\text{кип}} \Delta T_{\text{зам. опытное}}}{\Pi_{\text{осм}} \Delta T_{\text{кип}} \Delta T_{\text{зам. теоретич}}}$$

Таблица 2.1 – Значения изотонического коэффициента для растворов некоторых веществ в воде при 18 °С

Растворяемое вещество	Концентрация	Изотонический коэффициент i
KCl	0,1н	1,85
	0,01н	1,93
	0,001н	1,98
BaCl ₂	0,1н	2,5
	0,01н	2,76
	0,001н	2,9
HCl	1н	1,568
HNO ₃	1н	1,64
H ₂ SO ₄	1н	2,02
CH ₃ COOH	1н	1,008
KOH	1н	1,77
LiOH	1н	1,63
NH ₄ OH	1н	1,004

Во все эти выражения, не считая постоянных величин: эбулиоскопической $\Delta T_{\text{эб}}$ и криоскопической $K_{\text{зам}}$ констант, газовой постоянной R и температуры T , входит концентрация растворенного вещества, т. е. количество частиц растворенного вещества остается неизменным при растворении. Свойства же растворов при растворении этих веществ отличаются от теоретически рассчитанных.

На примере проведем расчет значения изотонического коэффициента из экспериментальных данных.

Пример 1. При растворении 0,1 молярной массы эквивалента сульфата цинка ZnSO_4 в 1 литре раствора его осмотическое давление при 0 °С оказывается равным $1,59 \cdot 10^5$ Па. Во сколько раз отличается опытное значение осмотического давления от теоретического, т. е. каков изотонический коэффициент?

Решение. Теоретическое значение осмотического давления $\Pi_{\text{осм. теор}}$ можно рассчитать по закону Вант-Гоффа:

$$\Pi_{\text{осм. теор}} = C_{\text{м}} \cdot RT.$$

Т. к. дана нормальная концентрация (эквивалентная), равная 0,1н, то молярная концентрация этого раствора будет в 2 раза меньше и составит величину 0,05 М (0,05 моля в 1 литре раствора).

Подставляя численные значения в уравнение Вант-Гоффа, получим:

$$\Pi_{\text{осм. теор}} = 0,05 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 273 = 1,135 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Зная опытное и теоретическое значения осмотического давления, найдем их отношение

$$i = \frac{1,59 \cdot 10^5}{1,135 \cdot 10^5} \approx 1,4$$

2.2 Сущность явления электролитической диссоциации

Шведский ученый Свант Аррениус (1839–1927), занимаясь изучением электропроводности растворов, обратил внимание на то, что все растворы солей, кислот, оснований, которые не подчиняются законам Вант-Гоффа и Рауля, обладают способностью проводить электрический ток. Он провел исследования электропроводности растворов в зависимости от концентрации растворенных веществ и обнаружил, что с увеличением концентрации растворенных веществ увеличивается и электропроводность растворов. На основании результатов своих опытов С. Аррениус показал, что, измеряя электропроводность растворов, можно рассчитать также и величину изотонического коэффициента, а соответственно, и осмотическое давление и температуры начала кипения и кристаллизации растворов.

Величины изотонического коэффициента, выведенные из изучения электропроводности растворов, оказались близки величинам изотонического коэффициента, полученным Вант-Гоффом при изучении осмотического давления тех же растворов. С. Аррениус высказал смелую гипотезу, что молекулы растворенного вещества в растворе распадаются (под действием молекул растворителя) на заряженные частицы (подвергаются электролитической диссоциации) – ионы, которые и обуславливают перенос электрических зарядов, т. е. электропроводность растворов. При этом под действием электрического поля катионы (+) движутся к катоду (–), а анионы (–) – к аноду (+).

Распад молекул на ионы – это увеличение концентрации частиц в растворе и, как следствие, увеличение того или иного свойства растворов (осмотического давления, например), зависящего от концентрации частиц.

Если бы, например, хлорид натрия NaCl находился в воде в виде целых молекул, то изотонический коэффициент был бы равен единице. Но

т. к. в действительности коэффициент i значительно больше единицы, следует вывод, что хлорид натрия частично диссоциирован (распался) на ионы. Поэтому в данном случае при разбавлении изотонический коэффициент стремится к целочисленному значению $i = 2$. А в случае, например, BaCl_2 , молекула которого распадается на три частицы (ион Ba^{2+} и два иона Cl^-), изотонический коэффициент должен быть при предельном разбавлении равен $i = 3$.

Благодаря гипотезе С. Аррениуса становится понятным и физический смысл понятия изотонического коэффициента. Он показывает, во сколько раз увеличилось количество частиц в растворе по сравнению с растворенным количеством:

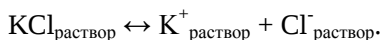
$$i = \frac{\text{фактическое количество ионов в единице объема}}{\text{количество молекул растворенных в единице объема}}.$$

Взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя при растворении настолько сильное, что молекулы растворенного вещества теряют свою индивидуальность, превращаются в ее фрагменты. Процесс растворения, как таковой, сопровождается деструкцией первоначальных (исходных) частиц растворяемого вещества.

В дальнейшем С. Аррениус развил свою гипотезу в стройную теорию, получившую название *теории электролитической диссоциации*.

Вещества, растворы и расплавы которых обладают ионной проводимостью, называют *электролитами*.

Изучение растворов электролитов показало, что изотонический коэффициент i только в некоторых случаях приближается к целочисленным значениям (1, 2, 3, 4 ...) даже при бесконечно больших разбавлениях. В основном же он имеет дробные значения (см. табл. 2.1). Из этого следует, что не все растворенные молекулы диссоциируют на ионы. Измерения электропроводности также показывают, что с разбавлением растворов электропроводность повышается, а с увеличением концентрации растворенного вещества после определенного значения происходит ее понижение. Очевидно, это явление связано с неполной и обратимой диссоциацией молекул растворенного вещества, т. е. наряду с процессом распада молекул происходит соединение распавшихся частиц образованием исходных молекул или ионных ассоциатов, которые образуют контактные ионные пары. Растворение веществ немолекулярного строения, имеющих ионную кристаллическую решетку, в полярном растворителе протекает последовательным отрывом с поверхности твердого электролита катионов и анионов, например, того же хлорида калия KCl :



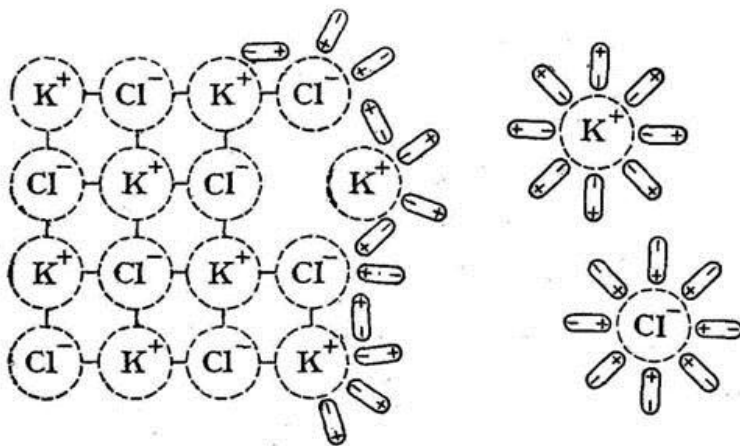


Рис. 2.1. Растворение кристаллов хлорида калия

В растворе молекулы попадают под влияние электрического поля соседних молекул растворителя, и в них могут произойти существенные изменения, связанные со структурой молекул. В частности, молекулы, которые неполярны сами по себе, становятся полярными, связи между частицами в молекулах растворенного вещества деформируются, ослабляются и возможен их полный разрыв. В результате в растворе из молекулы растворенного вещества появляются ионы, окруженные полярными молекулами растворителя (говорят: **сольватированные ионы** в общем случае или **гидратированные ионы** в случае водного растворителя).

Полярность молекул растворителя оказывает большое влияние на процессы растворения и диссоциации молекул растворенного вещества. Чем выше дипольный момент, тем выше их способность растворять и тем вероятнее процесс диссоциации растворенных молекул. Дипольный момент μ характеризует только отдельно взятые молекулы, а *диэлектрическая проницаемость* их общее свойство как среды (растворителя, растворов) разных веществ и концентраций, и поэтому она более удобна в практическом отношении.

Диэлектрическая проницаемость ϵ показывает, во сколько раз напряженность поля ($E_{\text{среда}}$) с данным веществом ниже, чем напряженность поля в вакууме ($E_{\text{вакуум}}$): $\epsilon = E_{\text{вакуум}} / E_{\text{среда}}$.

Растворитель, характеризующийся большим значением диэлектрической постоянной ϵ , ослабляет стремление ионов соединиться в молекулы в большей степени. Электрическое поле, создаваемое ионами растворен-

ного электролита, ослабляется полем, создаваемым полярными молекулами растворителя.

Таким образом, чем больше диэлектрическая проницаемость среды, тем в большей степени ионы изолированы друг от друга в растворе.

Эти рассуждения согласуются с эмпирическим правилом: степень диссоциации растворенного вещества при данных условиях пропорциональна диэлектрической постоянной растворителя.

Значения диэлектрической проницаемости некоторых растворителей при 25 °С приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Диэлектрическая проницаемость некоторых растворителей

Растворитель	вода H ₂ O	муравьиная кислота НСООН	Этиловый спирт C ₂ H ₅ ОН	Ацетон C ₃ H ₆ O	хлороформ CHCl ₃	Бензол C ₆ H ₆
Диэлектрическая проницаемость	78,3	57,9	25,2	20,7	4,72	2,28

Из обычных растворителей наивысшей диэлектрической проницаемостью обладает вода. Ее диэлектрическая проницаемость равна 78,3. Поэтому в ней молекулы растворяемого (растворенного) вещества диссоциируют на ионы.

Диэлектрические проницаемости таких растворителей, как хлороформ, бензол, петролейный эфир (смесь углеводородов), в которых практически не происходит диссоциация, очень малы.

В случае полярных молекул (например, галогенводороды HX) распад на ионы происходит при взаимодействии с полярными молекулами растворителя.

Образование растворов электролитов приводит к уменьшению растворимости в них нейтральных молекул, например, растворимость газообразного хлора Cl₂ в воде при 20 °С и 1 атм составляет 2–3 литра в 1000 г воды, а в 26 %-м растворе NaCl растворимость хлора понижается до 300 мл в 1000 г раствора.

Необходимым условием, определяющим возможность процесса электролитической диссоциации, является наличие в растворяемом веществе ионных или полярных связей, а также достаточная полярность самого растворителя. Количественная оценка процесса электролитической диссоциации дается двумя величинами: **степенью диссоциации α** и **константой диссоциации K** .

Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул растворенного вещества при данных условиях используют понятие степень диссоциации. Обозначают ее, обычно, буквой α .

Степень диссоциации по своему смыслу – это доля распавшихся на ионы молекул. Она равна отношению числа распавшихся на ионы молекул (формульных единиц) к общему числу растворенных молекул (формульных единиц):

$$\alpha = \frac{\text{число растворенных молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число растворенных молекул}}.$$

Например, если из каждых 100 молекул хлорида натрия при растворении распалось на ионы 85, то степень диссоциации $\alpha = 0,85$, или в процентах 85 %.

Степень диссоциации зависит и от природы растворителя и растворяемого вещества, температуры и концентрации. С увеличением температуры степень диссоциации увеличивается, т. к. повышается вероятность разрыва связей между ионами в молекулах растворенного вещества. И наоборот, с увеличением концентрации растворенного вещества степень диссоциации уменьшается, потому что в растворе появляется значительное количество ионов, и скорость обратного процесса (ассоциации) возрастает. Влияние природы растворителя и растворяемого вещества на степень диссоциации связано с характером собственных связей и их энергией в молекулах веществ и взаимодействием молекул между собой.

По величине степени диссоциации все электролиты условно подразделяют на 3 группы. Растворы, в которых определяемая (кажущаяся) степень диссоциации растворенного вещества составляет величину большую 30 % ($\alpha > 30\%$), называют сильными электролитами, растворы со степенью диссоциации α меньше 3 % ($\alpha < 3\%$) – слабыми электролитами. Растворы со степенью диссоциации растворенного вещества в промежуточной области $\alpha = 3 / 30\%$ называют средними электролитами.

К сильным электролитам в водном растворе относятся почти все соли, многие неорганические кислоты (HSFO_3 , HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , HBr , HI , HNO_3 и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (NaOH , KOH , Ba(OH)_2 и др.).

К слабым электролитам относятся водные растворы H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , одноосновные органические кислоты, гидроксиды многих металлов (Cu(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Ni(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Al(OH)_3 и многие другие), соли ртути HgCl_2 , CdCl_2 и некоторые другие.

Средними электролитами принято считать водные растворы фосфорной, сернистой, муравьиной, щавелевой и некоторых других кислот (табл. 2.3).

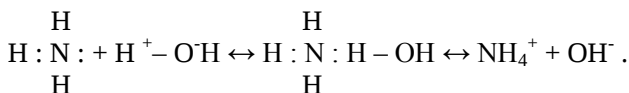
Таблица 2.3. Степень диссоциации в водных растворах некоторых кислот, оснований и солей при температуре 18 °С

Сильные электролиты	HCl	HNO ₃	Ba(OH) ₂	KOH	KCl	NaCl
Концентрация	1M	1M	1н	1н	0,1н	0,1н
Степень диссоциации	0,784	0,820	0,69	0,77	0,86	0,80
Средней силы электролиты	HF	H ₃ PO ₄				
Концентрация	1M	0,5н				
Степень диссоциации	0,079	0,170				
Слабые электролиты	H ₂ S	H ₃ BO ₃	HCN	H ₂ CO ₃	CH ₃ COOH	NH ₄ OH
Концентрация	0,1M	0,1M	0,1н	0,1M	1M	1M
Степень диссоциации	0,0007	0,0001	0,0001	0,0017	0,004	0,004

Другим возможным механизмом образования ионов при растворении является образование нового химического соединения в растворе с последующей его диссоциацией. То есть возможен полный или частичный перенос электронов между частицами растворяемого вещества и растворителя (донорно-акцепторное взаимодействие, например). В результате ионизируется не растворяемое вещество, а продукт его взаимодействия с растворителем.

Например, растворение аммиака в воде можно изобразить следующими равновесными процессами:

$\text{NH}_3 (\text{газ}) + \text{H}_2\text{O} (\text{жид.}) \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} (\text{раствор}) \leftrightarrow \text{NH}_4^+ (\text{раствор}) + \text{OH}^- (\text{раствор})$,
или с учетом перераспределения электронов между взаимодействующими частицами:



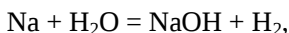
В данном случае поляризованный атом водорода H^+ (ион водорода) молекулы воды, имея свободную орбиталь, взаимодействует по донорно-акцепторному механизму с молекулой аммиака, имеющей свободную валентную пару электронов. В результате образуется ион аммония $[\text{NH}_4]^+$ и связанный с ним ион гидроксила OH^- . Связь между ними под действием полярных молекул растворителя (воды) разрушается, и в растворе появляются отдельные, самостоятельные ионы аммония $[\text{NH}_4]^+$ и OH^- , окруженные молекулами воды. Мы говорим: происходит диссоциация продукта взаимодействия растворяемого и растворителя.

Аналогично происходит диссоциация и при растворении, например, молекул SO_2 и CO_2 , которые можно представить следующими схемами:



Механизмы диссоциации молекул могут быть разными и более сложными, чем представляемые вышеприведенными схемами. Многое зависит от природы молекул растворенного вещества и растворителя, температуры, концентрации.

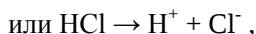
Ионы, образовавшиеся в результате процесса диссоциации, резко отличаются по своим свойствам от частиц, от которых они произошли. Так, например, если при диссоциации молекулы NaCl происходит образование ионов Na^+ и Cl^- , то ион натрия и ион хлора не тождественны по своим химическим свойствам ни атому натрия, ни атому хлора соответственно. В частности, атом натрия вступает в химическую реакцию с водой, отдавая ей свой электрон в соответствии с уравнением



а ион натрия не имеет внешнего валентного электрона и с водой так не реагирует.

Взаимодействие этих ионов с молекулами растворителя осуществляется по механизму ион-дипольного, а также рассмотренных ранее диполь-дипольного, индукционного и дисперсионного взаимодействия. Межмолекулярные связи, как известно, являются ненасыщенными, ненаправленными, и в результате состав образующихся сольватов (гидратов в водных растворах), т. е. число окружающих данный ион частиц растворителя, может быть самым разнообразным. В то же время, химическое соединение обладает определенным составом.

Ионы в растворе всегда сольватированы. Так, например, в воде нет ионов Cu^{2+} , а существуют сложные гидратированные ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, окруженные ориентированными многочисленными молекулами воды. Ион водорода H^+ в воде также гидратирован и существует в виде иона гидроксония $[\text{H}_3\text{O}]^+$. Поэтому, когда представляют обычно запись диссоциации в виде простых уравнений типа:



то нужно помнить, это чисто условная запись. В действительности таких простых ионов в растворе нет. Они всегда более сложны, ассоциированы с молекулами растворителя и не только в непосредственной близости самого иона, но и в ближайшей его окрестности (различают несколько гид-

ратных сфер (слоев) окружения). Схематически ионы можно было бы представить как, например: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} n\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{H}_3\text{O}]^+ m\text{H}_2\text{O}$, где n и m – количество молекул воды, которое колеблется в широких пределах и зависит от природы иона, растворителя и от концентрации и температуры раствора.

2.3 Растворы сильных электролитов. Активная концентрация

Рассмотренные ранее закономерности, описываемые законом действующих масс, применимы лишь к слабым и разбавленным растворам, приближающимся к идеальным.

В сильных электролитах растворенное вещество практически диссоциировано нацело (степень диссоциации $\approx 100\%$). Так, например, в водном растворе поваренной соли нельзя обнаружить отдельную молекулу NaCl , а имеются отдельные гидратированные ионы натрия Na^+ и хлора Cl^- . Следовало бы для такого раствора ожидать величину изотонического коэффициента равной двум ($i = 2$), что соответствует распаду молекулы поваренной соли на 2 иона. Но фактически изотонический коэффициент меньше двух и зависит от концентрации (см. табл. 2.1). Причем, чем меньше концентрация, тем ближе значение изотонического коэффициента к теоретической величине – двум.

Факт полной диссоциации растворенного вещества на ионы в растворах сильных электролитов нельзя отрицать. Так почему же свойства растворов (осмотическое давление, электропроводность, температуры начала кипения и замерзания растворов и др.) не соответствуют концентрациям ионов в растворе?

Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим зависимость, например, электропроводности от концентрации растворенного вещества (той же поваренной соли).

Для определения электропроводности раствора, находящегося в сосуде, нужно в него ввести электроды А (положительный электрод) и К (отрицательный электрод).

Измеряя в цепи силу тока амперметром, зная разность потенциалов на электродах, их площадь и расстояние между ними, можно рассчитать электропроводность (величину, обратную сопротивлению) раствора.

Представим себе, что мы в сосуд с чистой водой начали добавлять по одной молекуле поваренной соли NaCl . Молекулы поваренной соли сразу же диссоциируют на ионы. В растворе начинает увеличиваться концентрация заряженных частиц – носителей зарядов. Чем их больше, тем выше электропроводность. Заметим при этом, что ионы в растворе движутся к электродам независимо друг от друга, т. к. их очень мало.

По мере увеличения концентрации растворенных молекул NaCl пропорционально (линейно) должна увеличиваться и электропроводность раствора.

При дальнейшем увеличении концентрации поваренной соли, а, следовательно, и ионов, последних в растворе окажется так много, что они будут находиться в непосредственной близости друг от друга и начнут взаимодействовать между собой. Доля этого взаимодействия будет усиливаться с ростом концентрации.

При этом каждый ион в растворе окажется окруженным роем противоположно заряженных ионов. Двигаться такому рою в растворе под действием внешнего электрического поля будет сложно. Мало того, что размеры такого ассоциата возросли во много раз по сравнению с отдельным ионом, так они еще и движутся в разных направлениях (к разным электродам).

Такое взаимодействие ионов друг с другом и растворителем влияет на скорость их движения в электрическом поле, что ведет в конечном итоге к понижению электропроводности с увеличением концентрации. Понятно, что эти процессы не связаны с изменением истинной степени диссоциации α растворенного вещества, как у слабых электролитов, а обуславливаются взаимодействием ионов между собой, образованием ассоциатов из ионов. Поэтому, определяя электропроводность концентрированного раствора сильного электролита или любое другое свойство, зависящее от концентрации частиц, мы находим его лишь как функцию кажущейся концентрации частиц и соответственно кажущейся степени диссоциации сильного электролита.

Свойство раствора проявляется так, как если бы концентрация ионов в растворе оказалась меньше, чем это соответствует их аналитической концентрации при условии полной диссоциации растворенного вещества. Кажущаяся концентрация соответствует тому или иному свойству, но не отражает истинную аналитическую концентрацию частиц в концентрированных растворах, что и обуславливает неприменимость закона действующих масс, оперирующего истинными концентрациями частиц.

Кажущаяся концентрация выступает в роли *активной* (эффективной), действующей концентрации, соответствующей тому или иному свойству раствора. При использовании величины активной концентрации в соответствующих уравнениях (закона действующих масс, Рауля, Вант Гоффа и др.), они становятся справедливыми при любых концентрациях. Активную концентрацию называют также *активностью*, и обозначают буквой a . Она связана с истинной аналитической концентрацией C простым соотношением

$$a = f \cdot C,$$

где f – коэффициент активности, формально учитывающий все виды взаимодействий частиц в растворе, приводящие к отклонению свойств растворов от идеальных. Его определяют опытным путем, измеряя экспериментальную величину какого-либо свойства раствора и сравнивая ее с теоретическим значением

$$f = \frac{\text{экспериментальная величина свойства раствора}}{\text{теоретическое значение свойства раствора}}$$

Числитель и знаменатель имеют одну и ту же размерность, поэтому коэффициент активности безразмерная величина. Формально коэффициент активности показывает, во сколько раз отличается активная концентрация от истинной аналитической концентрации в растворе.

В табл. 2.4 приведены коэффициенты активности некоторых электролитов в водных растворах при 298 К.

Для предельно разбавленных растворов, где практически отсутствует взаимодействие ионов между собой из-за их удаленности друг от друга, коэффициент активности равен $f = 1$. И тогда активная концентрация и аналитическая совпадают

$$a = C.$$

Активная концентрация также выражается в моль/л, но является как бы действующей, эффективной концентрацией.

Таблица 2.4 – Коэффициент активности f некоторых водных растворов электролитов при 298 К

Концентрация	Растворенное вещество						
моль/1000г							
H ₂ O (См)	NaCl	KCl	NaOH	KOH	HCl	H ₂ SO ₄	CaCl ₂
0,001	0,965	0,966	0,966	0,966	0,966	0,830	0,840
0,01	0,874	0,901	0,900	0,900	0,904	0,544	0,580
0,1	0,778	0,769	0,776	0,776	0,796	0,265	0,518
0,5	0,681	0,651	0,693	0,712	0,758	0,156	0,448
1	0,657	0,607	0,679	0,735	0,809	0,132	0,500
2	0,668	0,576	0,700	0,863	1,010	0,128	0,792

Введение понятия активной концентрации является лишь удобным формальным приемом, позволяющим рассчитывать свойства растворов при высоких концентрациях. Использование этой величины говорит о том, что в растворе существуют какие-то процессы взаимодействия частиц между собой, конкретный механизм которых не раскрывается.

Следует отметить, что значение коэффициента активности для данного раствора зависит, очевидно, от способа выражения концентрации растворенного вещества. Поскольку обычно для характеристики раствора используются молярная доля (χ_B), молярная (C_M) и моляльная (C_m) концентрации, то и используются три различных типа коэффициентов активности.

2.4 Ионная сила (ионность) раствора

Использование понятия активной концентрации не совсем правомерно. В растворе сильных электролитов молекул как таковых практически нет. Свойства растворов обуславливают ионы. Следовательно, нужно говорить об активности не молекул, а ионов: положительных ионов a^+ и отрицательных ионов a^- , и соответственно – о коэффициентах активности положительных и отрицательных ионов f^+ и f^- , поскольку иметь дело с одним видом ионов в растворе невозможно.

Активная концентрация иона пропорциональна его концентрации в растворе:

$$a^+ = f^+ \cdot C^+ \text{ и } a^- = f^- \cdot C^-.$$

В водных растворах коэффициент активности данного вида ионов f^+ и f^- зависит от природы иона (заряда, радиуса), температуры и концентрации всех ионов, присутствующих в растворе (см. табл. 2.4).

Как видно (табл. 2.4), коэффициенты активности ионов изменяются в очень широких пределах: в области разбавленных растворов они стремятся к единице, а в области концентрированных растворов могут достигать десятых и даже сотых долей единицы. В разбавленных растворах (меньше 0,1 моль/л) коэффициенты активности ионов зависят, главным образом, от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе, и мало зависят от природы растворенных веществ.

Суммарное электростатическое взаимодействие между всеми ионами раствора принято характеризовать *ионностью* раствора, или *ионной силой*, обозначаемой обычно I . Если наряду с ионами данного электролита в растворе присутствуют и другие ионы второго электролита, то ионность среды I будет складываться из интенсивностей отдельных полей всех ионов обоих электролитов.

Теория и опыт показывают, что вклад каждого вида ионов в общую интенсивность электрического поля (ионность раствора) пропорционален концентрации этих ионов C и квадрату заряда z иона:

$$I \approx z^2 \cdot C.$$

Таблица 2.5 – Значение коэффициентов активности f^+ ионов в зависимости от ионности раствора при 298 К

Ионность I	Коэффициенты активности ионов f^+ для раствора		
	однозарядных ($z = +1$)	двухзарядных ($z = +2$)	трехзарядных ($z = +3$)
0,0001	0,99	0,95	0,90
0,001	0,96	0,86	0,73
0,005	0,92	0,72	0,51
0,01	0,89	0,63	0,39
0,05	0,81	0,44	0,15
0,1	0,78	0,33	0,08
0,2	0,70	0,24	0,04
0,3	0,66	—	—
0,5	62	—	—

Для водных растворов коэффициент пропорциональности в этом выражении равен 0,5. И тогда ионность раствора, содержащего различные ионы с соответствующими зарядами и концентрациями, определится следующим выражением:

$$I = 0,5 (z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2 + z_3^2 C_3 + \dots z_n^2 C_n) = 0,5 \sum z_i^2 C_i.$$

Зная величину ионности раствора I , можно определить и средние коэффициенты активности ионов f^+ , которые представлены в табл. 2.5.

Для разбавленных водных растворов электролитов (с ионностью $I < 0,01$) коэффициенты активности отдельных ионов могут быть рассчитаны из выражения Дебая – Хюккеля:

$$\lg f_i = -0,51 Z_i^2 \sqrt{I},$$

где f_i , z_i – коэффициент активности и заряд i -го иона (катиона или аниона). По найденным коэффициентам активности отдельных ионов рассчитываются их активные концентрации ионов (a^+ и a^-), а затем и активная концентрация растворенного вещества a .

Средние коэффициенты активности ионов f^+ электролитов также могут быть рассчитаны из уравнения Дебая – Хюккеля, если представить его в более общем виде:

$$\lg f^+ = -A \cdot Z^+ \cdot Z^- \sqrt{I},$$

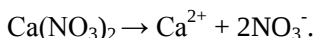
где A – коэффициент, зависящий от природы растворителя и температуры (для водных растворов он равен $A = 0,51$ при 298 К).

Найденные таким образом активные концентрации можно использовать для расчета свойств растворов и констант равновесия любого обратимого процесса (в том числе и диссоциации), протекающего в растворе.

На нескольких примерах рассмотрим расчет ионности среды I , активной концентрации a и коэффициентов активности f .

Пример 1. Рассчитать ионность водного раствора нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, молярная концентрация которого равна 0,02 моль/л.

Решение. Нитрат кальция в растворе диссоциирует практически нацело в соответствии с уравнением



Следовательно, концентрации ионов в растворе будут: $[\text{Ca}^{2+}] = 0,02$ моль/л и $[\text{NO}_3^-] = 2 \cdot 0,02$ моль/л. Т. к. ионность раствора составляет полусумму произведений концентраций каждого иона на квадрат его заряда z :

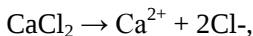
$$I = 0,5(C_M(\text{Ca}^{2+}) \cdot Z^2(\text{Ca}^{2+}) + C_M(\text{NO}_3^-) \cdot Z^2(\text{NO}_3^-)),$$

то, подставляя численные значения, получим

$$I = 0,5 (0,02 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,02 \cdot 1^2) = 0,06.$$

Пример 2. Рассчитать ионность раствора, содержащего 0,01 моль/л хлорида кальция CaCl_2 и 0,01 моль/л соляной кислоты HCl .

Решение. Растворенные вещества диссоциируют в воде почти полностью в соответствии с уравнениями:



Концентрации ионов в растворе следующие: $[\text{Ca}^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[\text{Cl}^-] = (2 \cdot 0,01 + 0,01) = 0,03$ моль/л и концентрация ионов водорода $[\text{H}^+] = 0,01$ моль/л.

Теперь рассчитаем ионность раствора:

$$\begin{aligned} I &= 0,5 (C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot Z^2\text{Ca}^{2+} + C_{\text{Cl}^-} \cdot Z^2\text{Cl}^- + C_{\text{H}^+} \cdot Z^2\text{H}^+) = \\ &= 0,5 (0,01 \cdot 2^2 + 0,03 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,04. \end{aligned}$$

Пример 3. Вычислить средний коэффициент активности водного раствора иодида калия KI , концентрация которого 0,01 моль/л.

Решение. Находим ионность раствора йодида калия, который диссоциирует на ионы: $\text{KI} \rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$. Следовательно, концентрации ионов калия и йода равны по 0,01 моль/л. Тогда ионность раствора будет равна

$$I = 0,5 (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01.$$

Средний коэффициент активности ионов согласно уравнению Дебая-Хюккеля равен:

$$\lg f^+ = -0,51 ZI \cdot ZK^+ \cdot \sqrt{I} = -0,51 \cdot 1^2 \sqrt{0,01} = -0,051.$$

Откуда средний коэффициент активности составляет величину $f^+ \approx 0,89$.

Таким образом, представление об идеальных растворах – это упрощение, хотя и очень полезное. Ближе всего к этому идеалу стоят растворы, состоящие из неполярных и слабо поляризуемых молекул, например, углеводородов. В растворах с полярными молекулами и тем более с ионами очень велико взаимодействие частиц, и они не могут считаться полностью свободными.

Значит ли это, что у реальных растворов не будут проявляться коллигативные свойства? Конечно же, будут, и обычно даже сильнее, чем у идеальных. Но они не будут точно описываться такими простыми уравнениями, как у идеальных растворов (см. выше). Например, если растворенное вещество сильно сольватируется, то есть связывает молекулы растворителя, то давление пара растворителя будет понижено сильнее, чем ожидается по закону Рауля. В этом случае говорят об отрицательном отклонении от идеальности. Гораздо реже встречается положительное отклонение, когда реальное давление пара больше идеального, то есть молекулы как бы выталкиваются из раствора.

Не только закон Рауля, но и все родственные ему количественные закономерности, в частности, закон действия масс, тоже перестают быть точными для неидеальных растворов, если в них использовать обычные концентрации. Поэтому введено понятие активности. *Активность – это термодинамическая величина, имеющая смысл «действующей концентрации», то есть такая величина, которую нужно подставлять вместо концентраций в термодинамические уравнения для идеальных растворов, чтобы они точно выполнялись и для реальных растворов.* Очень важно, что активности, определенные из одних экспериментов (например, через давление пара), применимы и для описания других свойств, например, химических равновесий в растворах. Это доказывает, что они имеют реальный смысл. Коэффициент активности f – это отношение активности к концентрации. Для идеальных растворов он по определению равен единице, для реальных – обычно меньше единицы. Это отражает тот факт, что из-за межмолекулярных и межионных взаимодействий частицы не вполне свободны и ведут себя так, будто их концентрация несколько меньше фактической.

Далее мы будем для простоты везде пользоваться концентрациями (считая все $f = 1$), но не надо забывать, что без учета коэффициентов ак-

тивности расчеты химических равновесий не могут быть точными. Поэтому основное внимание будем обращать на качественную сторону явлений, а равновесные концентрации вычислять с точностью не более 1-2 значащих цифр.

2.5 Ионные реакции в растворе

Реакции ионного обмена - это реакции между ионами, образовавшимися в результате диссоциации электролитов.

Согласно теории электролитической диссоциации все реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами. Они называются ионными реакциями, а уравнения этих реакций - ионными уравнениями. Они проще уравнений реакций, записанных в молекулярной форме, и имеют более общий характер.

При составлении ионных уравнений реакций следует руководствоваться тем, что вещества малодиссоциированные, малорастворимые (выпадающие в осадок) и газообразные записываются в молекулярной форме. Знак ↓, стоящий при формуле вещества, обозначает, что это вещество уходит из сферы реакции в виде осадка, знак ↑ обозначает, что вещество удаляется из сферы реакции в виде газа. Сильные электролиты, как полностью диссоциированные, записывают в виде ионов. Сумма электрических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

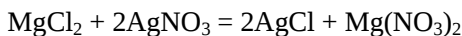
Ионными уравнениями могут быть изображены любые реакции, протекающие в растворах между электролитами. Если при таких реакциях не происходит изменения зарядов ионов (не изменяется степень окисления), то они называются ионообменными.

Правила составления ионных уравнений реакций:

1. Нерастворимые в воде соединения (простые вещества, оксиды, некоторые кислоты, основания и соли) не диссоциируют.
2. В реакциях используют растворы веществ, поэтому даже малорастворимые вещества находятся в растворах в виде ионов.
3. Если малорастворимое вещество образуется в результате реакции, то при записи ионного уравнения его считают нерастворимым.
4. Сумма электрических зарядов ионов в левой и правой части уравнения должна быть одинаковой.

Порядок составления ионных уравнений реакции:

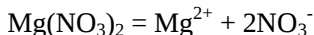
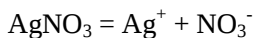
1. Записывают молекулярное уравнение реакции



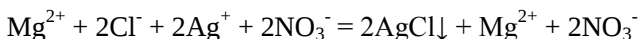
2. Определяют растворимость каждого из веществ в воде с помощью таблицы растворимости

растворим MgCl_2
 растворимо AgNO_3
 нерастворим AgCl
 растворим $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

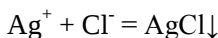
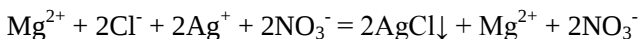
3. Записывают уравнения диссоциации растворимых в воде исходных веществ и продуктов реакции:



4. Записывают полное ионное уравнение реакции

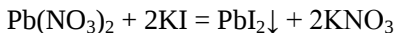


5. Составляют сокращенное ионное уравнение, сокращая одинаковые ионы с обеих сторон:

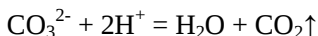
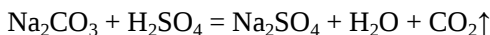


Условия необратимости реакций ионного обмена:

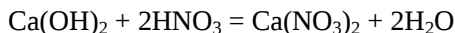
1. Если образуется осадок ($\downarrow$) (смотри таблицу растворимости 2.6)



2. Если выделяется газ ($\uparrow$)



3. Если образуется малодиссоциированное вещество (H_2O)



3а. Если образуются комплексные соединения (малодиссоциированные комплексные ионы)

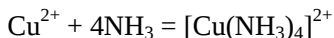
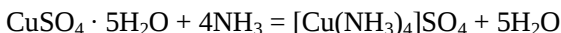


Таблица 2.6 – Таблица растворимости солей, кислот и оснований в воде

анион	OH^-	NO_3^-	Cl^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	CH_3COO^-
катион										
H^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р

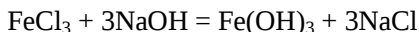
NH_4^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р
K^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Na^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Ag^+	-	Р	Н	Н	М	М	Н	Н	Н	Р
Ba^{2+}	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Р
Ca^{2+}	М	Р	Р	—	М	М	Н	Н	Н	Р
Mg^{2+}	Н	Р	Р	—	Р	Р	Н	Н	Н	Р
Zn^{2+}	Н	Р	Р	Н	М	Р	Н	Н	Н	Р
Cu^{2+}	—	Р	Р	Н	—	Р	—	—	Н	Р
Hg^{2+}	Н	Р	Р	Н	—	—	Н	—	Н	Р
Pb^{2+}	Н	Р	М	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р
Fe^{2+}	Н	Р	Р	Н	М	Р	Н	Н	Н	Р
Fe^{3+}	Н	Р	Р	Н	—	Р	—	—	Н	Р
Al^{3+}	Н	Р	Р	—	—	Р	—	—	Н	Р

Примечание: Р - растворимое (>1 г в 100 г воды); М - малорастворимое (0,001 г - 1 г в 100 г воды); Н - нерастворимое (< 0,001 г в 100 г воды); — - разлагается водой или не существует.

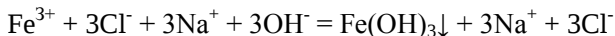
Пример 1. Напишите уравнения реакций между растворами хлорида железа (III) и гидроксида натрия в молекулярной и ионной формах.

Разобьем решение задачи на четыре этапа.

1. Запишем уравнение реакции в молекулярной форме:

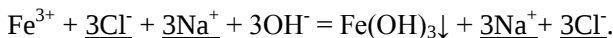


2. Перепишем это уравнение, изобразив хорошо диссоциирующие вещества в виде ионов:

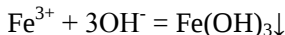


Это ионное уравнение реакции.

3. Исключим из обеих частей ионного уравнения одинаковые ионы, т. е. ионы, не участвующие в реакции (они подчеркнуты):



4. Запишем уравнение реакции в окончательном виде:

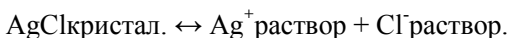


Это сокращенное ионное уравнение реакции. Как видно из этого уравнения, сущность реакции сводится к взаимодействию ионов Fe^{3+} и OH^- , в результате чего образуется осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При этом вовсе не имеет значения, в состав каких электролитов входили эти ионы до их взаимодействия.

2.6 Константа диссоциации малорастворимого электролита (произведение растворимости)

Как известно, нет абсолютно нерастворимых веществ. Представим себе, что имеется малорастворимое вещество, например, хлорид серебра AgCl , имеющее в узлах кристаллической решетки ионы серебра Ag^+ и ионы хлора Cl^- .

Если приведем такие кристаллы в контакт с водой – растворителем, то по истечении некоторого времени в системе произойдет частичное растворение кристаллов. В растворителе появится незначительное количество ионов хлора и серебра. Образовавшиеся ионы в концентрации, соответствующей насыщенному раствору, начнут, взаимодействуя между собой и присутствующими кристаллами, обратно кристаллизоваться и выпадать в осадок в виде кристаллов. Говорят: установится динамическое равновесие между кристаллами и водным раствором ионов серебра и хлора (часть ионов будет растворяться, покидая кристаллы, и одновременно такое же количество ионов раствора будет кристаллизоваться, образуя кристаллы). Что можно изобразить следующей схемой:



К данному процессу можно применить закон действующих масс. Константа равновесия этого процесса (она же константа диссоциации) запишется в виде выражения:

$$K_{\text{д}} = \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl})}$$

где a – активности соответствующих ионов и соли.

Концентрация ионов серебра и хлора в растворе очень мала, ионная сила раствора близка к нулю, коэффициенты активности ионов хлора и серебра можно принять равными единице, поэтому можно активности считать равными концентрациям. Константа равновесия запишется следующим образом:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{\text{кристалл}}]}$$

где $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ – молярные концентрации ионов серебра и хлора соответственно.

Но такая запись не совсем корректна. В выражении не должна фигурировать концентрация кристаллического хлорида серебра $[\text{AgCl}_{\text{кристалл}}]$, т. к. данное равновесие является гетерогенным (связано с границей раздела фаз), в этом случае его относят к единице поверхности, а не к количеству твердого вещества. Активность веществ, находящегося

в твердой фазе принимается равной единице. Поэтому данное выражение запишется в виде

$$K_d = [Ag^+][Cl^-].$$

То есть количество ионов серебра Ag^+ и хлора Cl^- , покидающих единицу поверхности (1 см^2 , например) кристаллов $AgCl$ и возвращающихся обратно на нее, будет одно и то же. Эту величину константы диссоциации, применительно к малорастворимым электролитам, принято называть произведением растворимости, т. к. эта величина характеризует способность растворяться, и обозначают ее сокращенно ПР:

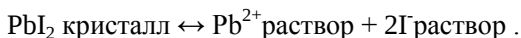
$$ПР = [Ag^+][Cl^-].$$

Произведение растворимости, таким образом, представляет собой произведение концентрации (активностей) ионов в насыщенном растворе сильного малорастворимого электролита при определенной температуре.

Если при диссоциации молекулы соли образуется более двух ионов, то концентрации ионов в выражении ПР будут в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам. Например, для малорастворимой соли йодида свинца PbI_2 произведение растворимости (ПР) запишется в виде выражения

$$ПР = [Pb^{2+}][I^-]^2,$$

т. к. соль диссоциирует согласно уравнению:



Величины произведения растворимости многих веществ определены и сведены в таблицы (см., например, таблицу 2.7), потому что, зная ПР, можно вычислить концентрацию ионов соли в насыщенном растворе, т. е. ее растворимость.

Например, для рассмотренной ранее равновесной системы «хлорид серебра – вода», концентрация ионов серебра $[Ag^+]$ равна концентрации ионов хлора $[Cl^-]$: $[Ag^+] = [Cl^-]$, а их произведение (из табличных данных) равно $ПРАgCl = 1,8 \cdot 10^{-10}$ или $ПР = 1,8 \cdot 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-]$.

Следовательно, концентрация растворенных ионов серебра и ионов хлора равна $[Ag^+] = [Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} = 1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

А это означает, что предельная растворимость хлорида серебра в воде при температуре 25°C составляет $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Если же оказалось, что в растворе концентрация ионов серебра или хлора меньше этой величины, то кристаллы $AgCl$ будут продолжать растворяться до тех пор, пока их концентрация не достигнет равновесной концентрации, характерной для насыщенного раствора при этой температуре. Если же, наоборот, концентрация ионов в растворе больше равно-

весных значений, в частности $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л для ионов серебра и хлора, то ионы Ag^+ и Cl^- начнут кристаллизоваться из водного раствора, и их концентрация в водном растворе будет уменьшаться, пока не достигнет опять равновесной величины насыщенного раствора.

Другими словами, зная произведение растворимости того или иного вещества, можно предвидеть – выпадет в осадок или нет данная соль при той или иной концентрации растворенного вещества.

Таблица 2.7 – Произведение растворимости некоторых малорастворимых веществ в воде при 25 °С

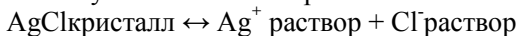
Кристаллическое вещество	ПР	Кристаллическое вещество	ПР	Кристаллическое вещество	ПР
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	AgBrO_3	$5,8 \cdot 10^{-5}$	Ag_2CO_3	$8,7 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Ag_2CrO_4	$1,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	AgI	$2,3 \cdot 10^{-16}$	Ag_2S	$7,2 \cdot 10^{-50}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$5,7 \cdot 10^{-32}$	BaCO_3	$4,9 \cdot 10^{-9}$	BaCrO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BaSO_3	$8,0 \cdot 10^{-7}$	BaSO_4	$1,8 \cdot 10^{-10}$	BaWO_4	$5,0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$8,0 \cdot 10^{-22}$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$3,0 \cdot 10^{-36}$	Bi_2S_3	$8,9 \cdot 10^{-105}$
CaCO_3	$4,4 \cdot 10^{-9}$	CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Например, если приготовить 0,001 молярный раствор CaSO_4 , то можно заранее сказать, что осадок (кристаллы) CaSO_4 в этом растворе не образуются, потому что $\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = 3,7 \cdot 10^{-5}$. А в приготовленном растворе произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} составит величину

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 0,001 \cdot 0,001 = 10^{-6},$$

что меньше ПРCaSO_4 насыщенного раствора: $10^{-6} < 3,7 \cdot 10^{-5}$.

Произведение растворимости ПР является постоянной величиной приданной температуре и соответствует равновесным концентрациям ионов в растворе. Если извне каким-либо способом изменить равновесные концентрации ионов, то в системе произойдет смещение ионного равновесия. Например, если в насыщенный раствор того же хлорида серебра в условиях установившегося равновесия



ввести ион Cl^- , добавив хорошо диссоциирующие HCl или KCl , то равновесие в растворе сразу же нарушится: сдвинется влево. Избыточное количество ионов хлора Cl^- по сравнению с его равновесным значением приведет к увеличению скорости реакции осаждения ионов серебра



Со временем установится новое равновесие, и оно по-прежнему будет характеризоваться той же величиной ПР. Но изменятся равновесные кон-

центрации ионов серебра Ag^+ (их станет меньше) и ионов хлора Cl^- (их станет больше) в растворе.

Можно понизить концентрацию ионов серебра в водном растворе, связав их в более прочное соединение или комплексный ион (например, в слабо ионизируемый ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$), но тогда осадок кристаллов AgCl начнет растворяться, посылая в раствор ионы серебра, восполняя недостающие. Таким образом, можно добиться полного растворения всего осадка хлорида серебра.

Рассмотрим несколько примеров решения задач с использованием понятия произведения растворимости.

Пример 1. Рассчитать концентрацию ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в насыщенном растворе карбоната кальция и его растворимость.

Решение. Растворимость электролита, диссоциирующего на два иона, равна молярной концентрации каждого из его ионов. Обозначим растворимость CaCO_3 буквой S моль/л. В этом случае: $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$, а произведение растворимости $\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$. Тогда $S = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{3,7 \cdot 10^{-9}} = 0,61 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Молярная масса карбоната кальция 100 г/моль. Следовательно, если растворимость карбоната кальция $0,61 \cdot 10^{-4}$ моль/л, то в массовых единицах, составит величину, равную $0,61 \cdot 10^{-4} \times 100 = 6,1 \cdot 10^{-3}$ г/л ($M(\text{CaCO}_3) = 100$).

Пример 2. Во сколько раз уменьшится растворимость BaSO_4 в 0,01 молярном водном растворе серной кислоты по сравнению с растворимостью в чистой воде?

Решение. В чистой воде растворимость S сульфата бария, принимая во внимание его ПР , равна $S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР} = 1,8 \cdot 10^{-10} = 1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Присутствующие в растворе молекулы серной кислоты в результате их диссоциации, которую будем считать полной, дают одноименные ионы SO_4^{2-} , концентрация которых в растворе равна 0,01 моль/л. Поскольку эта величина явно больше концентрации сульфат ионов, полученных в результате диссоциации сульфата бария (сравните: $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,34 \cdot 10^{-5}$ и $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 = 10^{-2}$), поэтому примем ее за общую концентрацию сульфат ионов в растворе. Произведение растворимости сульфата бария есть величина постоянная. Она равна $\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Концентрация сульфат иона равна 10^{-2} моль/л. Тогда концентрация ионов бария в растворе серной кислоты составит величину $[\text{Ba}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-10} / 10^{-2} = 1,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л. По сравнению с концентрацией ионов бария в чистой воде эта величина явно много меньше и отличается в $1,34 \cdot 10^{-5} / 1,8 \cdot 10^{-8} = 7,4 \cdot 10^2$ раз.

Пример 3. Получится ли осадок кристаллов сульфата кальция CaSO_4 при смешивании равных объемов 0,02 н раствора хлористого кальция и сульфата натрия?

Решение. Для ответа на вопрос задачи нужно узнать произведение концентраций ионов в смешанном растворе и сравнить его с произведением растворимости сульфата кальция. Т. к. объем получаемой смеси в два раза больше, чем объем каждого из взятых растворов, то после смешивания концентрации всех ионов станут в два раза меньше, чем они были в исходных растворах. Считая, что соли полностью диссоциированы, получим: $[\text{CaCl}_2] = [\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \times 0,5 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \times 0,5 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Откуда произведение концентраций ионов (ПКИ) в смешанном растворе $[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-3})^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$. По сравнению с ПР сульфата кальция эта величина несколько меньше ($2,5 \cdot 10^{-5} < 3,7 \cdot 10^{-5}$). Следовательно, по отношению к осадку кристаллического сернокислого кальция раствор будет ненасыщенным и осадка не получится.

Следует отметить, что как в других равновесных процессах, описываемых законом действующих масс, в выражении для произведения растворимости должны использоваться активности (активные концентрации) ионов. Так, для процесса растворения осадка соли $\text{Me}_x\text{A}_y \leftrightarrow x\text{Me} + y\text{A}$ $\text{ПР}^0 = a_{\text{Me}}^x \cdot a_{\text{A}}^y$ или, используя выражение активностей ионов через их молярные концентрации коэффициенты активностей (γ) ионов, $\text{ПР}^0 = [\text{Me}]^x \cdot \gamma_{\text{Me}}^x \cdot [\text{A}]^y \cdot \gamma_{\text{A}}^y = \text{ПР} \cdot \gamma_{\text{Me}}^x \cdot \gamma_{\text{A}}^y$ где ПР^0 – термодинамическое произведение растворимости (произведение активностей), ПР – концентрационное произведение растворимости равное произведению молярных концентраций ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам (x, y): $\text{ПР} = [\text{Me}]^x \cdot [\text{A}]^y$, $[\text{Me}]$ и $[\text{A}]$ – молярные концентрации катиона и аниона раствора соли, находящегося в равновесии с осадком. **Термодинамическое произведение растворимости (ПР^0)** – величина постоянная для данного электролита в данном растворителе, при данной температуре. Значение **концентрационного произведения растворимости (ПР)** зависит от величины коэффициентов активностей ионов, которая определяется значением ионной силы раствора. Если концентрация электролитов в растворе незначительна ($c < 10^{-4}$ моль/л), то ионная сила раствора невелика ($\mu \approx 0$) и коэффициент активности близок к единице ($f \approx 1$), а $\text{ПР}^0 \approx \text{ПР}$.

Произведение растворимости является константой равновесия процесса растворения, а процесс образования осадка является обратным процессу растворения, поэтому константа процесса осаждения будет величиной, обратной произведению растворимости, т. е. будет равна:

$$K_p = 1/\text{ПР}^0.$$

Т. к. константа равновесия реакции связана с величиной изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) реакции:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p,$$

то изменение стандартной энергии Гиббса при образовании осадка связано с произведением растворимости уравнением

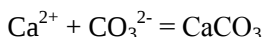
$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln 1/PP^0 = RT \ln PP^0$$

Величину $\Delta_r G_T^0$ можно рассчитать пользуясь табличными данными энергии Гиббса образования электролита и сольватированных ионов его составляющих, а затем найти произведение растворимости:

$$\ln PP^0 = \Delta_r G_T^0 / RT, \quad PP^0 = e^{\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}} = 10^{\frac{\Delta_r G_T^0}{2,303RT}}.$$

Пример 4. Рассчитать произведение растворимости карбоната кальция, пользуясь таблицами стандартных термодинамических величин.

Решение. Изменение энергия Гиббса процесса образования осадка в растворе из ионов рассчитаем, пользуясь данными стандартных энергий Гиббса образования гидратированных ионов и осадка соли, в соответствии с уравнением:



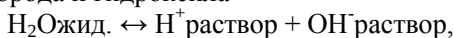
$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_f G_T^0 (\text{CaCO}_3)_m - \Delta_f G_T^0 (\text{Ca}^{2+})_{\text{aq}} - \Delta_f G_T^0 (\text{CO}_3^{2-})_{\text{aq}} = -1129 \text{ кДж/моль} - (-553 \text{ кДж/моль} - 528 \text{ кДж/моль}) = -48 \text{ кДж} = -48000 \text{ Дж}.$$

Зная, что $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $T = 298^0 \text{ К}$ находим:

$$PP^0 (\text{CaCO}_3) = 10^{\frac{\Delta_r G_T^0}{2,303RT}} = 3,7 \cdot 10^{-9}.$$

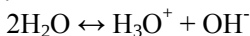
2.7 Ионное произведение воды. Водородный показатель

До сих пор мы предполагали и рассматривали процесс диссоциации растворенного вещества под действием молекул растворителя. Но возможен процесс и самодиссоциации растворителя. То есть взаимодействие между собственными молекулами растворителя настолько значительно, что может привести к разрыву связей внутри молекул с образованием новых заряженных частиц ионов. Например, вода диссоциирует на ионы водорода и гидроксила



и как следствие – чистая вода обладает электропроводностью (правда, незначительной). Следует отметить, что в воде протон сольватирован и существует в виде иона гидроксония (гидрония) H_3O^+ . С учетом этого

уравнение процесса диссоциации воды (автопротолиз воды) можно записать:



На практике, однако, чаще используют форму записи H^+ , чем H_3O^+ . В условиях равновесия процесс самодиссоциации воды можно охарактеризовать константой диссоциации $K_{\text{д}}$

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

Ее величина очень мала и при 22 °C составляет значение равное $1,8 \cdot 10^{-16}$. Из этого следует, что в воде образуется очень незначительное количество ионов водорода H^+ и гидроксидов OH^- (числитель выражения), а следовательно, и распадается незначительная часть молекул воды.

Поэтому можно без большой ошибки считать равновесную концентрацию нераспавшихся молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ в приведенном выражении равной концентрации исходной воды (до диссоциации), которая для одного литра воды, принимая во внимание плотность воды и ее молярную массу, равна:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{г}}{18\text{г} / \text{моль} \cdot 1\text{л}} = 55,56 \text{ моль} / \text{л}$$

где 1000 г – масса одного литра воды, 18 – молярная масса воды. Если подставить величину концентрации воды в выражение константы диссоциации, то получим:

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

$$55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Последнее выражение – произведение молярных концентраций ионов водорода и гидроксидов – называют *ионным произведением воды*.

Величина эта постоянная при данной температуре и характеризует соотношение концентраций ионов водорода и гидроксидов чистой воды. Из ионного произведения воды видно, что концентрации ионов водорода и гидроксидов равны между собой и в чистой воде составляют величину, равную $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Это и понятно, т. к. каждая распавшаяся молекула воды составляет одновременно один ион водорода H^+ и один ион гидроксидов OH^- .

Если вспомнить, что ион водорода H^+ является носителем кислотных свойств, а ион гидроксидов OH^- – основных, то при равенстве их концен-

траций $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_d(H_2O)} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л вода является нейтральным электролитом: ни кислым, ни основным. Вода выступает в роли амфолита. Если же концентрация ионов водорода $[H^+]$ в водном растворе будет больше концентрации ионов гидроксидов $[OH^-]$ (например, при добавлении молекул кислоты, распадающихся на ионы водорода и кислотного остатка), то раствор будет кислым. Если же, наоборот, концентрация ионов гидроксидов будет больше, чем ионов водорода, то раствор окажется основным.

Например, если в растворе концентрация ионов водорода $[H^+] = 10^{-4}$ моль/л, а концентрация ионов гидроксидов соответственно равна $[OH^-] = 10^{-10}$ моль/л (их произведение должно равняться $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$), то концентрация ионов водорода больше концентрации ионов гидроксидов $[H^+] > [OH^-]$, и раствор окажется кислым (говорят: среда кислая).

Для характеристики кислотности среды можно установить различные шкалы, используя соотношение между концентрациями ионов водорода и гидроксидов, как это представлено на рис. 2.2.

а $[H^+]$, моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
среда	Кислая						нейтральная
б pH - lg[H^+]	1	2	3	4	5	6	7
а $[H^+]$, моль/л	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
среда	основная						
б pH - lg[H^+]	8	9	10	11	12	13	14

Рис. 2.2. Шкалы кислотности с использованием: а – концентрации ионов водорода, моль/л; б – водородного показателя pH

Использовать шкалу «а» (Рис. 2.2) не совсем удобно, приходится все время выражать концентрацию ионов водорода в моль/л, применяя отрицательную степень. В практической работе принято выражать концентрацию ионов водорода через так называемый водородный показатель pH, который представляет собой просто один только показатель степени концентрации ионов водорода без отрицательного знака. С математической точки зрения *pH – это отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода:*

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

Если, например, $[H^+] = 10^{-4}$ моль/л, то $pH = -\lg[10^{-4}] = 4$ (среда кислая). При равных концентрациях ионов водорода и гидроксила $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л раствор будет нейтральным и его $pH = -\lg[10^{-7}] = 7$ (среда нейтральная). Если $pH < 7$, то среда кислая; если $pH > 7$, то среда щелочная (см. рис. 17).

Иногда применяют не показатель pH, а показатель ионов гидроксила pOH (по аналогии с pH), равный

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

Сумма показателей ионов водорода и гидроксила для данного раствора должна быть равной 14, т. е. $pH + pOH = 14$, т. к. логарифмирование ионного произведения воды дает следующее соотношение $\lg([H^+] \cdot [OH^-]) = \lg 10^{-14}$, или $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$, а отсюда, принимая во внимание, что $pH = -\lg[H^+]$ и $pOH = -\lg[OH^-]$, получим:

$$pH + pOH = 14.$$

Следует отметить, что при расчете pH и pOH концентрациями $[H^+]$ и $[OH^-]$ можно пользоваться лишь в растворах, ионная сила которых близка к нулю, коэффициенты активности единицы, а значит активности равны концентрациям. В противном случае ионное произведение воды равно произведению активностей протонов и гидроксид-ионов:

$$K_{\text{воды}} = a(H^+) \cdot a(OH^-).$$

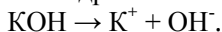
Так, для растворов с высокой концентрацией электролитов водородный показатель обозначается p_aH и равен отрицательному логарифму активной (эффективной) концентрации (активности) ионов водорода:

$$: p_aH = -\lg([H^+] \cdot f_{H^+}) = -\lg[H^+] - \lg f_{H^+} = pH - \lg f_{H^+}, \quad p_aOH = -\lg([OH^-] \cdot f_{OH^-}) = -\lg[OH^-] - \lg f_{OH^-} = pOH - \lg f_{OH^-}, \quad \text{где } f_{H^+} - \text{коэффициент активности протонов в данном растворе.}$$

Рассмотрим несколько примеров расчета pH растворов.

Пример 1. Каково будет значение pH 0,001 нормального раствора КОН, если допустить, что степень диссоциации щелочи в растворе 100 %?

Решение. Гидроксид калия в водном растворе диссоциирует на ионы калия и гидроксила:



Поскольку диссоциация растворенного гидроксида калия полная, то концентрация гидроксил ионов OH^- равна 0,001 моль/л (так же как и ионов калия). Учитывая, что концентрации ионов водорода и гидроксила связаны между собой ионным произведением, равным $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, найдем концентрацию ионов водорода в этом растворе:

$$[H^+] = 10^{-14} / [OH^-] = 10^{-14} / 0,001 = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Зная концентрацию ионов водорода, рассчитаем pH раствора: $pH = -\lg 10^{-11} = 11$.

Пример 2. Какова концентрация ионов гидроксила в растворе, рН которого равен 5?

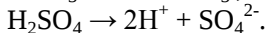
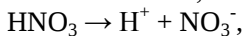
Решение. По величине рН определяем концентрацию ионов водорода H^+ в растворе: т. к. $pH = -\lg [H^+]$, то $\lg[H^+] = -5$ и $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л. Концентрацию ионов OH^- рассчитываем исходя из ионного произведения воды: $[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}$ моль/л.

2.8 Диссоциация кислот, оснований и солей

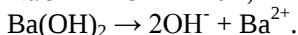
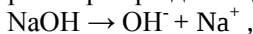
Представления о кислотах и основаниях существовали задолго до появления теории электролитической диссоциации. Так, кислотами считали вещества, обладающие определенными свойствами: кислый вкус (именно за это свойство эти вещества получили название кислот), способность взаимодействовать с некоторыми металлами с выделением водорода, изменять окраску многих индикаторов, реагировать с основаниями с образованием солей.

Щелочами же было принято считать вещества, которые способны растворять серу, масла, быть мыльными на ощупь и главное – нейтрализовать действие кислот. Их первоначально получали из золы различных растений. Затем представления о щелочах было расширено до понятия основания, в которое включили и щелочи, и щелочные земли, и щелочные металлы и ряд других веществ. А основным свойством всех этих веществ стала их способность образовывать с кислотами соли.

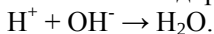
Новые представления о растворах, связанные с электролитической диссоциацией, позволили С. Аррениусу объяснить природу кислот и оснований в водных растворах. Согласно представлениям С. Аррениуса кислота есть всякое водородосодержащее соединение, которое в водном растворе при диссоциации образует ион водорода H^+ , как, например:



А основание – всякое гидроксилсодержащее соединение, которое в водном растворе при диссоциации дает ион гидроксила OH^- , например:



Процесс нейтрализации кислоты основанием заключается во взаимодействии ионов водорода H^+ и гидроксила OH^- с образованием воды:



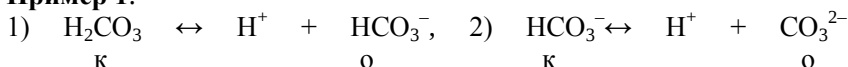
Кислые растворы обязаны своим вкусом присутствию ионов водорода H^+ (а точнее $[H_3O]^+$), а основания имеют характерный мыльный вкус благодаря ионам гидроксила OH^- .

Данные модельные представления С. Аррениуса о кислотах и основаниях не являются универсальными. Они применимы лишь к водным растворам, т. к. хорошо объясняют их электропроводность, каталитические свойства кислот (вследствие большой подвижности ионов водорода). А также факт примерно одного и того же значения теплового эффекта реакции нейтрализации различных кислот основаниями, равным $\Delta H = -58 \text{ кДж/моль}$, т. к. в основе лежит одна и та же реакция – соединение иона водорода с ионом гидроксид-иона, и становятся понятными многие другие стороны поведения кислот, оснований.

Кисотно-основные свойства химических соединений

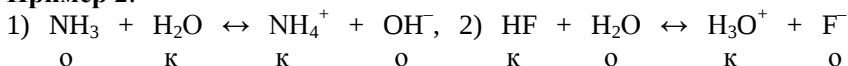
Любое вещество в определенных условиях может проявлять свойства кислоты и основания по отношению к какому-либо другому веществу, включая и растворитель. Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. Общепринятой считается **протонная теория Бренстеда–Лоури**. Протонная теория Бренстеда–Лоури применима лишь к протон-содержащим или протон-присоединяющим веществам. Согласно этой теории кислотой называется вещество, способное быть донором протонов, а основанием – вещество, которое может присоединить (акцептировать) протон: $\text{HAn} \leftrightarrow \text{An}^- + \text{H}^+$ По определению, HAn – кислота, An^- – основание, сопряженное с этой кислотой. Любой кислоте соответствует сопряженное с ней основание. В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание в зависимости от того, с каким другим веществом оно вступает в реакцию. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества.

Пример 1:



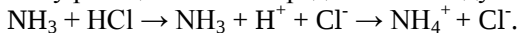
В первом случае гидрокарбонат-анион HCO_3^- является основанием, сопряженным угольной кислоте H_2CO_3 , во втором – кислотой, сопряженной карбонат-аниону CO_3^{2-} .

Пример 2:



В первом уравнении вода является кислотой, сопряженной гидроксил-аниону OH^- , во втором – основанием, сопряженному гидроксоний-катиону H_3O^+

В дальнейшем появилось много других экспериментальных данных, связанных в основном с неводными растворителями, и соответственно новых концепций понимания кислот и оснований. Так, например, растворенная соляная кислота HCl в бензоле реагирует с аммиаком в качестве кислоты (отдает протон H⁺). Аммиак ведет себя в этой реакции как основание, т. к. образует вместе с кислотой соль NH₄Cl. И вода в этой реакции не образуется, и нет ионов гидроксидов – символа основания. Символически эту реакцию можно представить следующей схемой:

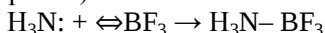


Классифицировать подобные взаимодействия позволила электронная теория кислот и оснований Льюиса.

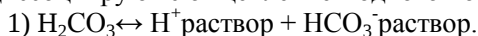
Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной. Согласно апротонной (электронной) теории, кислотой называется вещество, способное присоединять электронную пару, а основанием – вещество, способное отдавать электронную пару. Основанием Льюиса могут быть анионы (Cl⁻, OH⁻) или нейтральные молекулы (H₂O, NH₃).

Кислотами Льюиса могут быть катионы (H⁺, Fe²⁺) или нейтральные молекулы, имеющие свободные валентные орбитали (BF₃, AlCl₃, ZnCl₂). При взаимодействии донора электронной пары :NH₃ (основание) и акцептора электронной пары HCl (кислота) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связи.

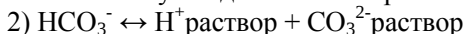
Аналогично при взаимодействии донора электронной пары :NH₃ (основание) и акцептора электронной пары BF₃ (кислота) образуется устойчивое соединение за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связи.



Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Так, например, молекулы угольной кислоты H₂CO₃ вначале диссоциируют с отщеплением одного иона водорода по уравнению



Степень диссоциации этого процесса α₁. Затем образовавшиеся кислые анионы угольной кислоты HCO₃⁻ в свою очередь распадаются под действием молекул воды на более простые ионы:



Отщепление второго иона водорода идет уже много труднее, т. к. ему приходится отрываться уже от заряженной отрицательно частицы, а не от нейтральной молекулы, как в первом случае. Поэтому степень диссоциации второй ступени α₂ характеризуется меньшим значением, т. е. α₁ > α₂.

Вследствие этого в растворе содержится лишь небольшое число ионов $[\text{CO}_3]^{2-}$.

Фосфорная кислота диссоциирует в три ступени:

- 1) $\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + [\text{H}_2\text{PO}_4]^-$,
- 2) $[\text{H}_2\text{PO}_4]^- \leftrightarrow \text{H}^+ + [\text{HPO}_4]^{2-}$,
- 3) $[\text{HPO}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + [\text{PO}_4]^{3-}$,

каждая из них так же характеризуется соответствующей степенью диссоциации: α_1 , α_2 и α_3 , которые тоже находятся в следующем соотношении:

$$\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3.$$

А это означает, что ионов $[\text{PO}_4]^{3-}$ в растворе незначительное количество.

Основания, содержащие более одной гидроксильной группы в молекуле, также диссоциируют ступенчато. Например, гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ диссоциирует в две стадии:

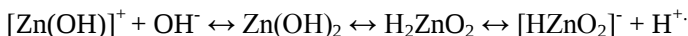
- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{CaOH}]^+ + \text{OH}^- (\alpha_1)$
- 2) $[\text{CaOH}]^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- (\alpha_2)$.

Гидроксиды многих металлов ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и других) могут диссоциировать и по кислотному, и по основному механизму.

Например, диссоциацию гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ можно выразить уравнениями:

- 1) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})]^+ + \text{OH}^-$,
- 2) $\text{H}_2\text{ZnO}_2 \leftrightarrow [\text{HZnO}_2]^+ + \text{H}^+$

или



Диссоциация по тому или иному пути определяется в зависимости от среды: в кислой среде, где концентрация ионов водорода H^+ велика, ионы гидроксила связываются с ионами водорода, смещая равновесие в сторону образования ионов $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$, а в щелочной (концентрация OH^- значительна) ионы OH^- , взаимодействуя с ионами водорода, смещают равновесие в сторону образования ионов $[\text{HZnO}_2]^+$. Так или иначе оба процесса приводят к образованию слабого электролита – воды:



Соединения, которые в зависимости от условий диссоциируют как по кислотному, так и по основному механизму, называют амфотерными электролитами, или амфолитами (от греческого «amphoteros» – обоюдный, в смысле двусторонний).

Соли, как известно, являются продуктом реакции нейтрализации. В зависимости от полноты нейтрализации соли могут быть: средние, или нейтральные (например, K_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaCl); кислые, если не все водородные ионы в молекуле кислоты замещены на металл (например, KH_2PO_4 , NaHSO_4 , CsHCO_3), и основные, если в составе молекулы соли

имеется гидроксильная группа OH^- (например, ZnOHCl , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$, AlOHSO_4). В водных растворах они диссоциируют на катионы металлов (или комплексные катионы) и анионы (одноатомные или многоатомные).

Средние соли называют используя название кислотного остатка в именительном падеже и катиона металла в родительном. Например, соли K_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaCl называют фосфат калия, нитрат кальция, хлорид натрия соответственно.

Кислые соли называют аналогичным образом, добавляя к названию кислотного остатка приставку *гидро*, *дигидро*, *тригидро*, и т.д. Например, соли KH_2PO_4 , NaHSO_4 , CsHCO_3 называют дигидрофосфат калия, гидро-сульфат натрия, гидрокарбонат цезия соответственно.

Основные соли называют аналогично средним, добавляя к названию катиона приставку *гидроксо*, *дигидроксо* и т.д. Например, соли ZnOHCl , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$, AlOHSO_4 называют хлорид гидроксоцинка, хлорид дигидроксожелеза, сульфат гидроксоалюминия соответственно.

Средние соли диссоциируют практически полностью. Например, в водном растворе сульфата натрия Na_2SO_4 практически нет молекул Na_2SO_4 , а имеются только ионы Na^+ и SO_4^{2-} , что выражается уравнением $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.

Кислые соли диссоциируют ступенчато, отщепляя вначале ионы металлов, а затем ионы водорода, например:

- 1) $\text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + [\text{H}_2\text{PO}_4]^-$,
- 2) $[\text{H}_2\text{PO}_4]^- \leftrightarrow \text{H}^+ + [\text{HPO}_4]^{2-}$,
- 3) $[\text{HPO}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + [\text{PO}_4]^{3-}$.

Ступенчато диссоциируют также и основные соли. Например, дигидроксохлорид железа $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ диссоциирует в три стадии, которые можно представить следующими уравнениями:

- 1) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ + \text{Cl}^-$,
- 2) $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{OH}^-$,
- 3) $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$.

Диссоциация кислых и основных солей протекает практически полностью по первой ступени. На тех стадиях, когда происходит распад сложных анионов кислых солей или катионов основной соли (появляются ионы водорода или гидроксила) степень диссоциации очень незначительна. А это значит, что в растворе практически отсутствуют ионы PO_4^{3-} и Fe^{3+} при ступенчатой диссоциации дигидрофосфата калия и дигидроксохлорида железа соответственно в приведенных примерах.

2.9 Константа диссоциации

Процесс диссоциации является обратимым. Наряду с распадом нейтральных молекул на ионы протекает и обратный процесс ассоциации, взаимодействия ионов между собой с образованием исходных, нейтральных молекул. При постоянстве внешних условий (температуры, концентрации, давления) в растворе рано или поздно устанавливается равенство скоростей процессов диссоциации и ассоциации. Наступает равновесие.

Рассмотрим случай диссоциации молекул растворенного вещества на два иона (говорят: бинарный электролит). Так, в водном растворе уксусная кислота CH_3COOH , диссоциирует по уравнению



Константа равновесия этого процесса K_p согласно закону действующих масс запишется в виде выражения:

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

где $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_M(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, $[\text{H}^+] = C_M(\text{H}^+)$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_M(\text{CH}_3\text{COOH})$ – молярные концентрации соответственно ацетат-иона, иона водорода и нераспавшихся молекул уксусной кислоты.

Поскольку константа равновесия относится к процессу диссоциации, то ее можно назвать константой диссоциации K_d . Она показывает, что в состоянии равновесия концентрации образовавшихся ионов и нераспавшихся молекул находятся во взаимосвязи. Изменение концентрации любого из компонентов в растворе, автоматически приведет к изменению концентрации других, но так, чтобы их соотношение оставалось тем же самым – равным константе диссоциации $K_d = K_p$.

Если константа диссоциации больше единицы (числитель выражения больше знаменателя), то в растворе очень мало нераспавшихся молекул и много ионов. Следовательно, чем меньше константа диссоциации, тем слабее диссоциирует растворенное вещество, тем прочнее его молекулы в данном растворителе. Зная величины констант диссоциации различных веществ в данном растворителе, можно судить и об их степени диссоциации в растворе. Предположим, что исходная концентрация растворяемой уксусной кислоты C моль/л (молярная). При растворении в воде, молекулы уксусной кислоты частично будут распадаться на ионы. Если степень диссоциации α , то равновесная концентрация распавшихся молекул на ионы будет αC , а равновесная концентрация оставшихся (нераспавшихся) молекул уксусной кислоты будет составлять разницу между исходной концентрацией растворенных молекул C и концентрацией распавшихся αC : $C - \alpha C = [\text{CH}_3\text{COOH}]$. При распаде одной молекулы CH_3COOH на ио-

ны образуется соответственно один ион водорода H^+ и один ацетат-ион CH_3COO^- (см. уравнение диссоциации уксусной кислоты). Если же распадается на ионы αC молей CH_3COOH , то соответственно и концентрация образовавшихся молей ионов водорода будет αC и ацетат-ионов тоже αC , то есть равновесные концентрации ионов равны между собой и составляют величину: $\alpha C = [H^+] = [CH_3COO^-]$. Подставим значения равновесных концентраций частиц в выражение константы диссоциации:

$$K_d = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(\alpha \cdot c) \cdot (\alpha \cdot c)}{c - (\alpha \cdot c)}$$

После упрощения (сократив числитель и знаменатель на C) получим:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

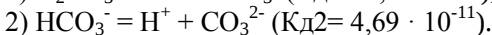
Полученное выражение носит название закона разбавления В. Оствальда. Оно связывает степень диссоциации с концентрацией растворенного вещества.

Для слабых электролитов, у которых степень диссоциации меньше 0,03 ($\alpha < 0,03$), величиной α в знаменателе этого выражения можно пренебречь, т. к. 0,03 много меньше единицы ($0,03 \ll 1$). Тогда уравнение В. Оствальда можно упростить:

$$K_d = \alpha^2 C \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$$

Таким образом, **степень диссоциации обратно пропорциональна концентрации растворенного вещества**: чем выше концентрация, тем меньше степень диссоциации.

Слабые многоосновные кислоты, а также двух- и более кислотные основания характеризуются несколькими константами диссоциации, соответствующими каждой ступени диссоциации. Например, угольная кислота H_2CO_3 имеет две константы диссоциации: $K_{d1} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ и $K_{d2} = 4,69 \cdot 10^{-11}$, которые соответствуют двум ступеням диссоциации:



Константа диссоциации каждой последующей ступени на несколько порядков (как правило, на 10^{-5}) ниже предыдущей (см. таблицу 2.8).

Таблица 2.8 Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролит	K ₁	K ₂	K ₃	Электролит	K ₁
HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$			HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$
H ₃ BO ₃	$5,83 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	CH ₃ COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$			NH ₄ OH	$5,42 \cdot 10^{-5}$
H ₂ CO ₃	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$		LiOH	$6,75 \cdot 10^{-1}$
H ₂ S	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-14}$		NH ₂ OH	$9,6 \cdot 10^{-9}$
H ₄ SiO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$		HClO	$5,01 \cdot 10^{-8}$
CCl ₃ COOH	$2,2 \cdot 10^{-2}$			CH ₃ NH ₂	$4,2 \cdot 10^{-4}$
H ₂ SO ₃	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$		C ₆ H ₅ NH ₂	$3,8 \cdot 10^{-10}$
H ₃ PO ₄	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$	C ₆ H ₅ OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$
HF	$6,61 \cdot 10^{-4}$			H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$

В таблице 2.9 приведены данные о влиянии концентрации уксусной кислоты на степень диссоциации и ее связь с константой диссоциации. Константа диссоциации остается практически величиной постоянной для всех растворов, в то время как с увеличением концентрации уменьшается степень диссоциации. Заметим, что диссоциация уксусной кислоты, как типичного электролита, подчиняется закону действующих масс – константа диссоциации остается постоянной. И особенно это характерно для очень разбавленных растворов.

Константа диссоциации, как и константа равновесия любого равновесного процесса связана с изменением стандартного изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) процесса диссоциации математическим выражением:

$$\Delta_r G^0_T = -RT \ln K_p,$$

Используя значения стандартных энергий Гиббса образования сольватированных молекул слабого электролита и ионов на которые он диссоциирует, можно рассчитать константу диссоциации этого электролита:

$$K_{\text{дисс.}} = e^{-\frac{\Delta_r G^0_T}{RT}} = 10^{-\frac{\Delta_r G^0_T}{2,303 RT}}.$$

Сильные же электролиты, у которых молекулы растворенного вещества практически все полностью диссоциированы, не подчиняются закону действующих масс и для них не существует констант диссоциации.

Таблица 2.9. Влияние концентрации уксусной кислоты на степень диссоциации водных растворов при 298 К

Концентрация уксусной кислоты, моль/л	Степень диссоциации α , %	Константа диссоциации, K_d
$2,8 \cdot 10^{-5}$	53,69	$1,744 \cdot 10^{-5}$
$11,135 \cdot 10^{-5}$	32,60	$1,756 \cdot 10^{-5}$
$15,32 \cdot 10^{-5}$	28,60	$1,755 \cdot 10^{-5}$
$21,84 \cdot 10^{-5}$	24,63	$1,799 \cdot 10^{-5}$
$102,83 \cdot 10^{-5}$	12,28	$1,770 \cdot 10^{-5}$
$136,34 \cdot 10^{-5}$	10,77	$1,774 \cdot 10^{-5}$
$241,40 \cdot 10^{-5}$	8,22	$1,778 \cdot 10^{-5}$
$334,06 \cdot 10^{-5}$	6,94	$1,782 \cdot 10^{-5}$
$591,15 \cdot 10^{-5}$	5,35	$1,788 \cdot 10^{-5}$

Пример 1. Имеется 0,175 нормальный водный раствор уксусной кислоты (слабого электролита!), константа диссоциации которого равна $1,754 \cdot 10^{-5}$. Каково значение pH этого раствора?

Решение. Для расчета водородного показателя необходимо знать концентрацию ионов водорода. Если бы уксусная кислота была сильным электролитом, то все растворенные ее молекулы продиссоциировали бы и их концентрация была бы равна концентрации уксусной кислоты. Но уксусная кислота слабый электролит, т. е. степень диссоциации его незначительная. Какая? Из закона разбавления Оствальда, связывающего степень диссоциации с концентрацией растворенного вещества, найдем степень диссоциации уксусной кислоты в растворе:

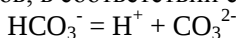
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,175}} = 10^{-2}.$$

Теперь можно найти и концентрацию ионов водорода: $[H^+] = \alpha C = 10^{-2} \cdot 0,175$.
 А отсюда и pH раствора
 $pH = -\lg 0,175 \cdot 10^{-2} = 2,77$.

Пример 2. Используя данные стандартных термодинамических функций состояния веществ, рассчитать константу диссоциации второй ступени диссоциации угольной кислоты.

Решение

Изменение энергия Гиббса процесса диссоциации рассчитаем, пользуясь данными стандартных энергий Гиббса образования гидратированных ионов, в соответствии с уравнением:



Пользуясь таблицами стандартных термодинамических величин находим:
 $\Delta_f G_T^0 (HCO_3^-)_{aq} = -586,8 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f G_T^0 (H^+)_{aq} = 0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f G_T^0 (CO_3^{2-})_{aq} = -527,8 \text{ кДж/моль}$.

Изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_f G_T^0 (CO_3^{2-})_{aq} + \Delta_f G_T^0 (H^+)_{aq} - \Delta_f G_T^0 (HCO_3^-)_{aq} = -527,8 \text{ кДж/моль} + 0 \text{ кДж/моль} - (-586,8 \text{ кДж/моль}) = 59 \text{ кДж} = 59000 \text{ Дж}.$$

Зная, что $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot K$, $T = 298,15^0 K$, находим:

$$K_{diss}(HCO_3^-) = 10^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{2,3 \cdot RT}} = 4,67 \cdot 10^{-11}.$$

2.10 Гидролиз солей

Вода, как известно, имеет нейтральную среду ($pH = 7$). Но при растворении в ней некоторых солей (например, Na_2CO_3 , $CuSO_4$), не содержащих в своем составе ни ионов водорода H^+ , ни ионов гидроксила OH^- , водородный показатель pH раствора оказывается отличным от нейтрального $pH=7$. Так, например, раствор соды Na_2CO_3 в воде имеет щелочную реакцию ($pH > 7$), а сульфата меди $CuSO_4$ – кислотную ($pH < 7$). То есть при растворении этих солей в воде изменяется соотношение между концентрациями ионов водорода и гидроксила:

$$[H^+] \neq [OH^-].$$

Чистая вода диссоциирует с образованием в равных количествах ионов водорода и гидроксила в силу того, что каждая распадающаяся молекула воды дает один ион водорода и один ион гидроксила:

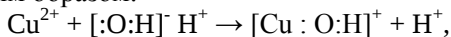


Почему и как изменяются концентрации этих ионов при растворении солей? Это явление можно объяснить, если предположить, что ионы водорода и гидроксила воды взаимодействуют с ионами растворенной соли.

Растворившиеся молекулы соли в воде распадаются на собственные ионы: катионы и анионы, которые сразу же окружаются молекулами воды – гидратируются. Дальнейшее их взаимодействие с водой осуществляется через собственную гидратную оболочку. Если, например, катион какой-то соли (пусть это будет ион меди Cu^{2+}) взаимодействует с ближайшими гидроксильными OH^- молекул воды, образуя довольно прочную, а, следовательно, и недиссоциирующую частицу (в нашем случае это ион $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$), то концентрация равновесных ионов гидроксила в воде окажется меньше, поскольку часть из них прочно связана. А равновесная концентрация ионов водорода окажется, естественно, больше. И, как результат, – среда кислая ($\text{pH} < 7$).

Образование прочных, недиссоциирующих частиц типа: $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$, $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ и других наблюдается потому, что катионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} и другие, имея свободные орбитали, могут образовывать ковалентные связи с молекулами воды, кислород которой имеет свободные электронные пары, по донорно-акцепторному механизму: катионы выступают в роли акцепторов, а кислород воды – в роли доноров.

Чем больше заряд катиона и меньше его радиус, а значит и больше его поляризующее действие, тем более ковалентный характер взаимодействия его с гидроксильной молекулой воды. И тем самым ослабляется связь иона водорода с собственным гидроксильным молекулой воды и ему легче его покинуть. Схематически можно изобразить этот процесс с участием иона меди таким образом:



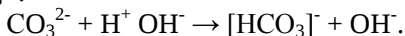
где Cu^{2+} – ион меди с валентной свободной орбиталью; $[\text{:O:H}]^- \text{H}^+$ – молекула воды в виде ионов гидроксила и водорода с валентными свободными парами электронов кислорода. В данном случае уменьшение концентрации ионов гидроксила (увеличение концентрации ионов водорода) обусловлено образованием относительно прочной частицы $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, которые диссоциирует в меньшей степени, чем сами молекулы воды.

Очевидно, чем слабее основание (прочнее связаны ионы гидроксила с катионами соли), тем выше равновесная концентрация ионов водорода и тем более кислая среда.

Возможен и другой – противоположный случай, когда связываются в малодиссоциирующие частицы ионы водорода с анионами соли. Анионы соли (например, CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , CH_3COO^- , SiO_3^{2-} и др.) в воде также гидратированы и осуществляют свою связь с окружающими их молекулами воды посредством ионов водорода этих молекул. Эта связь носит название водородной связи. Она частично имеет электростатический характер (взаимодействие противоположно заряженных частиц: в нашем

случае – анион соли и положительный ион водорода) и частично – донорно-акцепторный: ион водорода H^+ , имея пустую орбиталь, выступает в роли акцептора, а анионы соли, имея свободные пары электронов, являются донорами.

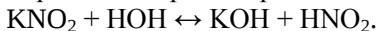
Если анионы соли связываются довольно прочно с ионами водорода воды (увеличивается доля ковалентного характера связи между ними), то можно считать, что ион водорода в большей степени принадлежит уже аниону соли, чем молекуле воды. Степень диссоциации образовавшейся новой частицы будет меньше, чем степень диссоциации самой воды. Следовательно, и концентрация равновесных ионов водорода окажется меньше, а концентрация равновесных ионов гидроксила будет больше. И, как результат, среда становится щелочной. Это процесс так же можно схематически изобразить в таком виде, например, для карбонат-аниона CO_3^{2-} :



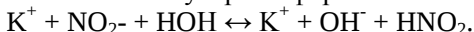
Таким образом, в зависимости от степени и характера взаимодействия катионов и анионов соли с ионами воды будут и разные результаты: среда раствора может оказаться и кислой, и щелочной или остаться нейтральной. **Процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды, в результате которого изменяется pH раствора, называется гидролизом.** Гидролиз – буквальный перевод: разложение водой. Слово происходит от греческого *hudor*- вода и *lysis* – разложение. Если катионы и анионы соли имеют небольшие заряды и довольно большие радиусы, то их влияние на молекулы воды невелико, и гидролиза практически не происходит. Это относится к таким катионам, как K^+ , Ca^{2+} , Rb^+ , Ba^{2+} , и анионам: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . То есть соли, составленные из этих ионов (сильных кислот и сильных оснований), гидролизу подвергаться не будут, и pH этих растворов будет равно или близко к семи ($pH \approx 7$). Различают еще три возможных варианта взаимодействия воды с солями, если:

- 1– соль образована сильным основанием и слабой кислотой;
- 2 – соль образована сильной кислотой и слабым основанием;
- 3 – соль образована слабой кислотой и слабым основанием.

В первом случае катионы соли обладают малой акцепторной активностью в сравнении с анионами, которые выступают с явно выраженными донорными свойствами по отношению к воде. Примером может служить процесс взаимодействия нитрита калия KNO_2 с водой, который можно представить следующим молекулярным уравнением, которое соответствует реакции обратной реакции нейтрализации:



Или в ионно-молекулярной форме:



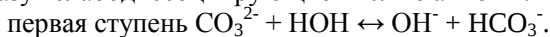
После сокращения получим:



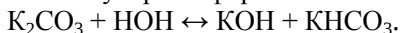
Из сокращенного ионного уравнения явно видно, что ионы водорода воды связываются в малодиссоциирующие молекулы азотистой кислоты HNO_2 , и в растворе преобладают ионы гидроксидов. Следовательно, раствор этой соли в воде имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

Отметим, что при написании реакций в ионной форме слабые электролиты или малодиссоциирующие вещества изображают в недиссоциированном виде.

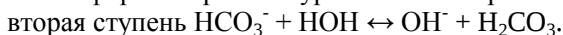
Если в воде растворяются соли многоосновных кислот (например, K_2CO_3), то гидролиз протекает ступенчато. В начале анионы соли (в частности, карбонат-анион CO_3^{2-}) присоединяют по одному иону водорода, образуя слабодиссоциирующие кислые анионы:



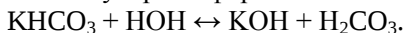
Или в молекулярной форме:



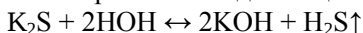
Затем образовавшаяся кислая соль KHCO_3 может далее гидролизироваться, присоединяя к кислому аниону еще один ион водорода, что в молекулярно-ионной форме выразится уравнением второй ступени:



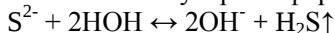
Или в молекулярной форме:



Если гидролиз протекает ступенчато, то идет он в основном по первой ступени. В меньшей мере по второй и еще в меньшей степени по третьей ступени, если таковая имеется. В приведенном примере гидролиза карбоната калия в растворе в основном будут присутствовать ионы HCO_3^- (наряду с ионами K^+ и OH^-), образующиеся по первой ступени гидролиза, и практически будет мало молекул угольной кислоты H_2CO_3 , как продукта второй ступени. Но если продукты гидролиза каким-нибудь образом удаляются из системы (например, улетучиваются), то растворенная соль подвергается гидролизу полностью. Так, например, при растворении сульфида калия в воде вследствие образования легколетучего сероводорода H_2S по второй ступени и удаления его из раствора, гидролиз соли протекает практически до конца:

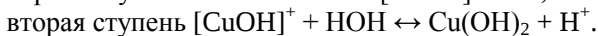
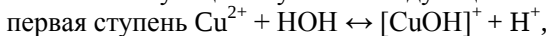


или в ионно-молекулярной форме:

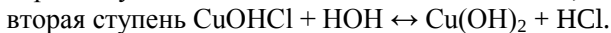
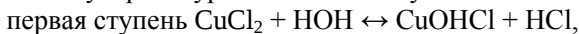


Рассмотрим второй случай гидролиза, когда катионы соли взаимодействуют с водой с образованием малодиссоциирующих частиц, а анионы не образуют прочных соединений с ионами водорода. Примером может служить гидролиз хлорида меди CuCl_2 (соль образована слабым основа-

нием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой HCl). Хлорид меди гидролизруется ступенчато, последовательно присоединяя одну гидроксильную группу OH^- по первой ступени и затем вторую группу OH^- – по второй. Ионные уравнения соответствующих ступеней следующие:

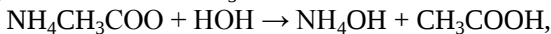


Молекулярные уравнения этих ступеней:

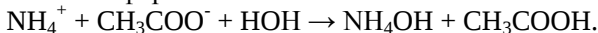


Из ионных уравнений, следует, что в результате взаимодействия ионов соли с ионами воды связываются ионы гидроксила (следовательно, их концентрация становится меньше), а концентрация ионов водорода соответственно увеличивается. А это означает, что раствор становится кислым ($\text{pH} < 7$). При гидролизе таких солей обычно образуется основная соль и сильная кислота.

В случае гидролиза солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами (третий случай), ионы воды относительно прочно связываются и с катионами, и с анионами соли. В качестве примера рассмотрим гидролиз ацетата аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (соль образована слабой уксусной кислотой CH_3COOH и слабым основанием NH_4OH):



или в ионной форме:



Реакция среды таких растворов (pH) зависит от соотношения констант диссоциации продуктов гидролиза. Если более сильной кислотой образована соль, то среда будет кислой ($\text{pH} < 7$), если более сильным основанием – основной ($\text{pH} > 7$). Если константы диссоциации основания и кислоты, образующих соль близки, то растворы солей этого типа имеют или слабокислую, или слабощелочную реакции, т. е. их pH близок к нейтральному значению ($\text{pH} \approx 7$). В частности, раствор ацетата аммония имеет $\text{pH} = 7$, т. к. константы диссоциации гидроксида аммония и уксусной кислоты равны. Гидролиз характеризуют степенью гидролиза a_r . Это величина, равная отношению числа молекул (или их концентрации C_r), подвергшихся гидролизу, к общему количеству растворенных молекул соли (или их концентрации C):

$$a_r = C_r / C.$$

По существу степень гидролиза представляет собой долю молекул, подвергшихся гидролизу, от общего количества растворенных молекул соли.

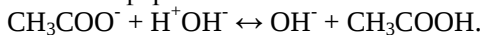
Повышение температуры раствора соли во всех случаях приводит к усилению гидролиза, т. к. гидролиз – эндотемический процесс (обратный нейтрализации).

Разбавление растворов также смещает равновесие в сторону образования продуктов гидролиза.

К гидролизу, как к равновесному процессу, можно применить закон действующих масс. Например, гидролиз ацетата натрия протекает в соответствии с уравнением:



или в ионной форме:



Константа равновесия K_p для процесса гидролиза запишется в виде выражения:

$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

или, принимая во внимание, что концентрация воды практически остается постоянной величиной,

$$K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Постоянную величину $K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ называют константой гидролиза K_z :

$$K_z = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Она не зависит от концентрации ионов в растворе, но зависит от температуры и природы веществ раствора. Последнее выражение константы гидролиза можно упростить, если умножить числитель и знаменатель выражения на концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$, тогда получим следующее выражение:

$$K_z = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды, равное $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$; $K_{\text{д}}$ – константа диссоциации кислоты, равная

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

По аналогии для гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты (например, NH_4Cl) получим:

$$K_z = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д}}(\text{основания})},$$

где $K_{\text{д}}(\text{основания})$ – константа диссоциации основания.

Таким образом, зная константы диссоциации слабых электролитов (кислоты или основания) и ионное произведение воды, можно рассчитать константы гидролиза соответствующих солей.

Степень α_e и константа K_e гидролиза связаны между собой для бинарного электролита соотношением (подобным таковому для степени и константы диссоциации):

$$K_e = \frac{\alpha_e^2 \cdot c}{1 - \alpha_e},$$

где C – концентрация соли, моль/л. Обычно степень гидролиза α_e значительно меньше единицы, поэтому приведенное выражение можно упростить:

$$K_e \approx \alpha_e^2 C.$$

Откуда в явном виде степень гидролиза соли равна:

$$\alpha_e = \sqrt{\frac{K_e}{C}}.$$

Принимая во внимание, что константа гидролиза соли определяется через ионное произведение воды и константы диссоциации слабых электролитов (основания или кислоты, образующихся при гидролизе), можно степень гидролиза представить и в таком виде:

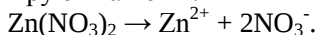
$$\alpha_e = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{дисс.кислоты}} \cdot C_{\text{соли}}}} \quad \text{или} \quad \alpha_e = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{дисс.основания}} \cdot C_{\text{соли}}}}.$$

Использование вышеприведенных соотношений дает возможность рассчитать и степень гидролиза, и pH раствора соли.

Рассмотрим несколько примеров по составлению уравнений реакций гидролиза и расчета степени гидролиза и pH растворов.

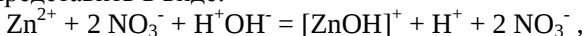
Пример 1. Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей: а) нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$ и б) сульфита калия K_2SO_3 .

Решение. а) При растворении в воде кристаллы нитрата цинка диссоциируют на ионы:

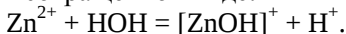


Образовавшиеся ионы соли будут взаимодействовать с ионами воды. Какие из них могут связать ионы воды (H^+ или OH^-) в малодиссоциирующее соединение, т. е. какие ионы обуславливают гидролиз? Катион Zn^{2+} , как ион заряженный положительно, будет взаимодействовать с отрицательно заряженным ионом гидроксид-иона OH^- с образованием слабодиссоциирующего катиона $[ZnOH]^+$ слабого основания $Zn(OH)_2$. Анион NO_3^- с положи-

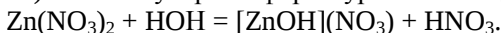
тельно заряженным ионом водорода H^+ образует молекулу сильной кислоты HNO_3 , которая, следовательно, сразу же обратно распадется на ионы водорода H^+ и NO_3^- под действием молекул воды. Следовательно, полное молекулярно-ионное уравнение взаимодействия ионов соли с водой можно представить в виде:



или в сокращенном виде:

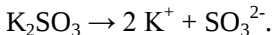


Как видно из уравнения, свободными, несвязанными в растворе остаются ионы водорода H^+ , концентрация которых, следовательно, больше, чем гидроксил ионов, а поэтому раствор этой соли имеет кислую реакцию ($pH < 7$). В молекулярной форме уравнение гидролиза запишется:



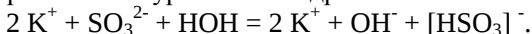
Образовавшаяся основная соль $[ZnOH](NO_3)$ подвергается в свою очередь гидролизу с образованием гидроксида цинка $Zn(OH)_2$, но в ничтожно малой степени. А поэтому в растворе практически нет молекул гидроксида цинка $Zn(OH)_2$.

б) При растворении кристаллов сульфата калия в воде соль диссоциирует на ионы калия K^+ и сульфит иона SO_3^{2-} :

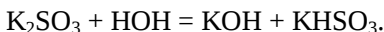


Катионы K^+ , взаимодействуя с анионами гидроксила OH^- , могут образовывать молекулы сильного основания KOH , которые сразу же (практически необразовавшись) распадаются на исходные ионы K^+ и OH^- под действием молекул воды-растворителя. То есть ионы гидроксила OH^- будут не связанными в малодиссоциирующее соединение в растворе.

Анионы SO_3^{2-} связывают ионы водорода воды в малодиссоциирующий анион $[HSO_3]^-$ слабой сернистой кислоты H_2SO_3 и концентрация их становится меньше. Следовательно, концентрация гидроксил-ионов окажется больше концентрации ионов водорода $[OH^-] > [H^+]$, и реакция среды будет щелочной ($pH > 7$). Принимая во внимание вышесказанное, молекулярно-ионное уравнение гидролиза запишется так:



В молекулярной форме уравнение гидролиза будет выглядеть таким образом:



Гидролиз соли K_2SO_3 практически ограничивается первой ступенью, продукты гидролиза – кислая соль и сильное основание.

Пример 2. Какова константа гидролиза ацетата натрия CH_3COONa , если константа диссоциации уксусной кислоты $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Константа гидролиза соли сильного основания и слабой кислоты связаны между собой соотношением:

$$K_z = \frac{K_{H_2O}}{K_D}$$

Подставляя численные значения констант, находим величину константы гидролиза:

$$K_z = 10^{-14} / (1,75 \cdot 10^{-5}) = 0,57 \cdot 10^{-9}.$$

Пример 3. Имеется 0,001 н раствор ацетата калия CH_3COOK . Определить степень гидролиза соли и чему равно численное значение pH этого раствора?

Решение. Степень гидролиза, концентрация растворенного вещества и константа гидролиза связаны между собой соотношением:

$$\alpha_z = \sqrt{\frac{K_D}{C}} \quad \text{или} \quad \alpha_z = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{дисс.кислоты}} C_{\text{соли}}}}.$$

Подставляя численные значения ионного произведения воды K_{H_2O} , концентрации соли C и константы диссоциации уксусной кислоты (в результате гидролиза образуется слабая уксусная кислота: $CH_3COOK + H_2O = KOH + CH_3COOH$), получим:

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,754 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001}} = 0,76 \cdot 10^{-3}.$$

Концентрация гидроксил ионов OH^- , образовавшихся при гидролизе, равна концентрации подвергшейся гидролизу соли:

$$[OH^-] = \alpha_r C = 0,76 \cdot 10^{-3} \cdot 0,001 = 0,76 \cdot 10^{-6}.$$

Концентрация ионов водорода и гидроксила связана между собой ионным произведением воды:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}.$$

Откуда концентрация ионов водорода равна

$$[H^+] = 10^{-14} / [OH^-] = 10^{-14} / (0,75 \cdot 10^{-6}) = 1,333 \cdot 10^{-8}.$$

Зная концентрацию ионов водорода, можно рассчитать pH раствора:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 1,333 \cdot 10^{-8} = 7,875.$$

Реакция среды – щелочная, что согласуется с уравнением гидролиза этой соли.

2.11 Буферные растворы

Буферные растворы (англ. buffer, от buff – смягчать удар) – растворы с определенной устойчивой концентрацией водородных ионов; **смесь слабой кислоты и ее соли** (напр., CH_3COOH и CH_3COONa) или **слабого**

основания и его соли (напр., NH_3 и NH_4Cl). Величина pH буферного раствора мало изменяется при добавлении небольших количеств свободной сильной кислоты или щелочи, при разбавлении или концентрировании. Буферные растворы широко используют в различных химических исследованиях. Буферные растворы имеют большое значение для протекания процессов в живых организмах. Например, в крови постоянство водородного показателя pH поддерживается буферными смесями, состоящими из карбонатов и фосфатов. Известно большое число буферных растворов (ацетатно-аммиачный буферный раствор, фосфатный буферный раствор, боратный буферный раствор, формиатный буферный раствор и др.).

Согласно протонной теории, кислотой называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны отдавать протон, т. е. быть донором протонов; основанием называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны присоединять протоны, т. е. быть акцептором протонов. Буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа:



Сопряженные кислотно-основные пары $\text{В} / \text{ВН}^+$ и $\text{А}^- / \text{НА}$ называют буферными системами.

Буферные растворы играют большую роль в жизнедеятельности. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов – кислотно-основной гомеостаз. Это постоянство обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих тканей.

Классификация кислотно-основных буферных систем. Буферные системы могут быть четырех типов:

1) Слабая кислота и ее анион $\text{А}^- / \text{НА}$:

ацетатная буферная система $\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}$ в растворе CH_3COONa и CH_3COOH , область действия pH 3, 8 - 5, 8.

2) Водород-карбонатная система $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ в растворе NaHCO_3 и H_2CO_3 , область ее действия - pH 5, 4 - 7, 4.

3) Слабое основание и его катион $\text{В} / \text{ВН}^+$:

аммиачная буферная система $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ в растворе NH_3 и NH_4Cl , область ее действия - pH 8, 2 - 10, 2.

4) Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей:

карбонатная буферная система $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ в растворе Na_2CO_3 и NaHCO_3 , область ее действия pH 9, 3 - 11, 3.

фосфатная буферная система $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ в растворе Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , область ее действия pH 6, 2 - 8, 2.

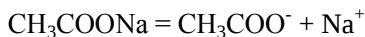
Эти солевые буферные системы можно отнести к 1-му типу, т. к. одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион H_2PO_4^- является слабой кислотой.

Ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изoeлектрическом состоянии (ИЭС) (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка (аминокислоты) переходит из ИЭС в форму «белок-кислота» или соответственно в форму «белок-основание».

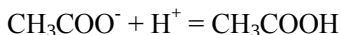
Механизм буферного действия можно понять на примере ацетатной буферной системы $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$, в основе действия которой лежит кислотно-основное равновесие:



Главный источник ацетат-ионов - сильный электролит CH_3COONa :



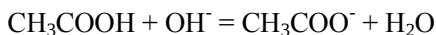
При добавлении сильной кислоты сопряженное основание CH_3COO^- связывает добавочные ионы H^+ , превращаясь в слабую уксусную кислоту:



(кислотно-основное равновесие смещается влево, по Ле Шателье)

Уменьшение концентрации анионов CH_3COO^- точно уравнивается повышением концентрации молекул CH_3COOH . В результате происходит небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли, а следовательно, и незначительно изменяется pH.

При добавлении щелочи протоны уксусной кислоты (резервная кислотность) высвобождаются и нейтрализуются добавочные ионы OH^- , связывая их в молекулы воды:



(кислотно-основное равновесие смещается вправо, по Ле Шателье)

В этом случае также происходит небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли, а следовательно, и незначительное изменение pH. Уменьшение концентрации слабой кислоты CH_3COOH точно уравнивается повышением концентрации анионов CH_3COO^- .

Таким образом, рассмотренные системы показывают, что буферное действие раствора обусловлено смещением кислотно-основного равновесия за счет связывания добавляемых в раствор ионов H^+ и OH^- в результате реакции этих ионов и компонентов буферной системы с образованием малодиссоциированных продуктов.

В основе расчета pH буферных систем лежит закон действующих масс для кислотно-основного равновесия.

Для буферной системы 1-го типа, например, ацетатной, концентрацию ионов H^+ в растворе легко вычислит, исходя из константы диссоциации уксусной кислоты:



$$K_D = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Из уравнения (1) следует, что концентрация водород-ионов равна

$$[H^+] = K_D \cdot [CH_3COOH] / [CH_3COO^-] \quad (2)$$

В присутствии второго компонента буферного раствора – сильного электролита CH_3COONa кислотно-основное равновесие уксусной кислоты CH_3COOH сдвинуто влево (принцип Ле Шателье). Поэтому концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH практически равна концентрации кислоты, а концентрация ионов CH_3COO^- – концентрации соли. В таком случае уравнение (2) принимает следующий вид:

$$[H^+] = K_D \cdot [\text{кислота}] / [\text{соль}] \quad (3)$$

где c (кислота) и c (соль) – равновесные концентрации кислоты и соли. Логарифмированием обеих частей уравнения (3) получают уравнение Гендерсона-Гассельбаха для буферных систем 1-го типа:

$$pH = -\lg K_D - \lg([\text{кислота}]/[\text{соль}]) = pK_D + \lg [\text{соль}] - \lg [\text{кислота}] \quad (4)$$

В общем случае уравнение Гендерсона-Гассельбаха для буферных систем 1-го типа:

$$pH = pK_D + \lg([\text{сопряженное основание}]/[\text{сопряженная кислота}])$$

Аналогичным образом можно показать, что для основной (например, аммиачной) буферной системы pH вычисляется по уравнению:

$$pH = 14 - pK_D + \lg[\text{основание}] - \lg[\text{соль}].$$

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха позволяет сформулировать ряд важных выводов:

1. pH буферных растворов зависит от отрицательного действия логарифма константы диссоциации слабой кислоты pK_a или основания pK_b

и от отношения концентраций компонентов КО-пары, но практически не зависит от разбавления раствора водой.

Следует отметить, что постоянство рН хорошо выполняется при малых концентрациях буферных растворов. При концентрациях компонентов выше 0,1 моль/л необходимо учитывать коэффициенты активности ионов системы.

2. Значение pK_a любой кислоты и pK_b любого основания можно вычислить по измеренному рН раствора, если известны молярные концентрации компонентов.

Кроме того, уравнение Гендерсона-Гассельбаха позволяет рассчитать рН буферного раствора, если известны значения pK_a и молярные концентрации компонентов.

3. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха можно использовать и для того, чтобы узнать, в каком соотношении нужно взять компоненты буферной смеси, чтобы приготовить раствор с заданным значением рН.

Способность буферного раствора сохранять рН по мере прибавления сильной кислоты или приблизительно на постоянном уровне далеко не беспредельна и ограничена величиной так называемой *буферной емкости* В. За единицу буферной емкости обычно принимают емкость такого буферного раствора, для изменения рН которого на единицу требуется введение сильной кислоты или щелочи в количестве 1 моль эквивалента на 1 л раствора. Т. е. это величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении сильных кислот или сильных оснований.

3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

3.1 Реакции без и с изменением степени окисления

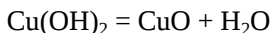
Существует два типа химических реакций:

А Реакции, в которых не изменяется степень окисления элементов:

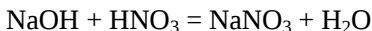
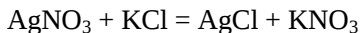
Реакции присоединения



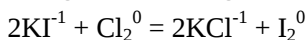
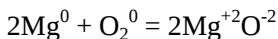
Реакции разложения



Реакции обмена



В Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений и передача электронов от одних соединений к другим:



Такие реакции называются окислительно-восстановительными.

Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна.

Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью – положительные.

Степень окисления – формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью.

Например:

N_2H_4 (гидразин)



степень окисления азота – -2; валентность азота – 3.

Расчет степени окисления

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

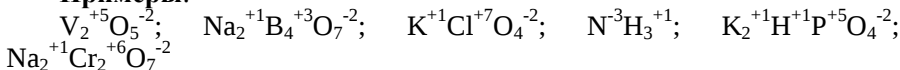
1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0).

2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.

3. Постоянную степень окисления имеют атомы: щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов металлов Na^+H^- , $\text{Ca}^{2+}\text{H}_2^-$ и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме F_2O^{+2} и пероксидов, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, в которой степень окисления кислорода -1).

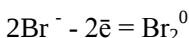
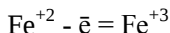
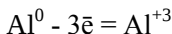
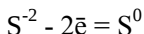
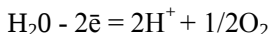
4. Для элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы.

Примеры:

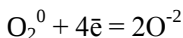
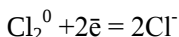
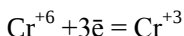
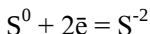
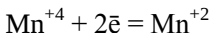


Окисление, восстановление

В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Процесс отдачи электронов – окисление. При окислении степень окисления повышается:



Процесс присоединения электронов - восстановление: При восстановлении степень окисления понижается.



Атомы, молекулы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны являются окислителями, а которые отдают электроны – восстановителями.

Окислитель в процессе реакции восстанавливается, восстановитель – окисляется.

Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т. к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершен восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов – (n–8) (где n – номер группы в периодической системе). Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители

Металлы,

водород,

уголь.

Оксид углерода (II) (CO).

Сероводород (H₂S);

оксид серы (IV) (SO₂);

сернистая кислота H₂SO₃ и ее соли.

Галогеноводородные кислоты и их соли.

Катионы металлов в низших степенях окисления: SnCl₂, FeCl₂, MnSO₄, Cr₂(SO₄)₃.

Азотистая кислота HNO₂;

аммиак NH₃;

гидразин NH₂NH₂;

оксид азота(II) (NO).

Катод при электролизе.

Окислители

Галогены.

Перманганат калия(KMnO₄);

манганат калия (K₂MnO₄);

оксид марганца (IV) (MnO₂).

Дихромат калия (K₂Cr₂O₇);

хромат калия (K₂CrO₄).

Азотная кислота (HNO₃).

Серная кислота (H₂SO₄) конц.

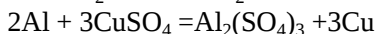
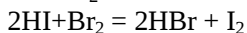
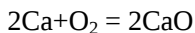
Оксид меди(II) (CuO);

оксид свинца(IV) (PbO_2);
оксид серебра (Ag_2O);
пероксид водорода (H_2O_2).
Хлорид железа(III) (FeCl_3).
Бертоллетова соль (KClO_3).
Анод при электролизе.

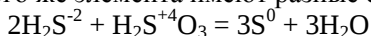
3.2 Типы окислительно-восстановительных реакций

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на следующие типы:

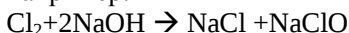
1. Реакции межатомного и межмолекулярного окисления - восстановления - обмен электронами происходит между различными атомами, молекулами или ионами. Например, простейшие реакции соединения и замещения:



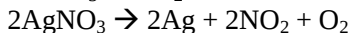
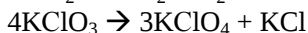
Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления



2. Реакции диспропорционирования (самоокисления - самовосстановления) характерны для соединений или простых веществ, отвечающих одному из промежуточных значений степени окисления данного элемента, например:

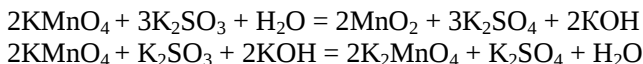


3. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. В этих реакциях одна составная часть молекулы выполняет функцию окислителя, а другая восстановителя. Простейшими примерами таких реакций могут служить процессы термического разложения сложного вещества на более простые составные части, например:



В зависимости от характера среды число электронов, принимаемых окислителем или теряемых восстановителем, может изменяться. Например, окислитель KMnO_4 в кислой среде восстанавливается принимая пять электронов, в нейтральной и слабощелочной – три, в сильнощелочной – один:





3.3 Определение стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо определить восстановитель, окислитель и число отдаваемых и принимаемых электронов. Применяются в основном два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций:

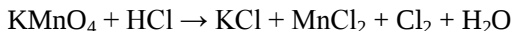
1) **электронного баланса** – основан на определении общего количества электронов, перемещающихся от восстановителя к окислителю;

2) **ионно-электронного баланса** – предусматривает раздельное составление уравнений для процесса окисления и восстановления с последующим суммированием их в общее ионное уравнение-метод полуреакции. В этом методе следует найти не только коэффициенты для восстановителя и окислителя, но и для молекул среды. В зависимости от характера среды число электронов, принимаемых окислителем или теряемых восстановителем, может изменяться.

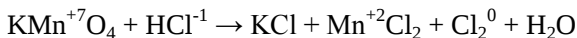
1) Электронный баланс - метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем.

Уравнение составляется в несколько стадий:

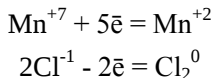
1. Записывают схему реакции.



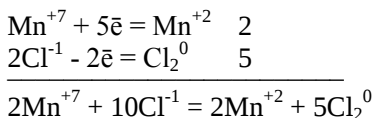
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, которые меняются.



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.



4. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления.

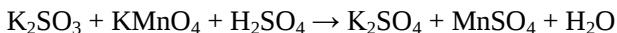


5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции. При этом 10 молекул HCl участвуют в восстановительном процессе, а 6 в – ионообменном (связывание ионов калия и марганца).



2) Метод ионно-электронного баланса.

1. Записывают схему реакции.



2. Записывают схемы полуреакций, с использованием реально присутствующих частиц (молекул и ионов) в растворе. При этом подводим материальный баланс, т. е. количество атомов элементов участвующих в полуреакции в левой части должно быть равно их количеству в правой.

Окисленная и восстановленная формы окислителя и восстановителя часто отличаются по содержанию кислорода (сравните $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+}). Поэтому при составлении уравнений полуреакций методом электронно-ионного баланса в них включают пары $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ (для **кислотной** среды) и $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ (для **щелочной** среды). Если при переходе от одной формы к другой исходная форма (обычно – **окисленная**) теряет свои оксид-ионы (ниже показаны в квадратных скобках), то последние, т. к. они не существуют в свободном виде, должны быть в **кислотной** среде соединены с катионами водорода, а в **щелочной** среде – с молекулами воды, что приводит к образованию **молекул воды** (в кислотной среде) и **гидроксид-ионов** (в щелочной среде):

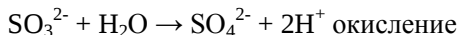
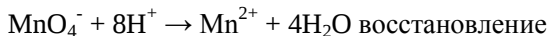
кислотная среда $[\text{O}^{2-}] + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ пример: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

щелочная среда $[\text{O}^{2-}] + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$ пример: $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$

Недостаток кислорода в исходной форме (чаще – в восстановленной) по сравнению с конечной формой компенсируется добавлением **молекул воды** (в **кислотной** среде) или **гидроксид-ионов** (в **щелочной** среде):

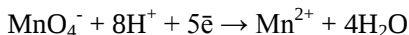
кислотная среда $\text{H}_2\text{O} = [\text{O}^{2-}] + 2\text{H}^+$ пример: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

щелочная среда $2\text{OH}^- = [\text{O}^{2-}] + \text{H}_2\text{O}$ пример: $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

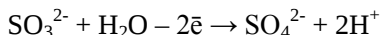


3. Подводим электронный баланс, следуя необходимости равенства суммарного заряда в правой и левой частях уравнений полуреакций.

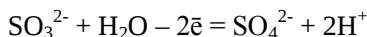
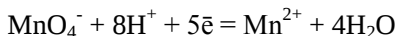
В приведенном примере в правой части уравнения полуреакции восстановления суммарный заряд ионов равен +7, в левой – +2, значит в правой части необходимо добавить пять электронов:



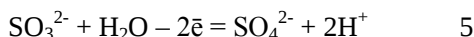
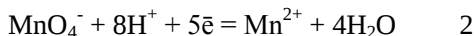
В уравнении полуреакции окисления суммарный заряд в правой части равен -2, в левой 0, значит в правой части необходимо вычесть два электрона:



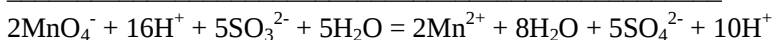
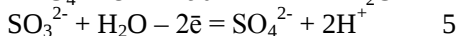
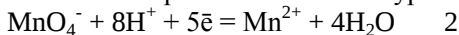
Таким образом, в обоих уравнениях осуществлен ионно-электронный баланс и можно в них вместо стрелок поставить знаки равенства:



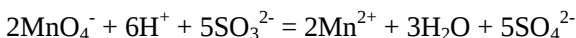
4. Следуя правилу о необходимости равенства количества электронов принятых окислителем и отданных восстановителем, находим наименьшее общее кратное для количеств электронов в обоих уравнениях ($2 \cdot 5 = 10$).



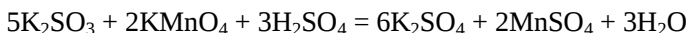
5. Умножаем на коэффициенты (2,5) и суммируем оба уравнения сложив левые и правые части обоих уравнений.



Далее, суммируя (вычитая) одинаковые молекулы и ионы, получаем:



или в молекулярной форме:



В этом методе рассматривают переход электронов от одних атомов или ионов к другим с учетом характера среды (кислая, щелочная или нейтральная), в которой протекает реакция. В кислой среде в уравнениях полуреакций для уравнивания числа атомов водорода и кислорода должны использоваться ионы водорода H^+ и молекулы воды, в основной – гидроксид-ионы OH^- и молекулы воды. Соответственно и в получаемых продуктах в правой части электронно-ионного уравнения будут находиться ионы водорода (а не гидроксид-ионы) и молекулы воды (кислая

среда) или гидроксид-ионы и молекулы воды (щелочная среда). Так, например, уравнение полуреакции восстановления перманганат-иона в кислой среде нельзя составлять с наличием гидроксид-ионов в правой части:

неправильно: $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- = \text{Mn}_2^+ + 8\text{OH}^-$.

правильно: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Т. е. при написании электронно-ионных уравнений нужно исходить из состава ионов, действительно имеющих в растворе. Кроме того, как и при составлении сокращенных ионных уравнений, вещества малодиссоциирующие, плохо растворимые или выделяющиеся в виде газа следует писать в молекулярной форме.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью метода полуреакций приводит к тому результату, что и метод электронного баланса.

Сопоставим оба метода. Достоинство метода полуреакций по сравнению с методом электронного баланса в том, что в нем применяются не гипотетические ионы, а реально существующие.

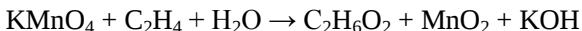
При использовании метода полуреакций не нужно знать степень окисления атомов. Написание отдельных ионных уравнений полуреакций необходимо для понимания химических процессов в гальваническом элементе и при электролизе. При этом методе видна роль среды как активного участника всего процесса. Наконец, при использовании метода полуреакций не нужно знать все получающиеся вещества, они появляются в уравнении реакции при выводе его. Поэтому методу полуреакций следует отдать предпочтение и применять его при составлении уравнений всех окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах.

В этом методе сравнивают степени окисления атомов в исходных и конечных веществах, руководствуясь правилом: число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Для составления уравнения надо знать формулы реагирующих веществ и продуктов реакции. Последние определяются либо опытным путем, либо на основе известных свойств элементов.

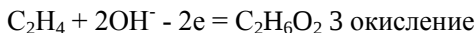
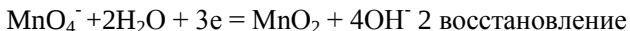
Метод ионно-электронного баланса более универсален по сравнению с методом электронного баланса и имеет неоспоримое преимущество при подборе коэффициентов во многих окислительно-восстановительных реакциях, в частности, с участием органических соединений, в которых даже процедура определения степеней окисления является очень сложной.

Рассмотрим, например, процесс окисления этилена, происходящий при пропускании его через водный раствор перманганата калия. В результате этилен окисляется до этиленгликоля $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, а пер-

манганат восстанавливается до оксида марганца (IV), кроме того, как будет очевидно из итогового уравнения баланса, справа образуется также гидроксид калия:

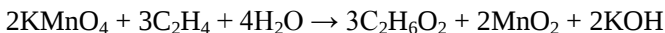


Уравнение полуреакций восстановления и окисления:



Суммируем оба уравнения, вычитаем имеющиеся в левой и правой части гидроксид-ионы.

Получаем итоговое уравнение:



При использовании метода ионно-электронного баланса для определения коэффициентов в реакциях с участием органических соединений удобно считать степени окисления атомов водорода равными +1, кислорода -2, а углерода высчитать, используя баланс положительных и отрицательных зарядов в молекуле (ионе). Так, в молекуле этилена, суммарный заряд равен нулю: $4 \cdot (+1) + 2 \cdot X = 0$, значит степень окисления двух атомов углерода – (-4), а одного (X) – (-2).

Аналогично в молекуле этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ находим степень окисления углерода (X): $2 \cdot X + 2 \cdot (-2) + 6 \cdot (+1) = 0$, $X = -1$

В некоторых молекулах органических соединений такой расчет приводит к дробному значению степени окисления углерода, например, у молекулы ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) она равна -4/3. В электронном уравнении оценивается общий заряд атомов углерода. В молекуле ацетона он равен -4.

3.4 Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных реакций

Возможность протекания любой окислительно-восстановительной реакции в реальных условиях обусловлена рядом причин: температурой, природой окислителя и восстановителя, кислотностью среды, концентрацией веществ, участвующих в реакции, и т. д. Учесть все эти факторы бывает трудно, но, помня о том, что любая окислительно-восстановительная реакция протекает с переносом электронов от восстановителя к окислителю, можно установить критерий возможности протекания такой реакции.

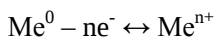
Количественной характеристикой окислительно-восстановительных процессов являются нормальные окислительно-восстановительные потенциалы окислителей и восстановителей (или стандартные потенциалы электродов) (см. Приложение).

Чтобы понять физико-химический смысл таких потенциалов, необходимо проанализировать так называемые электрохимические процессы.

Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются электрохимическими.

Чтобы понять природу электрохимических процессов, обратимся к рассмотрению нескольких достаточно простых ситуаций. Представим себе металлическую пластинку, погруженную в воду. Под действием полярных молекул воды ионы металла отрываются от поверхности пластинки и гидратированными переходят в жидкую фазу. Последняя при этом заряжается положительно, а на металлической пластинке появляется избыток электронов. Чем дальше протекает процесс, тем больше становится заряд, как пластинки, так и жидкой фазы.

Благодаря электростатическому притяжению катионов раствора и избыточных электронов металла на границе раздела фаз возникает так называемый двойной электрический слой, который тормозит дальнейший переход ионов металла в жидкую фазу. Наконец, наступает момент, когда между раствором и металлической пластинкой устанавливается равновесие, которое можно выразить уравнением:



или с учетом гидратации ионов в растворе:



Состояние этого равновесия зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и давления.

При погружении металла не в воду, а в раствор соли этого металла равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье смещается влево и тем больше, чем выше концентрация ионов металла в растворе. Активные металлы, ионы которых обладают хорошей способностью переходить в раствор, будут в этом случае заряжаться отрицательно, хотя в меньшей степени, чем в чистой воде.

Равновесие можно сместить вправо, если тем или иным способом удалять электроны из металла. Это приведет к растворению металлической пластинки. Наоборот, если к металлической пластинке подводить электроны извне, то на ней будет происходить осаждение ионов из раствора.

При погружении металла в раствор на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой. **Разность потенциалов, возникающую между металлом и окружающей его жидкой фазой, называют элект-**

тродным потенциалом. Этот потенциал является характеристикой окислительно-восстановительной способности металла в виде твердой фазы.

Абсолютное значение электродного потенциала нельзя измерить непосредственно. Вместе с тем не представляет труда измерение разности электродных потенциалов, которая возникает в системе, состоящей из двух пар металл - раствор. Такие пары называют полуэлементами. Условились определять электродные потенциалы металлов по отношению к так называемому стандартному водородному электроду, потенциал которого произвольно принят за ноль. Стандартный водородный электрод состоит из специально приготовленной платиновой пластинки, погруженной в раствор кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л и омываемой струей газообразного водорода под давлением 10^5 Па, при температуре 25 °С.

3.5 Ряд стандартных электродных потенциалов

Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при 25 °С, и характеризует стандартный электродный потенциал металла, обозначаемый обычно как E° или φ° (таблица 14).

Стандартные потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «-», а знак «+» имеют стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют так называемый *электрохимический ряд напряжений металлов*: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Значение стандартного электродного потенциала водородного электрода, являющегося электродом сравнения и соответствующего процессу: $2H^+ + 2e = H_2$, принято равным нулю.

Ряд напряжений характеризует *химические свойства металлов*:

1. Чем меньше электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.

2. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в электрохимическом ряду напряжений металлов после него.

Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т. е. находящиеся в электрохимическом ряду напряжений металлов левее водорода, способны вытеснить его из растворов кислот.

Например: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$

Как и в случае определения значения E° металлов, значения E° неметаллов измеряются при температуре 25 °С и при концентрации всех атомных и молекулярных частиц, участвующих в равновесии, равной 1 моль/л.

Алгебраическое значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала характеризует окислительную активность соответствующей окисленной формы. Поэтому сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет ответить на вопрос: протекает ли та или иная окислительно-восстановительная реакция?

Количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления.

Величина электродного потенциала окислительно-восстановительной системы зависит от концентрации окисленной и восстановленной формы и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})},$$

где $E(\text{Ox/Red})$ - искомый потенциал окислительно-восстановительной системы (в вольтах); $E^\circ(\text{Ox/Red})$ - ее стандартный потенциал; R – универсальная газовая постоянная (8,324 Дж/моль·К); T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль); n – количество электронов передаваемых от окисленной формы к восстановленной; $a(\text{Ox})$ и $a(\text{Red})$ – активности окисленной и восстановленной формы соответственно.

В случае разбавленных растворов (ионная сила растворов близка к нулю) вместо активностей можно использовать их молярные концентрации:

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

При температуре $T = 298^\circ \text{K}$, подставляя численные значения R и F , используя десятичный логарифм вместо натурального ($\ln(a) = 2,3 \cdot \lg(a)$) получаем:

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,059}{n} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Для системы металл/раствор соли данного металла с учетом того, что активность гетерофазы [Red] величина постоянная и равна единице уравнение принимает вид:

$$E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = E^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Me}^{n+}] = E^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) + \frac{0,059}{n} \cdot \ln[\text{Me}^{n+}]$$

Если в уравнение полуреакции входит протон или гидроксид-ион, то величина электродного потенциала зависит и от pH среды.

Например, для полуреакции: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ потенциал рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \frac{0,059 \cdot 8}{5} \lg[\text{H}^+] = \\ &= E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - \frac{0,059 \cdot 8}{5} \text{pH} \end{aligned}$$

Как уже отмечалось, для водных растворов в качестве стандартного электрода обычно используют водородный электрод ($\text{Pt}, \text{H}_2[0,101 \text{ МПа}] | \text{H}^+[\text{a}=1]$), потенциал которого при давлении водорода 0,101 МПа и термодинамич. активности а ионов H^+ в растворе, равной 1, принимают условно равным нулю (водородная шкала Э. п.).

Величина потенциала любого водородного электрода (соответствующего полуреакции $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$), принимая активность водорода (H_2) равной единице, рассчитывается по формуле:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+].$$

С учетом того, что стандартный потенциал $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ равен нулю, а $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH}$ получаем: $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \cdot \text{pH}$.

Процессы коррозии и другие процессы окисления протекающие под действием атмосферного кислорода и воды соответствуют полуреакции:



Уравнение Нернста для этого процесса:

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+] + (0,059/4) \cdot \lg P(\text{O}_2), \text{ или } E = E^0 - 0,059 \cdot \text{pH} + (0,059/4) \cdot \lg P(\text{O}_2)$$

где $P(\text{O}_2)$ – парциальное давление кислорода. Если парциальное давление кислорода равно одной атмосфере, то уравнение принимает вид:

$$E = E^0 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

3.6 Гальванический элемент

Если полуреакции окисления и восстановления проводить в разных сосудах, соединив электроды по которому от электрода, на котором протекает процесс окисления, электроны будут перемещаться к электроду, на котором протекает восстановительный процесс. Для передвижения ионов из одного раствора в другой соединим оба раствора трубкой, наполненной раствором электролита. Такая система называется гальваническим элементом, химическим источником тока или электрохимической ячейкой. Это устройство, которое позволяет превратить энергию окислительно-восстановительной реакции в электрическую.

Электрод, на котором протекает процесс окисления называется *анодом*. Восстановление протекает на электроде называемым *катодом*.

Прибор для измерения потенциала окислительно восстановительной системы представляет собой гальванический элемент, в котором одним электродом является стандартный водородный, а вторым – электрод, потенциал которого измеряется. По существу измеряется разность потенциалов двух электродов. Т. к. потенциал стандартного водородного принят равным нулю, эта разность (э.д.с.) соответствует значению потенциала измеряемого электрода.

Разность потенциалов анода и катода называется *электродвижущей силой* гальванического элемента (э.д.с.) и измеряется в Вольтах (В):

$$\varepsilon = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$$

Если окислительно-восстановительная реакция осуществляется в стандартных условиях, т. е., если все вещества, участвующие в реакции, находятся в стандартных состояниях, то наблюдаемая при этом э.д.с. называется *стандартной электродвижущей силой* ε^0 данного элемента. Она, очевидно, равна:

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0$$

Из двух электродов гальванического элемента катодом будет тот, потенциал которого больше, анодом – электрод с меньшим потенциалом, т. е.:

$$\varphi_{\text{к}}^0 > \varphi_{\text{а}}^0$$

При схематическом изображении цепи водородный электрод всегда записывают слева; напр., потенциал медного электрода в растворе соли меди равен эдс цепи $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{HCl}||\text{CuCl}_2|\text{Cu}|\text{Pt}$ (две штриховые черты означают, что диффузионный потенциал на границе HCl и CuCl_2 устранен).

Рассмотрим медно-цинковый химический источник тока (ХИТ) (Рис.3.1). Схема медно-цинкового гальванического элемента:

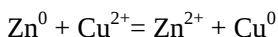


Процесс на аноде (А): $\text{Zn}^0 - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$ окисление

Процесс на катоде (К): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}^0$ восстановление

Солевой мостик с раствором KCl , соединяющий два сосуда, необходим для того, чтобы в область катода поступали катионы (K^+ , Zn^{2+}), т. к. их недостаток возникает из-за восстановления катионов меди. В область анода поступают анионы (Cl^- , SO_4^{2-}), т. к. из-за образования новых катионов цинка возникает избыток положительного и недостаток отрицательного заряда. Происходит выравнивание количества положительно и отрицательно заряженных частиц.

Общее выражение окислительно-восстановительного процесса:



Для того, чтобы установить какой электрод будет катодом, а какой анодом, необходимо рассчитать значения электродных потенциалов по уравнению Нернста.

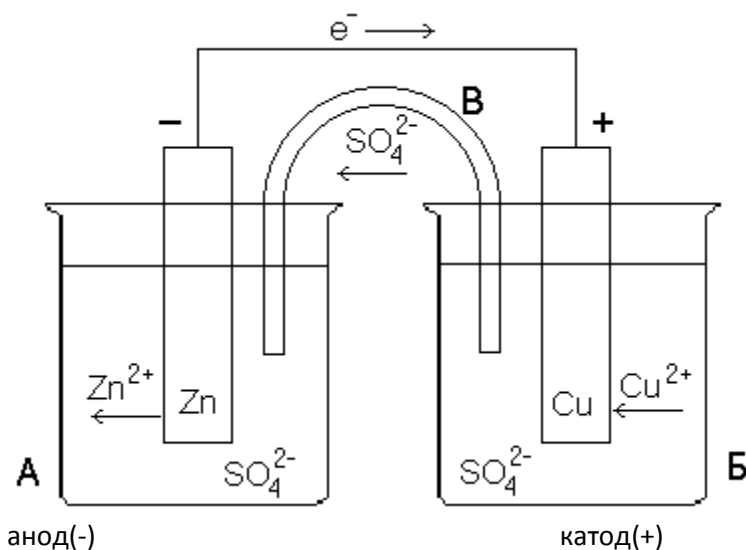


Рис. 3.1. Медно-цинковый гальванический элемент

Величина электродного потенциала полуреакции восстановления вычисляется по уравнению Нернста:
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} ;$$

Для медного электрода: $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{1} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}]$;

Для цинкового $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Zn^{2+}]}{1} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Zn^{2+}]$.

Если молярная концентрация катионов цинка и меди равна единице, потенциалы электродов будут равны стандартным: $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763В$, $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,337В$.

Т. к. потенциал медного электрода больше, он будет катодом, а цинковый электрод – анодом.

Максимальная работа электрических сил гальванического элемента равна произведению количества перенесенного электричества (q) на величину э.д.с.:

$A_{max.} = \varepsilon \cdot q$, $q = n \cdot F$, где n – число молей перенесенных электронов, F – постоянная Фарадея, равная заряду одного моля электронов: $F = e \cdot N_A$.

В тоже время величина максимально полезной работы равна значению энергии Гиббса реакции с обратным знаком:

$$A_{max.} = - \Delta rG$$

Тогда: $nF\varepsilon = - \Delta rG$

Стандартная э.д.с. (ε^0) гальванического элемента связана со стандартной энергией Гиббса ΔrG^0 , протекающей в элементе реакции соотношением:

$$nF\varepsilon^0 = - \Delta rG^0.$$

С другой стороны, ΔrG^0 связана с константой равновесия K реакции уравнением:

$$\Delta rG^0 = -2,3RT \cdot \lg K$$

Из двух последних уравнений следует:

$$zF\varepsilon^0 = 2,3RT \cdot \lg K$$

Тогда константа равновесия будет равна:

$$K = 10^{\frac{zF\varepsilon^0}{2,3RT}} = 10^{\frac{zF\varepsilon^0}{0,059}}$$

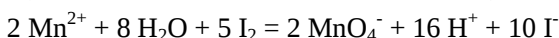
Из уравнения $nF\varepsilon^0 = - \Delta rG^0$ можно сделать вывод о направлении протекания окислительно-восстановительной реакции. Т. к. реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении, если $\Delta rG^0 < 0$, т. е. $nF\varepsilon^0 > 0$, значит $\varepsilon^0 > 0$.

Т. к.: $\varepsilon^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0$, то реакция будет протекать в направлении соответствующем неравенству: $\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0 > 0$ или $\varphi_{\text{к}}^0 > \varphi_{\text{а}}^0$.

При $\Delta G_{298}^{\circ} \gg 0$ и, следовательно, $(\varphi_{\text{Ок}}^{\circ} - \varphi_{\text{Вс}}^{\circ}) \ll 0$ реакции в прямом направлении протекать не будут, но термодинамически возможными становятся обратные реакции.

Реакция будет протекать в том направлении, в котором пара окисленная-восстановленная форма, имеющая большее значение стандартного потенциала, будет восстанавливаться.

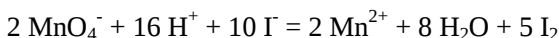
Например, в каком направлении в стандартных условиях будет протекать реакция (Mn^{2+} - восстановитель, I_2 - окислитель):



В приведенном примере:

$$\varphi_{\text{Ок}}^{\circ} - \varphi_{\text{Вс}}^{\circ} = \varphi^{\circ} (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \varphi^{\circ} (\text{I}_2 / \text{I}^-) = +0,535 - (+1,531) = -0,996 \text{ В}$$

в прямом направлении не протекает, но хорошо идет обратная реакция – восстановление перманганат-ионов с помощью иодид-ионов в кислой среде:



$$\varphi_{\text{Ок}}^{\circ} - \varphi_{\text{Вс}}^{\circ} = +1,531 - (+0,535) = +0,996 \text{ В}$$

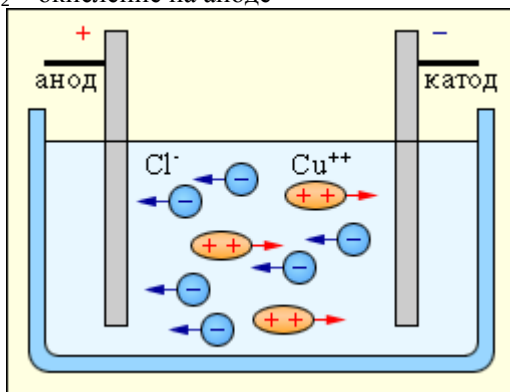
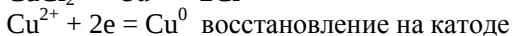
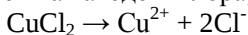
На практике считается, что если разность $(\varphi_{\text{Ок}}^{\circ} - \varphi_{\text{Вс}}^{\circ}) \gg +0,4 \text{ В}$, то реакция окисления-восстановления протекает до конца (т. е. с высоким выходом, порядка 99,0 – 99,9 %). Это означает, что реагенты проявляют сильные окислительные и восстановительные свойства соответственно. Часто для практически полного проведения реакции при большом положительном значении разности $(\varphi_{\text{Ок}}^{\circ} - \varphi_{\text{Вс}}^{\circ})$ достаточно взять сильный восстановитель или сильный окислитель. Если разность $(\varphi_{\text{Ок}}^{\circ} - \varphi_{\text{Вс}}^{\circ})$ лежит в пределах $(-0,4) \div (+0,4) \text{ В}$, то в стандартных условиях реакция будет протекать в малой степени. Это обратимая окислительно-восстановительная реакция. Для практического проведения таких реакций отходят от стандартных условий и применяют концентрированные растворы окислителей и восстановителей (при этом берут большой избыток окислителя или восстановителя, а если это возможно, один из реагентов - в виде твердого вещества или газа). В таких случаях потенциал окислителя увеличивается, а потенциал восстановителя уменьшается, что приводит к росту значения $(\varphi_{\text{Ок}}^{\circ} - \varphi_{\text{Вс}}^{\circ})$. Кроме того, повышению степени протекания реакций способствует нагревание реакционной смеси.

Обратимые химические реакции используют в заряжаемых ХИТ (аккумуляторах), необратимые – в батарейках.

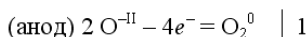
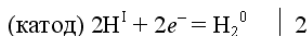
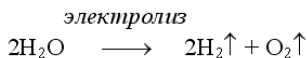
Электролиз

Электролиз - это окислительно-восстановительный процесс протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов. В отличие от гальванического элемента, в котором энергия самопроизвольно протекающей химической реакции превращается в электрическую и может быть использована, в электролизе окислительно-восстановительная реакция протекает за счет использования энергии внешнего источника.

На отрицательно заряженном электроде - **катоде** происходит электрохимическое восстановление частиц (атомов, молекул, катионов), а на положительно заряженном электроде - **аноде** идет электрохимическое окисление частиц (атомов, молекул, анионов). Например, хлорид меди CuCl_2 диссоциирует в водном растворе на ионы меди, восстанавливающиеся на катоде и хлора, окисляющиеся на аноде:



Электролиз воды проводится всегда в присутствии инертного электролита (для увеличения электропроводности очень слабого электролита - воды):



В зависимости от инертного электролита электролиз проводится в нейтральной, кислотной или щелочной среде. При выборе инертного электролита необходимо учесть, что никогда не восстанавливаются на катоде в водном растворе катионы металлов, стоящих в электрохимиче-

ском ряду напряжений металлов до водорода (например Li^+ , Cs^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) и никогда не окисляется на аноде кислород $\text{O}-\text{II}$ анионов оксокислот с элементом в высшей степени окисления (например ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , MnO_4^-), вместо них окисляется вода.

Очевидно, что количество вступившего в окислительно-восстановительную реакцию вещества будет тем больше, чем больше электричества будет участвовать в ней. Математически такая зависимость выражается законами электролиза Фарадея.

Первый закон электролиза Фарадея: масса вещества, осаждённого на электроде при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, переданного на этот электрод. Под количеством электричества имеется в виду электрический заряд, измеряемый, как правило, в кулонах.

Второй закон электролиза Фарадея: для данного количества электричества (электрического заряда) масса химического элемента, осаждённого на электроде, прямо пропорциональна эквивалентной массе элемента. Эквивалентной массой вещества является его молярная масса, делённая на целое число, зависящее от химической реакции, в которой участвует вещество. Законы Фарадея можно записать в виде следующей формулы:

$$m = \left(\frac{Q}{F} \right) \cdot \left(\frac{M}{z} \right),$$

где:

m – масса осаждённого на электроде вещества в граммах

Q – полный электрический заряд, прошедший через вещество

$F = 96\,485,3383(83) \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ — постоянная Фарадея

M – молярная масса вещества

z – валентное число ионов вещества (число электронов на один ион).

Заметим, что M/z – это эквивалентная масса осаждённого вещества.

Для первого закона Фарадея M , F и z являются константами, так что чем больше величина Q , тем больше будет величина m .

Для второго закона Фарадея Q , F и z являются константами, так что чем больше величина M/z (эквивалентная масса), тем больше будет величина m .

В простейшем случае постоянного тока электролиза количество электричества прошедшего через раствор равно произведению силы тока на время:

$$Q = I \cdot t$$

Подставляем в уравнение Фарадея и получаем:

$$m = \left(\frac{I \cdot t}{F} \right) \cdot \left(\frac{M}{z} \right).$$

Разделив обе части уравнения на молярную массу M получаем:

$$\frac{m}{M} = n = \left(\frac{I \cdot t}{F} \right) \cdot \left(\frac{1}{z} \right),$$

где:

n – выделенное количество вещества («количество молей»): $n = m/M$

t – время действия постоянного тока.

В случае переменного электрического тока полный заряд Q тока $I(t)$ суммируется за время проведения электролиза:

$$Q = \int_0^{t_0} I dt ,$$

где t_0 — полное время электролиза.

Таким образом, электролиз – это окислительно-восстановительная реакция, которая протекает под действием и при участии электрического тока. Уравнения электрохимических реакций отражают те процессы, которые без помощи электрического тока протекать не могут.

4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.1 Строение комплексных соединений

Комплексные (координационные) соединения (лат. *complexus* – сочетание, обхват) или, другими словами, координационные соединения – химические соединения, состав которых не укладывается в рамки представлений об образовании химических связей за счет неспаренных электронов. Обычно более сложные комплексные соединения образуются при взаимодействии простых химических соединений. Так, при взаимодействии цианистых солей железа и калия образуется комплексное соединение – ферроцианид калия: $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN} = \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Комплексные соединения широко распространены в природе и играют исключительную роль в процессах фотосинтеза, дыхания, биологического окисления. Ионы Mg^{2+} в качестве комплексообразователей входят в состав хлорофилла, который способствует фотосинтезу. Ионы Fe^{2+} в виде хелатных комплексов входят в состав гемоглобина, который обратимо связывает вдыхаемый кислород и переносит его к тканям организма. В состав биологических катализаторов – ферментов входят комплексообразователи: Co^{3+} , Mo^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} . Общее число уже синтезированных комплексных соединений превышает число соединений, обычно относимых к простым. Координационные соединения – это частицы (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому *комплексообразователем* (центральным атомом или металлоцентром; в современной научной литературе доминирует термин «металлоцентр»), нейтральных молекул или других ионов, называемых *лигандами*. Основы современной координационной теории были изложены в конце прошлого века швейцарским химиком Альфредом Вернером, обобщившим в единую систему весь накопившийся к тому времени экспериментальный материал по комплексным соединениям. Им были введены понятия о центральном атоме (комплексообразователь) и его координационном числе, внутренней и внешней сфере комплексного соединения, изомерии комплексных соединений, предприняты попытки объяснения природы химической связи в комплексах.

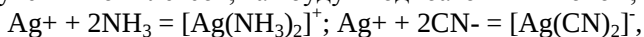
Все основные положения координационной теории Вернера используются и в настоящее время. Исключение составляет его учение о природе химической связи, которое представляет сейчас лишь исторический интерес.

4.2 Комплексообразователь

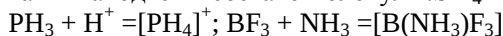
Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде обратимой реакции общего типа:

$M + nL = [ML_n]$, где M – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L . Атом M получил название комплексообразователя или центрального атома. В комплексных ионах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[BF_4]^-$ комплексообразователями являются медь(II), кремний(IV), железо(II), бор(III). Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления.

Отрицательные условные ионы (т. е. атомы в отрицательной степени окисления) играют роль комплексообразователей сравнительно редко. Это, например, атом азота(-III) в катионе аммония $[NH_4]^+$ и т. п. Атом-комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления. Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав $[Ni(CO)_4]$ и $[Fe(CO)_5]$, содержат атомы никеля(0) и железа(0). Комплексообразователь (выделен желтым цветом) может участвовать в реакциях получения комплексов, как будучи одноатомным ионом, например:



так и находясь в составе молекулы: $SiF_4 + 2F^- = [SiF_6]^{2-}$; $I_2 + I^- = [I(I)_2]^-$;



В комплексной частице может быть два и более атомов-комплексообразователей. В этом случае говорят о многоядерных комплексах.

Комплексное соединение может включать несколько комплексных ионов, в каждом из которых содержится свой комплексообразователь. Например, в одноядерном комплексном соединении состава $[Cu(NH_3)_4][PtCl_6]$ комплексообразователи – $Cu(II)$ и $Pt(IV)$. Важнейшей характеристикой комплексообразователя является количество химических связей, которые он образует с лигандами, или **координационное число** (КЧ). Эта характеристика комплексообразователя определяется главным образом строением его электронной оболочки и обусловливается валентными возможностями центрального атома или условного иона-комплексообразователя.

Значение координационного числа комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий (температуры, природы растворителя, концентрации комплексообразователя и лигандов и др.), при которых протекает реакция комплексообразования. Значение КЧ может меняться в различных комплексных соединениях от 2 до 8 и даже выше. Наиболее распространенными координационными числами являются 4 и 6. Между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексообразователя существует определенная зависимость. Так, для элементов-комплексообразователей, имеющих степень окисления +I [$Ag(I)$, $Cu(I)$, $Au(I)$, (II) и др.] наиболее

характерно координационное число 2 – например, в комплексах типа $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$. Элементы-комплексобразователи со степенью окисления +II $[\text{Zn}(\text{II})]$, $[\text{Pt}(\text{II})]$, $[\text{Pd}(\text{II})]$, $[\text{Cu}(\text{II})]$ и др.) часто образуют комплексы, в которых проявляют координационное число 4, такие как $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{ZnI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В аквакомплексах координационное число комплексобразователя в степени окисления +II чаще всего равно 6: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Элементы-комплексобразователи, обладающие степенью окисления +III и +IV $[\text{Pt}(\text{IV})]$, $[\text{Al}(\text{III})]$, $[\text{Co}(\text{III})]$, $[\text{Cr}(\text{III})]$, $[\text{Fe}(\text{III})]$, имеют в комплексах, как правило, КЧ 6. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Известны комплексобразователи, которые обладают практически постоянным координационным числом в комплексах разных типов. Таковы кобальт(III), хром(III) или платина(IV) с КЧ 6 и бор(III), платина(II), палладий(II), золото(III) с КЧ 4. Тем не менее большинство комплексобразователей имеет переменное координационное число. Например, для алюминия(III) возможны КЧ 4 и КЧ 6 в комплексах $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$. Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются сравнительно редко. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12 – например, таких как $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.

4.3 Лиганды

В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексобразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L). Все эти частицы, имеющие химические связи с комплексобразователем, называются лигандами (от латинского "ligare" - связывать). В комплексных ионах $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ лигандами являются ионы Cl^- и CN^- , а в нейтральном комплексе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]$ лиганды – молекулы NH_3 и ионы NCS^- .

Лиганды, как правило, не связаны друг с другом, и между ними действуют силы отталкивания. Лигандами могут быть различные неорганические и органические ионы и молекулы. Важнейшими лигандами являются ионы CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^- , SO_3 , S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекулы H_2O , NH_3 , CO , карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, органических соединений – этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, α-аминоуксусной кислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и другие. Чаще всего лиганд бывает связан с комплексобразователем через один из своих атомов одной двухцентральной химической связью. Такого рода лиганды получили название монодентатных. К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие. Некоторые распространенные лиганды типа молекул воды H_2O , гидроксид-иона OH^- , тио-

цианат-иона NCS^- , амид-иона NH_2^- , монооксида углерода CO в комплексах преимущественно монодентатны, хотя в отдельных случаях (в мостиковых структурах) становятся бидентатными. Существует целый ряд лигандов, которые в комплексах являются практически всегда бидентатными. Это этилендиамин, карбонат-ион, оксалат-ион и т. п. Каждая молекула или ион бидентатного лиганда образует с комплексообразователем две химические связи в соответствии с особенностями своего строения.

Например, в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ бидентатный лиганд – ион CO_3^{2-} – образует две связи с комплексообразователем – условным ионом $\text{Co}(\text{III})$, а каждая молекула лиганда NH_3 – только одну связь.

Полидентатные лиганды могут выступать в роли мостиковых лигандов, объединяющих два и более центральных атома.

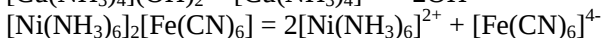
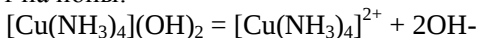
Дентатность лиганда – число координационных мест комплексообразователя, которое лиганд занимает в комплексе. Когда комплексообразователь координирует монодентатные лиганды, то координационное число равно числу присоединяемых лигандов. А число присоединяемых к комплексообразователю полидентатных лигандов всегда меньше значения координационного числа.

4.4 Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения

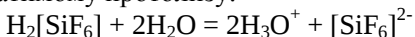
Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним внутреннюю (координационную) сферу комплекса. Так, в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутренняя сфера образована атомом комплексообразователя – меди(II) и молекулами аммиака, непосредственно с ним связанными. Обозначается внутренняя сфера квадратными скобками: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. В зависимости от соотношения суммарного заряда лигандов и комплексообразователя внутренняя сфера может иметь положительный заряд, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, либо отрицательный, например, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, или нулевой заряд, например, как для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$. Ионы, нейтрализующие заряд внутренней сферы, но не связанные с комплексообразователем ковалентно, образуют внешнюю сферу комплексного соединения. Например, в комплексном соединении $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ два иона Cl^- находятся во внешней сфере. Внешнесферные ионы Cl^- находятся на более значительном удалении от комплексообразователя, чем молекулы NH_3 , иначе говоря, расстояние $\text{Zn} - \text{Cl}$ больше, чем длина химической связи $\text{Zn} - \text{N}$. Более того, химическая связь комплексного катиона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и хлорид-ионов Cl^- имеет ионный характер, в то время как молекулы аммиака NH_3 , входящие во внутреннюю сферу, образуют с комплексообразователем $\text{Zn}(\text{II})$ ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму (донором неподеленных пар

электронов являются атомы азота в NH_3). Таким образом, различие между лигандами внутренней сферы и ионами внешней сферы очень существенно.

Изображая формулу комплексного соединения, внешнесферные ионы располагают за квадратными скобками. Например, в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ внешнесферными ионами являются соответственно ионы OH^- и K^+ . Вполне понятно, что в нейтральных комплексах $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ внешняя сфера отсутствует. Обычно внешнюю сферу составляют простые одноатомные или многоатомные ионы. Однако возможны случаи, когда комплексное соединение состоит из двух и более внутренних сфер, выполняющих функции катионной и анионной части соединения. Здесь каждая из внутренних сфер является внешней по отношению к другой. Например, в соединениях $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ формально функции внешнесферных ионов могут выполнять: комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, комплексные анионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. При растворении в воде комплексные соединения необратимо диссоциируют на ионы:



Кислоты с комплексными анионами в водном растворе подвергаются необратимому протолиту:



Такие кислоты относятся к категории сильных кислот.

4.5 Номенклатура комплексных соединений

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены Альфредом Вернером. До его работ в этой области химии не существовало никакой системы. Комплексные соединения называли, руководствуясь их внешним видом, например, пурпуреосоль (красная соль) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, лутеосоль (желтая соль) состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, либо происхождением, например, красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т. п. Немало комплексных соединений получили имена химиков, синтезировавших их: соль Фишера $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, соль Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ и др. Современная номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях ИЮПАК (Международный союз общей и прикладной химии) и адаптирована к традициям русского химического языка. Названия анионных лигандов получают концевую гласную -о, которой сопровождается название соответствующего аниона (или корня названия аниона): CH_3COO^- – ацетато, NO^- – нитрозо, CN^- – циано, NO_2^- – нитро, CNS^- – тиоциано, CO_3^{2-} – карбонато, O_2^{2-} – пероксо, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ –

оксалато, OH^- – гидроксо, Cl^- – хлоро, SO_3^{2-} – сульфито, H^- – гидридо, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфато. Иногда анионные лиганды имеют специальные названия, например O_2^- – оксо, S^{2-} – тию, HS^- – меркапто. Анионы углеводородов в качестве лигандов называют так: CH_3^- – метил, C_5H_5^- – цикlopентадиенил. Для нейтральных лигандов используют номенклатурные названия веществ без изменений (N_2 – диазот, N_2H_4 – гидразин, C_2H_4 – этилен и т. д.), кроме веществ, которые, выступая в роли лигандов, получают следующие специальные названия: H_2O – аква, NH_3 – амин, NO – нитрозил, CO – карбонил, SO_2 – диоксосера, PF_3 – трифторофосфор. Громоздкие по написанию формулы органических лигандов заменяют полностью или частично буквенными обозначениями, например: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин) – en, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (триэтилфосфин) – PEt_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид) – ur, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) – py. Для катионных лигандов применяют следующие названия: N_2H_5^+ – гидразиний, NO_2^+ – нитроиллий, NO^+ – нитрозилий, H^+ – гидро.

Порядок перечисления лигандов. Правила изображения формул комплексных соединений следующие. При составлении формулы одноядерного комплекса (ионного или нейтрального) слева ставят символ центрального атома (комплексобразователя), а затем перечисляют лиганды в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным: $[\text{M}(\text{L1})^+(\text{L2})^0(\text{L3})^-]$. При равенстве зарядов лигандов пользуются практическим рядом элементов. Например, H_2O записывают левее NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – левее CO . Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных; так, N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 – левее N_2H_4 , N_2H_4 – левее NH_2OH . В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[\text{M}_x\text{L}_y]$. Названия веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (греческое числительное), указывающей число лигандов каждого типа в формуле, и названия комплексобразователя в определенной форме. Если название лиганда уже содержит числовую приставку, а также в тех случаях, когда такая приставка создает неясность в строении лиганда, используют умножающие приставки, такие как бис-, трис-, тетракис-, пентакис- и др. Например: $(\text{SO}_4^{2-})_2$ – бис(сульфато-), $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ – тетракис(этилендиамин). Перечисление лигандов ведут от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному, т. е. справа налево по формуле соединения: $[\text{M}(\text{L1})^-(\text{L2})^0(\text{L3})^+]$.

Нейтральные комплексы Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов). Например: $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ – гексахлородиа-

люминий $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – октакарбонилдикобальт $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ – бис(циклопентадиенил)железо $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ – 14-хлорогексамолибден $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель $[\text{Zn}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ – дихлоробис(пиридин)цинк.

Комплексные катионы Названия соединений с комплексными катионами строятся так же, как и названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона (т. е. "анион катиона", например NaCl – хлорид натрия, BaCrO_4 – хромат бария, H_2O_2 – пероксид водорода и т. п.). Однако в рассматриваемом случае катион не простой, а комплексный.

Названия комплексных катионов состоят из числа и названия лигандов и названия комплексообразователя (для многоядерных комплексов – с указанием их числа). Обозначение степени окисления комплексообразователя дают римскими цифрами в скобках после названия (по способу Штока): $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ – катион диаминсеребра(I), $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]^{4+}$ – катион дигидроксононаамминдихрома(III), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – катион гексааквамарганца(II), $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ – катион бис(этилендиамин)платины(II). В случае неизвестной степени окисления комплексообразователя указывают заряд всего катиона в скобках арабскими цифрами (по способу Эвенса-Бассетта). Например: $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ – катион диаквадиртути(2+), $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^+$ – катион додекахлорогексаниобия(1+). Названия соединений, включающих комплексный катион, строятся следующим образом: $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ – нитрат диаквадиртути(2+), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ – сульфат гексааквамарганца(II), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – гидроксид диаминсеребра(I), $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]\text{Cl}_4$ – хлорид дигидроксононаамминдихрома(III).

Комплексные анионы Названия соединений с комплексными анионами строятся так же, как названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона (т. е. "анион катиона", например NaCl – хлорид натрия, BaCrO_4 – хромат бария, H_2O_2 – пероксид водорода и т. п.). Однако в рассматриваемом случае анион не простой, а комплексный. Название комплексного аниона строится из числа и названия лигандов, корня названия элемента-комплексообразователя, суффикса -ат и указания степени окисления комплексообразователя: $[\text{BF}_4]^-$ – тетрафтороборат(III)-ион, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ – тетрагидроксодиакваалюминат(III)-ион, $[\text{VS}_4]^{3-}$ – тетративанадат(V)-ион. Для целого ряда элементов-комплексообразователей вместо русских используются корни их латинских названий: Ag – аргент- ; Au – аур- ; Cu – купр- ; Fe – ферр- ; Hg – меркур- ; Mn – манган- ; Ni – никкол- ; Pb – плюмб- ; Sb – стиб- ; Sn – станн-.

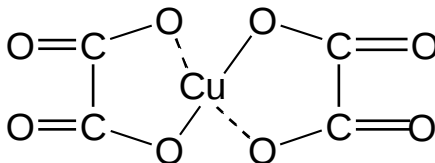
Примеры названий комплексных анионов: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – гексацианоферрат(III)-ион, $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ – бис(тиосульфато)аргентат(I)-ион. Названия соединений, включающих комплексный анион, строятся следующим образом: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраиодомеркурат(II) калия, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксостибат(V) водорода, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – дицианоаргентат(I) натрия,

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ – тетрахлоуплатинат(IV) аммония, $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ – гексафтороалюминат(III) калия

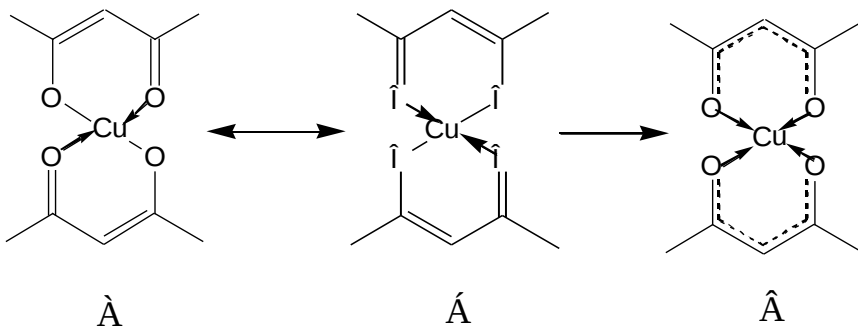
Хелатные (клевшевидные) комплексные соединения – класс соединений, образованных полидентатными лигандами. Обычно они образуют циклические группировки, состоящие из 5 -6 атомов, в которых лиганд как бы захватывает центральный атом (комплексобразователь) подобно клешням рака.

Внутримолекулярные комплексные соединения – это хелатные соединения, в которых каждый лиганд связан с комплексобразователем двумя ковалентными связями, одна из которых образована по обменному, а другая по донорно-акцепторному механизму.

Например, структура внутримолекулярного комплексного аниона $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_2]$ (диоксалат купрат) включает два пятичленных цикла, причем, ион меди образует с лигандами две связи по обменному (за счет неспаренных электронов) и две по донорному механизму:



Структура внутримолекулярного нейтрального комплекса меди и кетонольной формы циклопентан-2,4-диона включает два шестичленных цикла. Ее можно представить в виде суммы двух равноценных резонансных форм А и Б или в виде симметричной структуры В, в которой все четыре атома кислорода и их связи с комплексобразователем одинаковы (см. раздел 5.6):



В структуре В пунктирной линией обозначена система сопряженных π -связей, в которую включены перпендикулярно направленные к плоскости молекулы «гантели» р-орбиталей четырех атомов кислорода, шести атомов углерода и иона меди. С учетом того, что dsp^2 -гибридизация иона меди соответствует квадрату и все пять атомов углерода обоих лигандов (кетенольных форм циклопентан-2,4-дионов) лежат в одной плоскости, очевидно, что все десять атомов углерода, четыре атома кислорода и атом меди находятся в одной плоскости.

Мостиковые группы и многоядерные комплексы. Названию мостиковых групп предшествует греческая буква m (мю), которая повторяется перед названием мостикового лиганда каждого вида. При перечислении лигандов сначала называют мостиковые в порядке их усложнения, затем немостиковые в полном соответствии с ранее установленным порядком, а после этого – комплексообразователи с указанием их числа. Если в комплексе имеются одинаковые фрагменты, это тоже может быть отражено в названии. Примеры: $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{NH}_2 - \text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ хлорид (m-амидо)-декаамминдикобальта(III) или хлорид (m-амидо)-бис{пентаамминкобальта(III)}

4.6 Изомерия комплексов

Под **изомерией** понимают способность веществ образовывать несколько соединений одинакового состава, отличающихся взаимным расположением атомов в молекуле, а следовательно, различных по свойствам. *Изомеры* – это вещества, имеющие одинаковый химический состав, но разные физико-химические характеристики. Различают *структурную* и *пространственную* изомерию. Структурная изомерия обусловлена различным порядком связи атомов в молекуле.

В частности, изомерия комплексных соединений обусловлена различным положением и связью лигандов во внутренней сфере. Так *гидратная* изомерия имеет место при переходе воды из внутренней сферы во внешнюю, например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ионизационная изомерия определяется различным распределением ионов между внутренней и внешней сферами, например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

Пространственная изомерия обусловлена различным положением атомов в молекуле относительно друг друга и в пространстве. В частности, в комплексных соединениях наблюдается геометрическая изомерия.

Геометрическая изомерия вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Необходимым условием геометрической изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов. Геометриче-

ская изомерия проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды. Комплексные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометрических изомеров не имеют, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равноценны.

Для различия геометрических изомеров к названию комплексных соединений добавляют приставку *цис-*, если одинаковые по составу лиганды занимают соседнее положение по отношению к комплексообразователю, или *транс-*, когда лиганды находятся в противоположных положениях. Например, комплексный ион дигидроксотетраамминкобальтат может существовать в *цис-*, так и в *транс-* форме (Рис. 4.1).

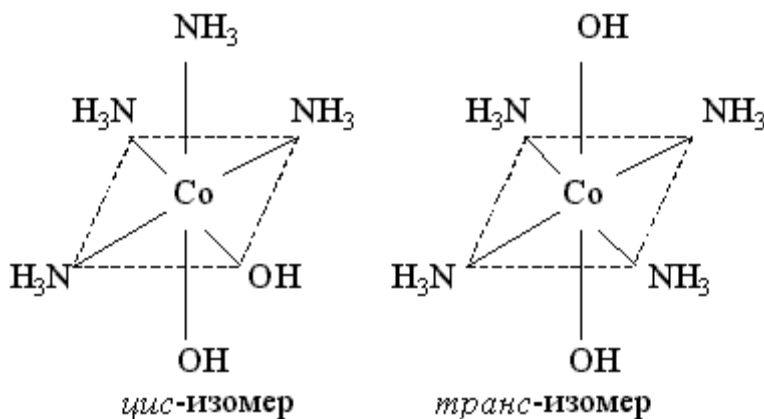
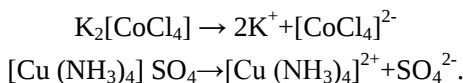


Рис. 4.1. Цис- и транс-изомеры комплексного иона дигидроксотетраамминкобальтата $[Co(NH_3)_4(OH)_2]^+$

Например, дихлородиамминплатина(II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$ имеет два геометрических изомера (квадратные комплексы), в одном одинаковые лиганды расположены в противоположных углах квадрата (*транс-изомер*), в другом – в соседних углах (*цис-изомер*). Соответственно названия этих изомеров будут: *цис*дихлоро-диамминплатина (II) и *транс*-дихлородиамминплатина (II). Комплексы (комплексные, координационные соединения) – это молекулы или ионы, обладающие высокой симметрией, имеющие атом в центре симметрии – центральный атом, комплексообразователь, электронная валентность которого больше стехиометрической. Вокруг центрального атома располагаются атомы или группы атомов – лиганды, которые и образуют симметричную фигуру.

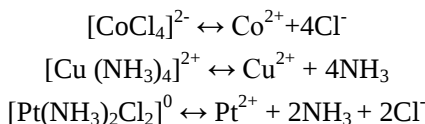
4.7 Диссоциация комплексных соединений

В растворах комплексные соединения с внешнесферными ионами практически нацело (как сильные электролиты) диссоциированы по схеме, например:



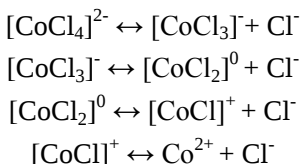
Диссоциация с распадом комплексных соединений на внутреннюю и внешнюю сферу называется **первичной диссоциацией**.

Комплексные ионы, а также нейтральные комплексы тоже могут диссоциировать в растворе. Например:



Диссоциация комплексных частиц незначительна (слабые электролиты). Распад в растворе внутренней сферы комплексного соединения на ион-комплексообразователь и лиганды называется **вторичной диссоциацией**.

Такая диссоциация протекает **ступенчато**: лиганды удаляются из внутренней сферы постепенно, один за другим (точнее, происходит реакция замещения лиганда на молекулы растворителя - воды).



Как и для всякого обратимого процесса равновесие каждой ступени **диссоциации** комплексов (или обмена лигандов на молекулы растворителя) характеризуется ступенчатой **константой нестойкости** комплекса.

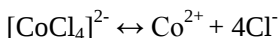
$$K_1 = \beta_1 = \frac{[\text{CoCl}_3]^- \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{CoCl}_4]^{2-}}$$

$$K_2 = \beta_2 = \frac{[\text{CoCl}_2] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{CoCl}_3]^-}$$

$$K_3 = \beta_3 = \frac{[\text{CoCl}]^+ \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{CoCl}_2]}$$

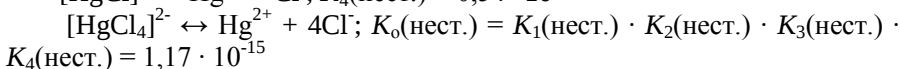
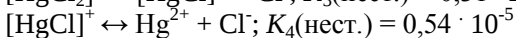
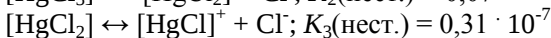
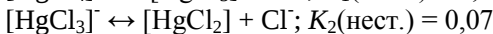
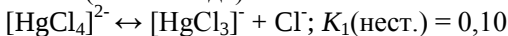
$$K_4 = \beta_4 = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{CoCl}]^+}$$

Общие (суммарные) **константы нестойкости** комплексов характеризуют их полную диссоциацию на комплексообразователь и лиганды и равны произведению ступенчатых констант:



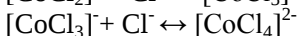
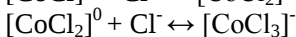
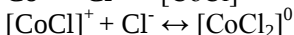
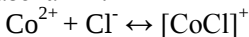
$$K_o = \beta_o = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}{[\text{CoCl}_4]^{2-}}$$

Ступенчатую диссоциацию можно проиллюстрировать примером распада комплексного иона $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ на Hg^{2+} (как комплексообразователя) и ионы Cl^- (как лиганда):



4.8 Константы образования и прочность комплексов

Обратным процессу диссоциации комплекса является процесс его образования.



Равновесие при комплексообразовании характеризуется с помощью **полных (или суммарных) констант образования** данного комплекса $b_i(\text{обр})$:

$$K_{1обр.} = \beta_{1обр.} = \frac{[\text{CoCl}]^+}{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]}$$

$$K_{2обр.} = \beta_{2обр.} = \frac{[\text{CoCl}_2]^0}{[\text{CoCl}]^+ \cdot [\text{Cl}^-]}$$

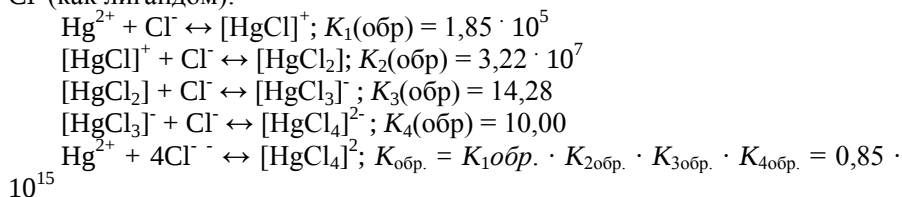
$$K_{3обр.} = \beta_{3обр.} = \frac{[\text{CoCl}_3]^-}{[\text{CoCl}_2]^0 \cdot [\text{Cl}^-]}$$

$$K_{4обр.} = \beta_{4обр.} = \frac{[\text{CoCl}_4]^{2-}}{[\text{CoCl}_3]^- \cdot [\text{Cl}^-]}$$

Полная константа образования комплекса $b_n(\text{обр})$ характеризует устойчивость комплексного соединения и равна произведению ступенчатых констант:

$$K_{\text{обр.}} = \beta_{\text{обр.}} = \beta_{1\text{обр.}} \cdot \beta_{2\text{обр.}} \cdot \beta_{3\text{обр.}} \cdot \beta_{4\text{обр.}} = \frac{[\text{CoCl}_4]^{2-}}{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}$$

Ступенчатое комплексообразование можно проиллюстрировать примером взаимодействия иона Hg^{2+} (как комплексообразователя) с ионами Cl^- (как лигандом):



Ступенчатые и общие константы образования и нестойкости комплексов соотносятся друг с другом как обратные величины:

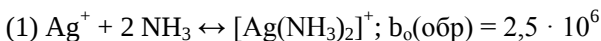
$$b_n(\text{обр}) = 1 / b_n(\text{нест}); K_n(\text{обр}) = 1 / K_n(\text{нест}),$$

поэтому для сравнения прочности комплексов могут использоваться справочные данные как по значениям констант образования, так и констант нестойкости.

Так, константа образования (устойчивости) комплексного иона $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ равна частному деления единицы на константу нестойкости этого же иона:

$$K_{\text{обр.}} [\text{HgCl}_4]^{2-} = 1/K_{\text{нест.}} [\text{HgCl}_4]^{2-} = 1/(1,17 \cdot 10^{-15}) = 0,85 \cdot 10^{15}$$

Чем больше значение $b_n(\text{обр})$, тем более устойчив комплекс данного состава. Например, сравнивая константы образования катиона диаммин-серебра (I) и дицианоаргентат (I)-иона:



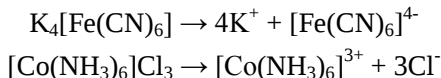
сделаем очевидный вывод о **большей прочности** второго комплекса — аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, поскольку, судя по большему значению константы образования, равновесие в реакции (2) сильнее сминуто вправо, чем в (1).

Индекс ***n*** у константы образования комплекса равен **координационному числу** центрального атома в том комплексном соединении, которое оценивается.

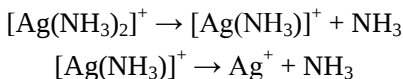
Таким образом, величина $b_n(\text{обр})$ связана со ступенчатыми константами образования $K_i(\text{обр})$ соотношением:

$$b_n(\text{обр}) = K_1(\text{обр}) \cdot K_2(\text{обр}) \cdot K_3(\text{обр}) \cdot \dots K_n(\text{обр})$$

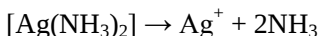
В растворах КС имеет место первичная и вторичная диссоциация (в расплавах КС происходит их термическая диссоциация). Первичная диссоциация протекает по типу сильных электролитов - практически необратимо:



Первичной диссоциации не подвергаются комплексы без внешней сферы: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$. Вторичная диссоциация характеризует диссоциацию самого комплекса. Она протекает в незначительной степени, подчиняется закону действия масс. Этот процесс характеризуют константой диссоциации. Т. к. величина этой константы фактически определяет прочность комплекса, то ее обычно называют константой нестойкости (K). Вторичная диссоциация протекает по типу слабого электролита - обратимо и ступенчато:



В целях упрощения формы записи обычно записывают суммарное уравнение вторичной диссоциации:



Выражение константы нестойкости имеет вид:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]}$$

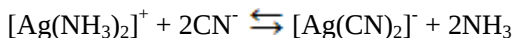
Общая константа нестойкости комплекса равна произведению констант диссоциации по всем ступеням:

$$K_{\text{нест.}} = K_{\text{нест.}}^1 \cdot K_{\text{нест.}}^2$$

Величину, обратную константе нестойкости, называют константой устойчивости или константой образования комплекса.

Значения констант нестойкости, приводимые в справочниках, используют для характеристики устойчивости комплексов, нахождения концентраций частиц (комплекса, комплексообразователя, лигандов) в растворе КС, для определения направленности химических реакций с участием комплексных соединений и др. Например, равновесие в реак-

ции: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{KCN} = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 2\text{KCl} + 2\text{NH}_3$ будет смещено вправо, т. к. $K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 9,3 \cdot 10^{-8}$, а $K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 8,0 \cdot 10^{-22}$, т. е. второй комплексный ион значительно прочнее первого:



4.9 Квантовомеханические теории строения комплексных соединений

Теоретические представления о **природе комплекссообразования** возникли из попыток дать объяснение химическому взаимодействию устойчивых молекул с ионами и атомами различных элементов – например, молекулы иода с иодид-ионом, молекулы монооксида углерода с атомами железа, кобальта, никеля и т. п.

Одновременно шел поиск причин заметной **неспецифичности** таких взаимодействий, в результате чего оказываются прочно связаны между собой и ионы, и атомы, и молекулы. Например, в хлориде дихлороакватриамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с комплексообразователем связаны и хлорид-ионы, и нейтральные молекулы аммиака и воды.

Химические связи в комплексных (**координационных**) соединениях отличаются большим разнообразием, что обусловлено всевозможными сочетаниями **ковалентных связей** разной **полярности**, **кратности** и **степени делокализации** электронных пар.

В свое время было предложено много различных теорий связи в координационных соединениях, но значительная часть этих теорий уже стала достоянием истории. В настоящем разделе рассматриваются основные понятия только **теории валентных связей** (метода валентных связей) и **теории кристаллического поля**.

4.10 Теория валентных связей

Теория валентных связей была первой из квантовомеханических теорий, использованной для приближенного объяснения характера химических связей в комплексных соединениях. В основе ее применения лежала идея о **донорно-акцепторном механизме** образования ковалентных связей между лигандом и комплексообразователем. **Лиганд** считается **донорной частицей**, способной передать пару электронов **акцептору** – **комплексообразователю**, предоставляющему для образования связи свободные квантовые ячейки (атомные орбитали) своих энергетических уровней.

Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные *s*-, *p*- или *d*-атомные орбитали комплексообразователя подверглись **гибридизации** определенного типа. Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное по-

ложение, причем их число соответствует **координационному числу** комплексообразователя.

При этом часто происходит **объединение неспаренных электронов** комплексообразователя в пары, что позволяет высвободить некоторое число квантовых ячеек – атомных орбиталей, которые затем участвуют в гибридизации и образовании химических связей.

Неподеленные пары электронов лигандов взаимодействуют с гибридными орбиталями комплексообразователя, и происходит **перекрывание** соответствующих орбиталей комплексообразователя и лиганда с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, взаимодействуют с вакантными атомными орбиталями лиганда, **упрочняя связь по дативному механизму**. Таким образом, химическая связь в комплексных соединениях является обычной **ковалентной** связью, достаточной **прочной и энергетически выгодной**.

Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что **структура** комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от **типа гибридизации** (Табл. 4.1.). Рассмотрим образование некоторых комплексов с позиций теории валентных связей. Прежде всего отметим, что валентные орбитали атомов комплексообразователей близки по энергии.

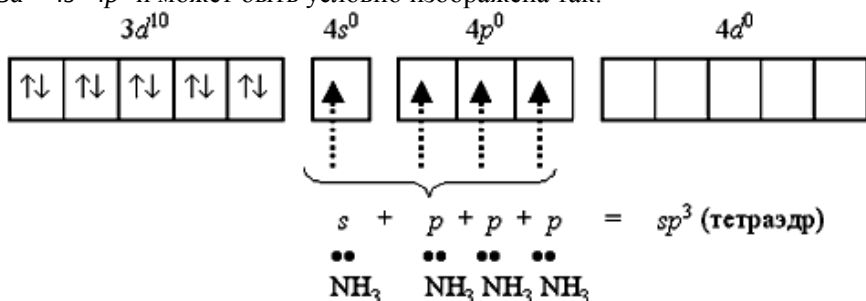
Таблица 4.1 – Тип гибридизации и геометрия некоторых комплексных соединений

$$E_{(n-1)d} \approx E_{ns} \approx E_{np} \approx E_{nd}$$

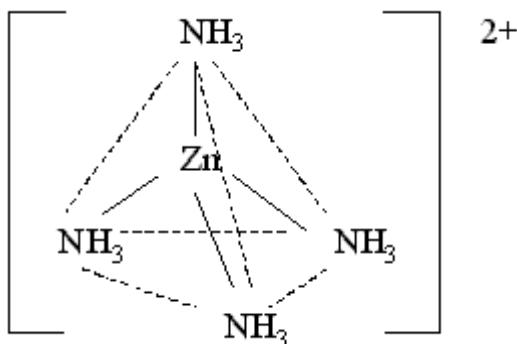
Тип гибридизации	КЧ	Геометрия комплекса	Примеры
sp	2	линейная	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp^2	3	треугольная	$[\text{HgI}_3]^-$
sp^3	4	тетраэдр	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
dsp^2	4	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
$sp^3d(z^2)$	5	тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$sp^3d(x^2-y^2)$	5	квадратная пирамида	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
sp^3d^2	6	октаэдр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

d^2sp^3			$[\text{SnCl}_6]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$
sp^3d^3	7	пентагональная бипирамида	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

Например, катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексообразователь цинк(II). Электронная оболочка этого условного иона имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так:



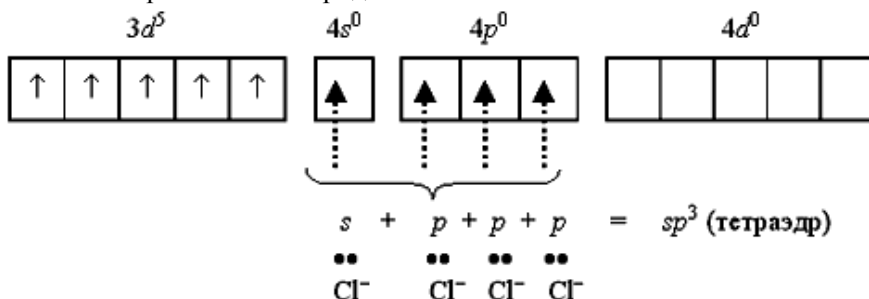
Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали атома цинка(II) образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра. Каждая молекула аммиака имеет неподеленную пару электронов у атома азота. Орбитали атомов азота, содержащие неподеленные пары электронов, перекрываются с sp^3 -гибридными орбиталями цинка(II), образуя тетраэдрический комплексный катион тетраамминцинка(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Поскольку в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нет неспаренных электронов, то он проявляет **диамагнитные** свойства.

Тетрахлороманганат(II)-ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ содержит пять неспаренных электронов на $3d$ -орбиталях и вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали. Вакантные

орбитали образуют sp^3 -гибридные орбитали, которые перекрываются с p -атомными орбиталями хлорид-ионов:

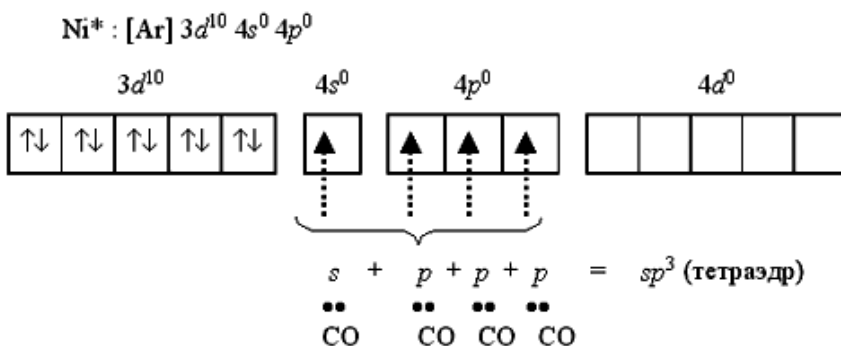


Полученный таким образом тетраэдрический ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ является **парамагнитным**, т. к. содержит пять неспаренных электронов.

4.11 Гибридизация орбиталей и структура комплексов

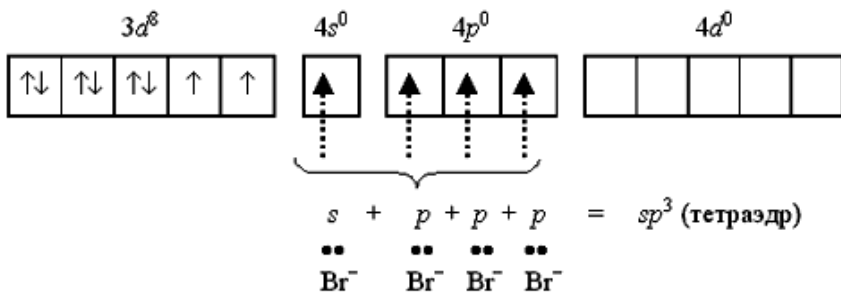
Применяя обычный алгоритм предсказания **типа гибридизации атомных орбиталей** в рамках метода валентных связей, можно определить **геометрию комплексов** разного состава. Для этого прежде всего необходимо написать электронную формулу валентного уровня и построить схему распределения электронов по квантовым ячейкам. Например, для нейтрального атома никеля: $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2 4p^0$

Переход $4s$ -электронов на $3d$ -подуровень превращает **парамагнитный** атом Ni^0 в **диамагнитную** частицу Ni^* : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$

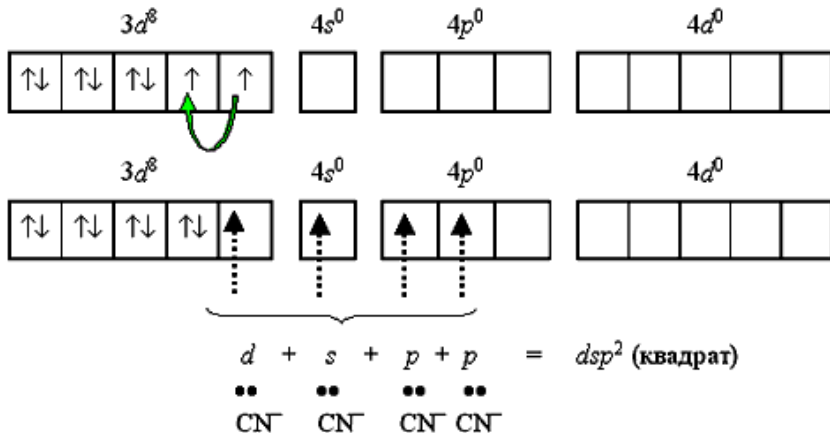


Полученные вакантные орбитали подвергаются гибридизации, образуя тетраэдрическую конфигурацию. Так построен **тетраэдрический диамагнитный** комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (КЧ = 4), который характеризуется значительной устойчивостью.

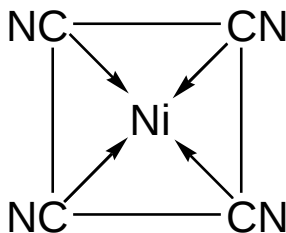
Если комплексообразователем служит никель(II) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^8 4s^0 4p^0$, то надобность в перемещении электронов с 4s-подуровня перед гибридизацией отпадает, т. к. для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей:



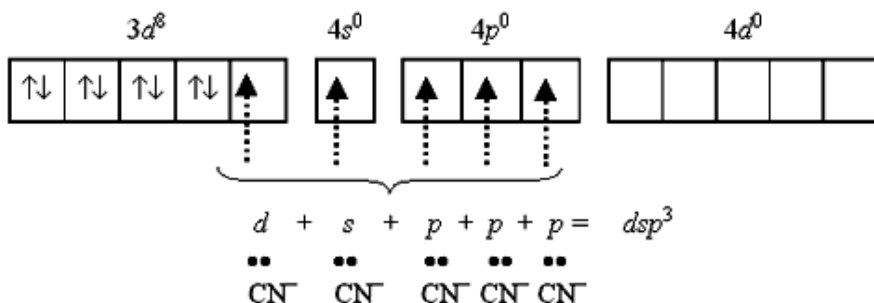
Такое строение имеет неустойчивый **парамагнитный** комплекс тетрабромоникколат(II)-ион $[\text{NiBr}_4]^{2-}$. Однако при объединении двух электронов 3d-подуровня в пару и превращении одной из квантовых ячеек этого подуровня в вакантную меняется и тип гибридизации, и характеристика получаемого комплекса:



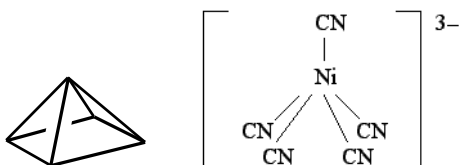
Тип гибридизации dsp^2 и плоскоквадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого диамагнитного комплекса тетраанионикколат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{КЧ} = 4$):



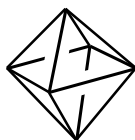
Если синтез цианидного комплекса вести в условиях избытка лиганда, можно реализовать координационное число 5 $sp^3 d(x^2-y^2)$:

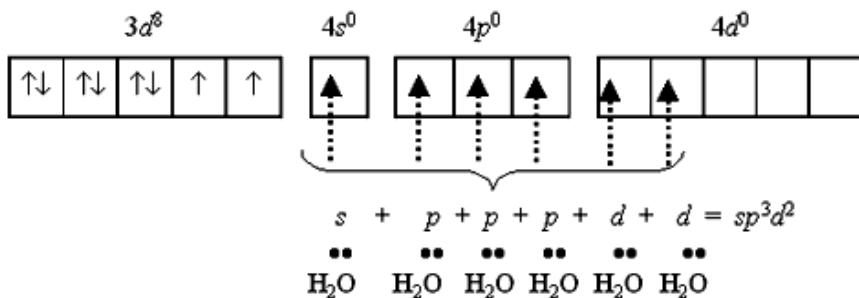


Устойчивый **диамагнитный** комплекс пентацианоникколат(II)-ион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ имеет форму квадратной пирамиды:



Октаэдрический комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, хотя и **парамагнитен**, но достаточно устойчив. Его образование обусловлено $sp^3 d^2$ -гибридизацией атомных орбиталей никеля:

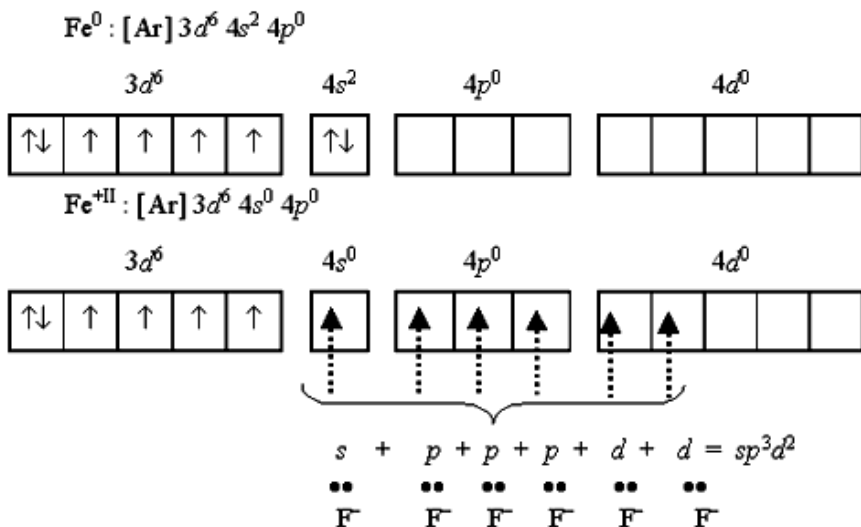




Если в гибридизации участвуют атомные орбитали внешнего d -подуровня, комплекс, как правило, в значительной степени **парамагнитен** и называется **внешнеорбитальным** или **высокоспиновым**. Строение таких комплексов может отвечать типу гибридизации ns^3d^2 . Например: $[CoF_6]^{3-} (4sp^3d^2)$.

Такие комплексы, при образовании которых имеет место гибридизация с участием атомных орбиталей предвнешнего d -подуровня, называются **внутриорбитальными** или **низкоспиновыми** и, как правило **диамагнитны** или **слабо парамагнитны** (все или почти все электроны комплексообразователя спарены, а тип гибридизации, например, $3d^24sp^3$ или $3d4sp^2$).

Так, при рассмотрении комплексов железа(II) обнаруживаются и внешнеорбитальные, и внутриорбитальные комплексы:



В парамагнитном, высокоспиновом, внешнеорбитальном гексафтороферрат(II)-ионе $[\text{FeF}_6]^{-4}$ тип гибридизации $4sp^3d^2$. В диамагнитном, низкоспиновом, внутриорбитальные гексацианоферрат(II)-ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} - 3d^24sp^3$.

Сама по себе теория валентных связей не дает однозначного ответа на вопрос, какой вид комплекса образуется в каждом конкретном случае, т. к. этот метод не учитывает влияния природы лиганда. Чаще в конкретном случае зная состав можно предположить несколько типов гибридизации и пространственного строения комплексной частицы. Поэтому метод валентных связей должен обязательно дополняться данными о магнитных свойствах комплекса либо сведениями о влиянии лиганда на характер образующегося комплекса. Так, для вышеупомянутых комплексов $[\text{NiBr}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ выбор dsp^2 и sp^3 типами гибридизации можно сделать на основании данных об их магнитных свойствах. А для диамагнитного комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ возможны два типа гибридизации и пространственного строения: $sp^3d(x^2-y^2)$ (квадратная пирамида) и $sp^3d(z^2)$ (триганальная бипирамида). Выбор между двумя вариантами можно сделать в результате изучения пространственного строения комплекса методом рентгено-структурного анализа.

Метод рентгено-структурного анализа основан на изучении дифракции рентгеновского излучения на атомах кристаллов веществ позволяет определить пространственное расположение атомов в кристалле.

4.12 Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля пришла на смену теории валентных связей в 40-х годах XX столетия. В чистом виде она сейчас не применяется, т. к. не может объяснить образование ковалентных связей в комплексных соединениях и совершенно не учитывает истинного состояния лигандов (например, их действительных размеров) даже в случае взаимодействий, близких к чисто электростатическим.

Уже с середины 50-х годов упрощенная теория кристаллического поля была заменена усовершенствованной **теорией поля лигандов**, учитывающей ковалентный характер химических связей между комплексообразователем и лигандом.

Однако наиболее общий подход к объяснению образования комплексных соединений дает **теория молекулярных орбиталей (МО)**, которая в настоящее время превалирует над всеми остальными. Метод молекулярных орбиталей предусматривает и чисто электростатическое взаимодействие при отсутствии перекрывания атомных орбиталей, и всю совокупность промежуточных степеней перекрывания.

Рассмотрим основные понятия **теории кристаллического поля**, которая, как и теория валентных связей, все еще сохраняет свое значение для качественного описания химических связей в комплексных соединениях из-за большой простоты и наглядности.

В теории кристаллического поля химическая связь комплексообразователя – лиганд считается **электростатической**. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (**полиэдров**) в виде **точечных зарядов**. Реальный объем лиганда теорией во внимание не принимается.

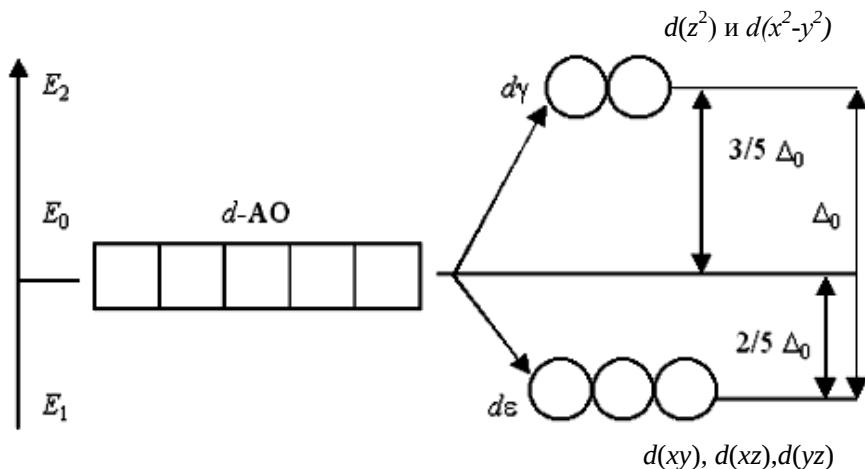
Лиганды, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя **электростатическое поле** («кристаллическое поле», если рассматривать кристалл комплексного соединения, или **поле лигандов**), в котором энергетические уровни комплексообразователя и прежде всего *d*-подуровни **расщепляются**, и их энергия изменяется. Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависит от **симметрии** расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле). Когда в качестве лигандов координируются молекулы H_2O , NH_3 , CO и другие, их рассматривают как **диполи**, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов (например, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). В центре октаэдра находится ион-комплексообразователь $\text{M}^{(n)}$ с электронами на *d*-атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов (например, ионы F^- или полярные молекулы типа NH_3). В условном ионе $\text{M}^{(n)}$, не связанном с лигандами, энергии всех пяти *d*-АО одинаковы (т. е. атомные орбитали **вырожденные**).

Однако в октаэдрическом поле лигандов *d*-АО комплексообразователя попадают в **неравноценное** положение. Атомные орбитали $d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандами. Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра, возникают значительные **силы отталкивания**, приводящие к увеличению энергии орбиталей. Иначе говоря, данные атомные орбитали подвергаются **максимальному воздействию поля лигандов**. Физической моделью такого взаимодействия может служить сильно сжатая пружина.

Другие три *d*-АО – $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и между лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них. Взаимодействие таких *d*-АО с лигандами минимально, а следовательно – энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной.

Таким образом, пятикратно вырожденные d -АО комплексообразователя, попадая в **октаэдрическое поле лигандов**, подвергаются **расщеплению** на две группы новых орбиталей – **трехкратно вырожденные орбитали** с более низкой энергией, $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, и **двукратно вырожденные орбитали** с более высокой энергией, $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$. Эти новые группы d -орбиталей с **более низкой** и **более высокой энергией** обозначают $d\varepsilon$ и $d\gamma$:



Разность энергий двух новых подуровней $d\varepsilon$ и $d\gamma$ получила название **параметра расщепления Δ_0** :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0$$

Расположение двух новых **энергетических подуровней $d\varepsilon$ и $d\gamma$** по отношению к исходному (d -АО) на энергетической диаграмме **несимметричное**:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1).$$

Квантово-механическая теория требует, чтобы при **полном заселении новых энергетических уровней электронами** **общая энергия осталась без изменения**, т. е. она должна остаться **равной E_0** . Иначе говоря, должно выполняться равенство

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1),$$

где 4 и 6 – **максимальное** число электронов на $d\gamma$ - и $d\varepsilon$ -АО. Из этого равенства следует, что

$$(E_2 - E_0) / (E_0 - E_1) = 3/2 \text{ и } (E_2 - E_1) / (E_0 - E_1) = 5/2,$$

или $\Delta_0 / (E_0 - E_1) = 5/2$, откуда $(E_0 - E_1) = 2/5 \Delta_0$.

Размещение каждого электрона из шести максимально возможных на $d\varepsilon$ -орбитали вызывает **уменьшение (выигрыш) энергии** на $2/5 \Delta_0$.

Наоборот, размещение каждого электрона из четырех возможных на $d\gamma$ -орбитали вызывает **увеличение (затрату) энергии** на $3/5 \Delta_0$.

Если заселить электронами $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбитали полностью, то никакого **выигрыша энергии не будет** (как не будет и **дополнительной затраты энергии**).

Но если исходная d -АО заселена только **частично** и содержит от 1 до 6 электронов, и эти электроны размещаются только на $d\varepsilon$ -АО, то мы получим **значительный выигрыш энергии**.

Выигрыш энергии за счет **преимущественного заселения** электронами $d\varepsilon$ -атомных орбиталей называют **энергией стабилизации комплекса полем лигандов**.

Специфика каждого из лигандов сказывается в том, какое поле данный лиганд создает – **сильное** или **слабое**. Чем **сильнее поле** лигандов, чем **больше значение параметра расщепления** Δ_0 .

Изучение параметра расщепления, как правило, основано на **спектроскопических** исследованиях. Длины волн **полос поглощения** комплексов в кристаллическом состоянии или в растворе, обусловленные переходом электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -АО, связаны с **параметром расщепления** Δ_0 следующим образом:

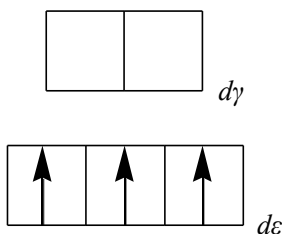
$$\lambda = c / \nu; \Delta_0 = E_2 - E_1 = h \nu = h \cdot (c / \lambda),$$

где постоянная Планка h равна $6,6260693 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с; скорость света $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с. **Единица измерения** Δ_0 – та же, что у волнового числа: см^{-1} , что приблизительно отвечает 12 Дж/моль. **Параметр расщепления**, помимо типа лиганда, зависит **от степени окисления** и **природы** комплексообразователя. В комплексных соединениях, включающих комплексообразователи одного и того же периода и в одинаковой степени окисления, с одними и теми же лигандами, параметр расщепления примерно одинаков. С ростом степени окисления комплексообразователя значение Δ_0 **увеличивается**. Так, для аквакомплексов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значение параметра расщепления составляет 7800 и 10400 см^{-1} , а для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 13700 и 21000 см^{-1} соответственно. При **увеличении заряда ядра** атома-комплексообразователя Δ_0 тоже растет. Катионы гексаамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминродия(III) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминиридия(III) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($Z = 27, 45$ и 77) характеризуются параметрами расщепления, равными 22900, 34100 и 41000 см^{-1} .

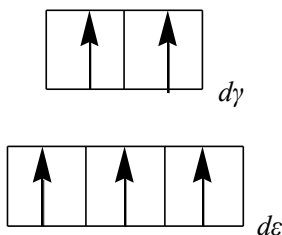
Зависимость Δ_0 от природы лигандов более разнообразна. В результате исследования многочисленных комплексных соединений было уста-

новлено, что по способности увеличивать параметр расщепления металлов-комплексобразователей, находящихся в своих обычных степенях окисления, наиболее распространенные лиганды можно расположить в следующий **спектрохимический ряд**, вдоль которого значение Δ_0 монотонно растет: $I > Br > Cl > NCS^- \approx NO_3^- > F^- > OH^- > H_2O > H^- > NH_3 > NO_2^- > CN^- > NO > CO$.

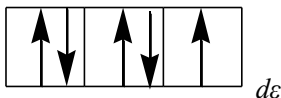
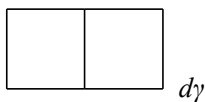
Таким образом, наиболее сильное электростатическое поле вокруг комплексобразователя и самое сильное расщепление d -АО вызывают лиганды CN^- , NO и CO . Рассмотрим распределение электронов по $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталям в октаэдрическом поле лигандов. Заселение $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталей происходит в полном соответствии с **правилом Гунда** и **принципом Паули**. При этом независимо от значения параметра расщепления первые три электрона занимают квантовые ячейки $d\varepsilon$ -подуровня:



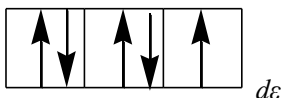
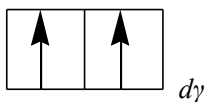
Если число электронов на d -подуровне комплексобразователя больше трех, для размещения их по расщепленным подуровням появляется две возможности. При низком значении параметра расщепления (слабое поле лигандов) электроны преодолевают энергетический барьер, разделяющий $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбитали; четвертый, а затем и пятый электроны заселяют квантовые ячейки $d\gamma$ -подуровня.



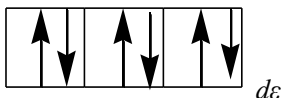
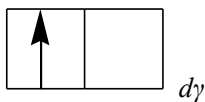
При сильном поле лигандов и высоком значении Δ_0 заселение четвертым и пятым электроном $d\gamma$ -подуровня исключено; происходит заполнение $d\varepsilon$ -орбиталей.



При **слабом поле лигандов** заселяющие квантовые ячейки 4 или 5 электронов имеют **параллельные спины**, поэтому получаемый комплекс оказывается сильно **парамагнитен**. В **сильном поле лигандов** образуются одна, а затем две электронные пары на $d\epsilon$ -подуровне, так что **парамагнетизм** комплекса оказывается гораздо слабее. Шестой, седьмой и восьмой электроны в случае слабого поля оказываются снова на $d\gamma$ -подуровне, дополняя конфигурации до электронных пар (одной в случае d^6 , двух – d^7 и трех – d^8):

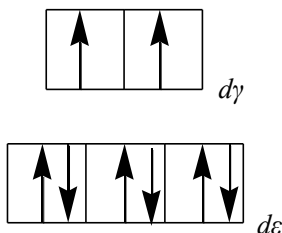


В случае сильного поля лигандов шестой электрон заселяет $d\epsilon$ -АО, приводя к **диамагнетизму** комплекса, после чего седьмой и восьмой электроны поступают на $d\gamma$ -подуровень:

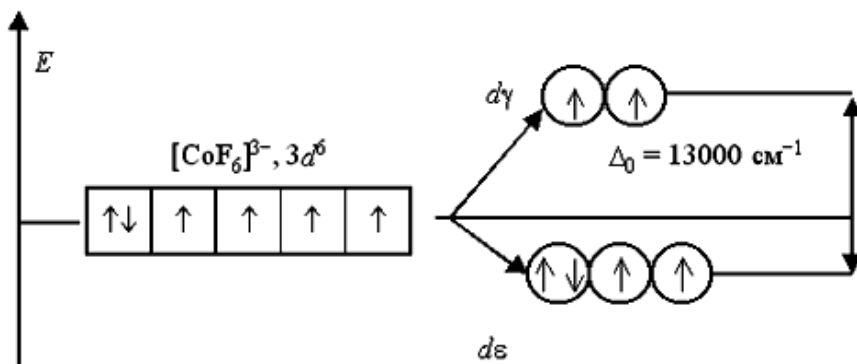


Очевидно, при восьмиэлектронной конфигурации **различия в строении** между комплексами с лигандами **слабого** и **сильного поля** **исчеза-**

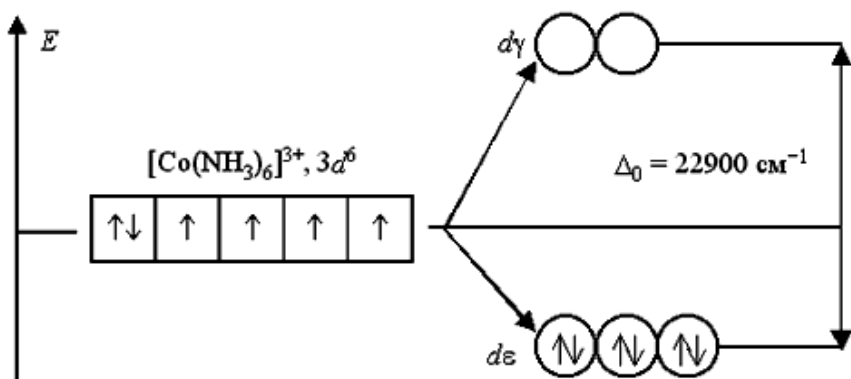
ют. Заселение орбиталей девятым и десятым электроном также не различается для комплексов обоих типов:



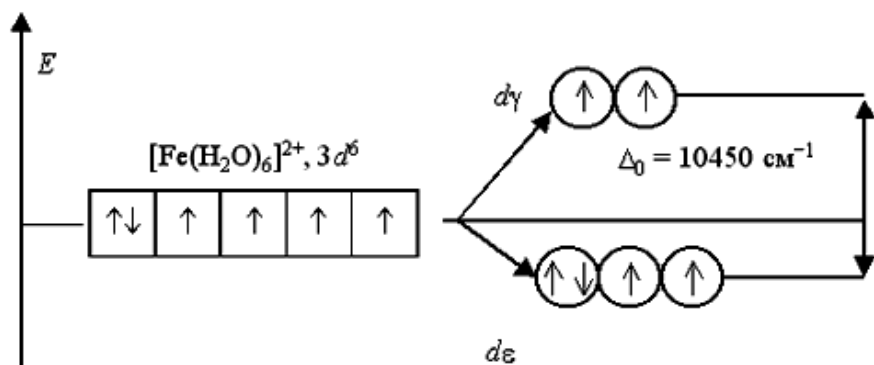
Вернемся к рассмотрению электронного строения октаэдрических комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$. В соответствии с расположением в **спектрохимическом ряду**, аммиак NH_3 относится к числу лигандов **сильного поля**, а фторид-ион F^- – **слабого поля**. В анионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды F^- создают слабое кристаллическое поле ($\Delta_0 = 13000 \text{ см}^{-1}$), и все электроны исходной $3d^6$ -АО размещаются на $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталях без какого-либо спаривания. Комплексный ион является **высокоспиновым** и содержит четыре неспаренных электрона, поэтому он **парамагнитен**:

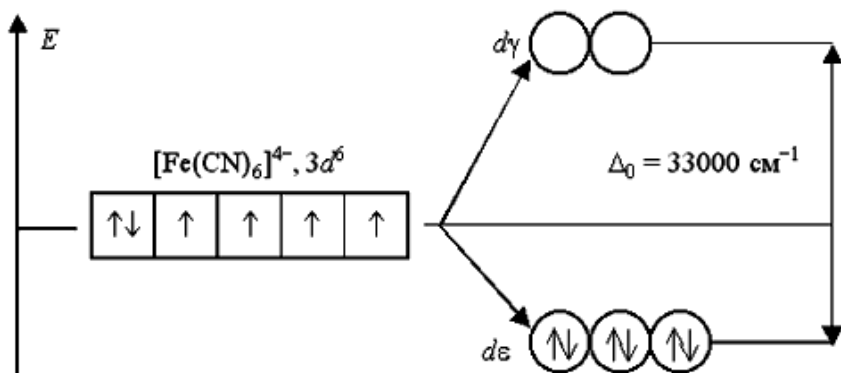


В ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ лиганды NH_3 создают сильное кристаллическое поле ($\Delta_0 = 22900 \text{ см}^{-1}$), все $3d^6$ -электроны размещаются на более энергетически выгодной $d\varepsilon$ -орбитали. Переход электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -орбитали **невозможен** из-за слишком **высокого энергетического барьера**. Поэтому данный комплексный катион является **низкоспиновым**, он не содержит неспаренных электронов и **диамагнитен**:



Аналогичным образом могут быть представлены схемы распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле для ионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$:





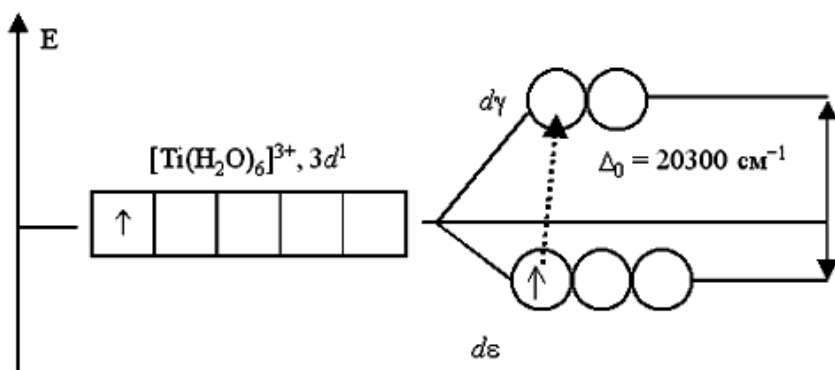
Лиганды H_2O создают слабое поле; обмен электронами между $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталями не вызывает затруднений и поэтому число неспаренных электронов в комплексном ионе такое же, как и в условном ионе Fe^{+II} . Получаемый аквакомплекс – **высокоспиновый, парамагнитный**. Наоборот, лиганды CN^- вызывают значительное расщепление d -АО, составляющее 33000 см^{-1} . Это значит, что существует сильная **тенденция к размещению всех электронов на $d\varepsilon$ -орбиталях**. **Выигрыш энергии**, получаемый при таком заселении орбиталей, много больше энергетических затрат, обусловленных спариванием электронов.

С позиции метода валентных связей в гибридизации валентных орбиталей, образующих связь в аквакомплексе участвуют d -АО внешнего подуровня ($4sp^3d^2$), а в низкоспиновом – d -АО внутреннего подуровня ($3d^24sp^3$).

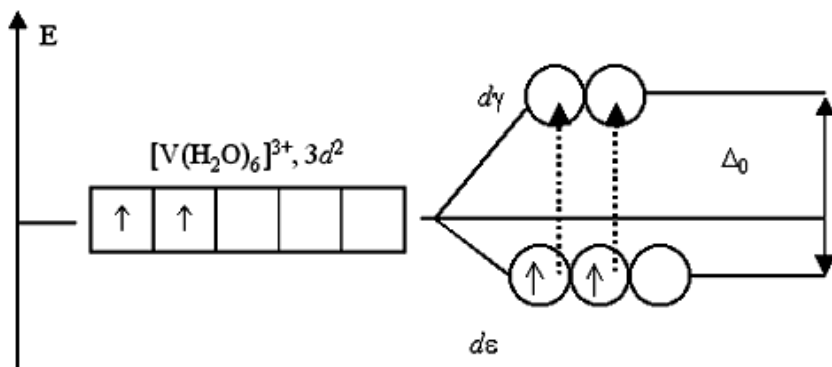
Таким образом, в высокоспиновых комплексах с лигандами слабого поля осуществляется гибридизация с участием d -АО внешнего подуровня, а низкоспиновых с лигандами сильного поля – d -АО внутреннего подуровня. Количество неспаренных электронов в комплексе возможно определить методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). С помощью приборов данного метода, называемых ЭПР спектрометрами, исследуются парамагнитные вещества.

Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление той или иной окраски у комплексных соединений. Среди комплексных соединений значительное количество в кристаллическом состоянии и водном растворе отличаются яркой окраской. Так, водный раствор, содержащий катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, окрашен в интенсивно синий цвет, катионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ придают раствору фиолетовую окраску, а катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ красную. Если через раствор или кристаллический образец вещества пропускать свет **видимой части спектра**, то в принципе

возможны три варианта физического поведения образца: **отсутствие поглощения света** любой длины волны (образец вещества **бесцветен**, хотя может иметь полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра); **полное поглощение света** во всем интервале длин волн (образец будет казаться **черным**); наконец, **поглощение света** только **определенной длины волны** (тогда образец будет иметь **цвет, дополнительный к поглощенному** узкому участку спектра). Таким образом, цвет раствора или кристаллов определяется **частотой полос поглощения** видимого света. Поглощение квантов света комплексами (например, имеющими октаэдрическое строение) объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на $d\varepsilon$ -подуровне, сопровождаемое их переходом на вакантные орбитали $d\gamma$ -подуровня. Например, при пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитана(III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, обнаруживается полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра (20300 см^{-1} , $\lambda=500\text{ нм}$). Это связано с переходом единственного электрона комплексаобразователя с $d\varepsilon$ -АО на $d\gamma$ -подуровень:



Поэтому раствор, содержащий $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, приобретает фиолетовый цвет (дополнительный к поглощенному желто-зеленому). Раствор соли ванадия $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ имеет зеленый цвет. Это также обусловлено соответствующими переходами электронов при поглощении ими части энергии светового луча. В основном состоянии, при электронной конфигурации ванадия(III) $3d^2$, два неспаренных электрона занимают $d\varepsilon$ -подуровень:



Существует всего **два варианта перехода двух электронов** на $d\gamma$ -подуровень: либо **оба** электрона занимают $d\gamma$ -АО, либо только **один** из них. Любые другие переходы электронов, связанные с уменьшением суммарного спина, запрещены. Указанным переходам электронов, получивших избыточную энергию, соответствует **полоса поглощения** около 400 нм в спектре поглощения раствора хлорида гексаакваванадия (III). Поглощение пурпурно-фиолетовой области спектра дает дополнительный цвет раствора – **ярко-зеленый**. Если комплексообразователь имеет электронную конфигурацию d^0 или d^{10} , то **переходы электронов с $d\epsilon$ - на $d\gamma$ -подуровень** или наоборот **невозможны** либо из-за **отсутствия электронов**, либо из-за **отсутствия вакантных орбиталей**. Поэтому растворы комплексов с такими комплексообразователями, как Sc(III) ($3d^0$), Cu(I) ($3d^{10}$), Zn(II) ($3d^{10}$), Cd(II) ($4d^{10}$) и т. п., не поглощают энергии в видимой части спектра и кажутся **бесцветными**. Избирательность поглощения света зависит не только от **комплексобразователя** и **степени его окисления**, но и от **вида лигандов**. При замене в комплексном соединении лигандов, находящихся в левой части спектрохимического ряда, на лиганды, создающие **сильное** электростатическое поле, наблюдается **увеличение** доли энергии, поглощаемой электронами из проходящего света и как следствие – **уменьшение** длины волны соответствующей полосы поглощения. Так, водный раствор, содержащий катионы тетрааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, окрашен в голубой цвет, а раствор сульфата тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет интенсивно синюю окраску.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка, Н. В.. Общая химия. – М. : Интеграл-Пресс, 2011.
2. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – М. : Химиздат, 2001.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М. : Высшая школа, 2009.
4. Ахметов, Н. С. Актуальные вопросы курса неорганической химии / Н. С. Ахметов. – М. : Просвещение, 1991.
5. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Академия, 2011.
6. Угай, Я. А. Общая химия и неорганическая / Я. А. Угай. – М. : Высшая школа, 2007.
7. Гаршин, А. П. Неорганическая химия в схемах / А. П. Гаршин. – СПб. : Лань, 2000.
8. Фримантл М. Химия в действии. (в 2-х частях) / М. Фримантл. – М. : Мир, 1998.
9. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц. – М. : Химия, 2000.
10. Цыганов, А. Р. Лабораторный практикум по общей химии: Учебное пособие / А. Р. Цыганов. – Минск : Ураджай, 1998.
11. Цыганов, А. Р. Общая химия. Биофизическая химия / А. Р. Цыганов. – Минск : Ураджай, 1998.
12. Пузаков, С. А. Химия / С. А. Пузаков. – М.: Медицина, 1995.
13. Барковский Е. В. Общая химия. Курс лекций / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев. – Минск : БГМУ, 2009.
14. Галушков, П. А. Теоретические основы химии. Ч.1 / П. А. Галушков. – Новополоцк: ПГУ, 2010.
15. Хаускрофт, К. Е. Современный курс общей химии. В 2-х томах / К. Е. Хаускрофт, Э. Констэбл. – М. : Мир, 2009.
16. Келина, Н. Ю. Общая и неорганическая химия в таблицах и схемах / Н. Ю. Келина, Н. В. Безручко. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2008.
17. Общая химия. Учебно-тренировочные материалы / / Г. Э. Атрахимович [и др.]. – Минск : БГМУ, 2009.
18. Галушков П. А. Неорганическая химия / П. А. Галушков. – Новополоцк: ПГУ, 2009.
19. Химия комплексных соединений / В. А. Ашуйко, Л. Н. Новикова, С. Е. Орехова. – Минск, 2010.
20. Общая и неорганическая химия. Задачи, вопросы, упражнения / / И. Е. Шиманович [и др.]. – Минск: БГУ, 2010. – 231с.

21. Учебное руководство по курсу «Общая и неорганическая химия» / И. Е. Шиманович [и др.]. – Минск: РИВШ, 2009. – 130с.
22. Бутылина, И. Б. Химия / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина.. Сборник задач. – Минск : БГАТУ, 2011.
23. Теоретические основы химии / И. М. Жарский [и др.]. Минск : БГТУ, 2011. – 179 с.
24. Хаускрофт, К. Е. Современный курс общей химии. Задачник / К. Е. Хаускрофт, Э. Констэбл. – М. : Мир, 2009. – 250 с.
25. Общая химия / Г. П. Жмурко. – М. : Академия, 2011. – 512 с.

Учебно-методическое пособие

Пырко Анатолий Николаевич

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть II

Редактор *Я. А. Толкач, Е. В. Корзун*

Корректор *Я. А. Толкач*

Компьютерная верстка *Я. А. Толкач*

Подписано в печать 12.02.2014. Формат 60×90 ¹/₁₆.

Бумага офсетная. Гарнитура Times. Ризография.

Усл. печ. л. 8,5. Уч.-изд. л. 6,2.

Тираж 50 экз. Заказ № 238.

Издатель и полиграфическое исполнение
учреждение образования «Международный государственный
экологический университет имени А. Д. Сахарова»

ЛИ № 02330/993 от 31.08.2011 г.

Республика Беларусь, 220070, г. Минск, ул. Долгобродская, 23

E-mail: info@iseu.by

<http://www.iseu.by>