

В.В. Вольхин

Общая химия

Избранные главы

*Допущено Министерством образования
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по техническим направлениям
и специальностям нехимического профиля*

Пермь

2002

УДК 541 (075)
ББК 24.1
В72

Рецензенты: кафедра общей химии Уральского государственного технического университета (зав.кафедрой д-р хим. наук, проф. В.Г. Березюк, д-р хим. наук, проф. И.И. Калиниченко); д-р хим. наук, проф. А.А. Федоров; д-р хим. наук, проф. С.А. Онорин

Вольхин В.В.

В72 Общая химия. Избранные главы: Учеб. пособие для вузов / Перм.гос.техн. ун-т. – Пермь, 2002. – 352 с.
ISBN 5-88151-282-0

Изложены современные представления о ряде развивающихся направлений химической науки в соответствии с государственными образовательными стандартами учебной дисциплины «Химия». В книгу включены следующие разделы: комплексные соединения, введение в химическую термодинамику, ионные равновесия в растворах, кинетика химических реакций, ядерные реакции, химия окружающей среды. Особое внимание уделено новым направлениям, таким как химическая связь в комплексных соединениях с позиций метода молекулярных орбиталей, π -донорные и π -акцепторные лиганды, карбонилы переходных металлов, комплексы краун-эфиров и криптанов, процессы в системах переменного состава, ионные равновесия с учетом активности ионов, гомогенный и ферментативный катализ, когерентность в химических реакциях, генезис химических элементов, трансурановые элементы, роль химических элементов и радионуклидов в биосферных процессах.

Теоретический материал сопровождается многочисленными примерами с решениями, вопросами для повторения изучаемого материала и задачами для самоконтроля уровня усвоения химических знаний. Приложения включают в себя справочные данные, позволяющие решать многие количественные задачи.

Учебное пособие рассчитано на студентов высших учебных заведений, изучающих расширенный курс «Химия», полезно преподавателям лицеев, гимназий и колледжей, работающих по углубленным программам и в системе непрерывного образования школа – вуз.

УДК 541 (075)
ББК 24.1

ISBN 5-88151-282-0

© В.В. Вольхин, 2002

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
1. Комплексные соединения	5
• 1.1. Общая характеристика и основные понятия	5
• 1.2. Номенклатура комплексных соединений	16
• 1.3. Устойчивость комплексных соединений в водных растворах	20
• 1.4. Химическая связь в комплексных соединениях	23
• 1.5. Изомерия комплексных соединений	41
• 1.6. Комплексы краун-эфиров и криптанды	45
Список рекомендуемой литературы	48
Вопросы к главе 1	48
Задачи для самостоятельного решения к главе 1	51
2. Основы химической термодинамики	53
• 2.1. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия	53
• 2.2. Второй закон термодинамики. Энтропия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса	61
• 2.3. Процессы в системах переменного состава. Химический потенциал. Активность и фугитивность	75
• 2.4. Энергия Гиббса и константа равновесия	84
• 2.5. Влияние температуры и давления на равновесие	93
Список рекомендуемой литературы	97
Вопросы к главе 2	97
Задачи для самостоятельного решения к главе 2	100
3. Ионные равновесия в растворах	103
• 3.1. Равновесия в водных растворах кислот, оснований, комплексов	103
• 3.2. Буферные растворы	116
• 3.3. Кислотно-основное титрование	120
• 3.4. Равновесия реакций гидролиза солей	128
• 3.5. Равновесия комплексообразования	134
• 3.6. Окислительно-восстановительные равновесия	139
• 3.7. Равновесия в растворах малорастворимых ионных соединений	145
• 3.8. Ионные равновесия с учетом активностей ионов	154
Список рекомендуемой литературы	164
Вопросы к главе 3	164
Задачи для самостоятельного решения к главе 3	168
4. Кинетика химических реакций	171
• 4.1. Скорость и механизм химических реакций	171
• 4.2. Кинетические уравнения и порядок реакций	196
• 4.3. Кинетика реакций в растворах	204
• 4.4. Кинетика фотохимических реакций	209
• 4.5. Катализаторы и катализ	216
• 4.6. Когерентность в химических реакциях	231
Список рекомендуемой литературы	235
Вопросы к главе 4	236
Задачи для самостоятельного решения к главе 4	241
5. Ядерные реакции	245
• 5.1. Радиоактивный распад и реакции при бомбардировке ядер	245
• 5.2. Энергия ядерных реакций	257
• 5.3. Деление ядер и термоядерный синтез	259
• 5.4. Синтез трансурановых элементов	267
• 5.5. Биологические эффекты ионизирующих излучений	270
• 5.6. Применение радиоактивных изотопов	273
Список рекомендуемой литературы	276
Вопросы к главе 5	277
Задачи для самостоятельного решения к главе 5	279
6. Химия окружающей среды	281
• 6.1. Наука об окружающей среде	281
• 6.2. Химические процессы в атмосфере	285
• 6.3. Химические процессы в гидросфере	294
• 6.4. Химические процессы в почве	304
• 6.5. Циклы веществ в окружающей среде	314
Список рекомендуемой литературы	318
Вопросы к главе 6	318
Задачи для самостоятельного решения к главе 6	321
Приложения	323
Справочная литература	341
Ответы к задачам	342
Предметный указатель	345

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современные технологии в большинстве своем опираются на химические превращения, связанные с изменением состава и структуры веществ. Поэтому включение дисциплины «Химия» в учебные планы подготовки специалистов многих направлений вузовского образования представляется вполне оправданным.

Вместе с тем объем часов, предусмотренных для изучения этой дисциплины в учебных планах разных специальностей, весьма неодинаков и колеблется по трудоемкости от 68 до 697 часов. Соответственно возникают трудности в обеспечении студентов, обучающихся по разным специальностям, учебной литературой по химии.

Для студентов ряда специальностей в рабочих программах дисциплины «Химия» предусмотрено углубленное изучение тем, относящихся к физической и аналитической химии, некоторым специальным разделам химии. Существующие учебники по физической и аналитической химии рассчитаны на те специальности, по которым эти разделы химии выделены как самостоятельные дисциплины. По сравнению с учебной программой по дисциплине «Химия» они не только содержат большой избыточный материал, но и отличаются таким уровнем его изложения, который оказывается труднодоступным для студентов младших курсов.

Данное учебное пособие призвано изложить в достаточно корректной и в то же время доступной форме основы химической термодинамики и кинетики, а также теоретические основы аналитической химии. Другой задачей учебного пособия является знакомство студентов с такими быстро развивающимися разделами химии как комплексные соединения, процессы в системах переменного состава, ионные равновесия с учетом активности ионов, гомогенный и ферментативный катализ, ядерные реакции, химия окружающей среды. К «точкам роста» химии можно отнести краун-эфиры и криптанды, когерентность химических реакций, элементы спиновой химии, учение о генезисе химических элементов, синтез трансурановых элементов, определение роли химических элементов, включая радионуклиды, в биосферных процессах.

Учебное пособие рассчитано на самостоятельную работу студентов. В нём приведены многочисленные примеры с решениями, и после каждой главы даны вопросы для повторения прочитанного материала, а также задачи, самостоятельное решение которых студентами позволит им оценить уровень усвоения каждой темы.

Данное учебное пособие не охватывает всего материала учебной программы по дисциплине «Химия» и базируется на знании студентами основ химии, полученном ими на предыдущих этапах изучения этой дисциплины.

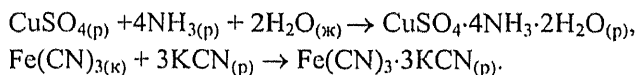
Буду весьма признателен всем за пожелания и конструктивную критику, направленные на совершенствование учебного пособия.

В. Вольхин

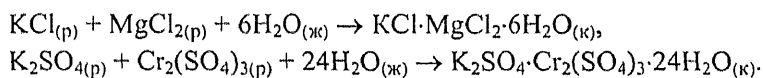
Комплексные соединения

1.1. Общая характеристика и основные понятия

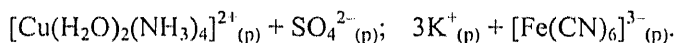
Комплексные соединения представляют собой соединения сложного состава и могут быть образованы из простых соединений, как показано в приведенных ниже примерах:



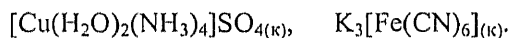
Комплексные соединения следует отличать от *двойных солей*, которые могут быть получены при кристаллизации из растворов, содержащих простые соли:



Комплексные соединения и двойные соли различают по их состоянию в водных растворах. Комплексное соединение сохраняет в водном растворе *комплексный ион*, формулу которого принято заключать в квадратные скобки:

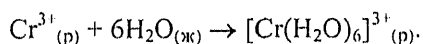


В молекулярных формулах комплексных соединений комплексный ион также заключают в квадратные скобки:



Двойные соли в водных растворах распадаются на составляющие их ионы. Так, первая из приведенных двойных солей, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит), распадается на ионы K^+ , Mg^{2+} и Cl^- , а вторая, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (хромокалиевые квасцы), – на ионы K^+ , Cr^{3+} и SO_4^{2-} .

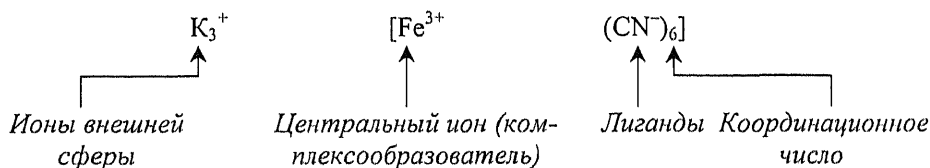
Таким образом, можно сказать, что комплексное соединение содержит комплексный ион, который сохраняется в водном растворе, а двойная соль не имеет в своем составе комплексного иона. Однако при растворении двойной соли в воде возможно образование комплексных ионов с участием молекул растворителя. Так, ионы Cr^{3+} существуют в водном растворе, по крайней мере, в форме аквакомплекса:



Но эту реакцию можно рассматривать как дополнительную, не меняющую представления об исходном соединении как двойной соли.

Комплексные соединения называют также *координационными соединениями* поскольку в их составе можно выделить центральные атомы или ионы и координированные вокруг них нейтральные молекулы или анионы. Понятия «комплексные соединения» и «координационные соединения» обычно принято считать эквивалентными друг другу. Но иногда первое из них представляется более широким, чем второе. Так, существуют молекулярные комплексы, в которых трудно выделить центры координации и координированные группы. Например, молекулы гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$ способны объединяться посредством водородных связей и образовывать гигантские трехмерные молекулы, которые можно рассматривать как комплексы, но вряд ли целесообразно относить к координационным соединениям.

Комплексный ион, или иногда нейтральное соединение, включает в себя *центральный атом* или *ион (комплексообразователь)* и координированные вокруг него нейтральные молекулы или ионы, которые называют *лигандами*. Например, в составе комплексного соединения $K_3[Fe(CN)_6]$ можно выделить следующие ионы:

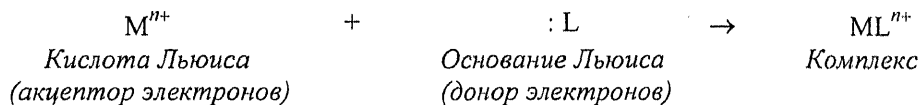


В качестве *комплексообразователей* могут выступать почти все элементы периодической системы, как металлы, так и неметаллы, в различных степенях окисления. К наиболее типичным комплексообразователям относятся ионы переходных металлов. Реже других образуют комплексные соединения ионы щелочных металлов. Для неметаллов образование комплексов менее характерно, но для некоторых из них известны устойчивые комплексы – $Na_2[SiF_6]$, $H[BF_4]$, $K[IF_6]$, $[NH_4]Cl$. Комплексные соединения синтезированы даже на основе ксенона, относящегося к группе благородных газов, например $Cs_2[XeF_6]$.

Ионы или атомы типичных комплексообразователей способны образовывать ковалентные (координационные) связи, присоединяя электронные пары. Поскольку они являются акцепторами электронных пар, их можно отнести к *кислотам Льюиса*, как это принято в одной из наиболее общих теорий кислот и оснований.

Лиганды координируются вокруг атома или иона комплексообразователя, образуя с ним ковалентные (координационные) связи. При этом они выступают в качестве *доноров* электронных пар, что позволяет отнести их к *основаниям Льюиса*. Наиболее типичными донорами электронов являются электроотрицательные атомы: N, P, As, Sb, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, которые выступают в качестве лигандов в форме анионов и реже – в форме нейтральных молекул.

Образование комплекса можно представить как взаимодействие кислоты и основания Льюиса:

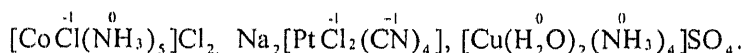


Число, показывающее, сколько лигандов присоединено к данному комплексообразователю, называется *координационным числом*. В рассматриваемом примере, $K_3[Fe(CN)_6]$, координационное число равно шести.

В комплекс могут входить лиганды разных видов. Например $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$. В качестве лигандов выступают один ион Cl^- и пять нейтральных молекул NH_3 . Общее координационное число равно шести.

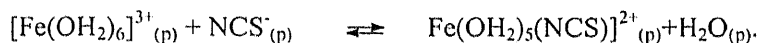
Составляя формулу комплексного иона, содержащего несколько видов лигандов, придерживаются следующего порядка их включения в формулу: анионные лиганды, нейтральные лиганды и катионные лиганды. В каждой группе порядок лигандов соответствует алфавиту по первой букве (или последующим буквам) их названий.

П р и м е р ы:



Названия лигандов приведены в табл. 1.2.

Иногда относительное положение лигандов в формуле изменяют, чтобы сделать более наглядными какие-либо процессы, например замещение лигандов:



В определенных случаях записывают в иной форме формулы лигандов. Так, в рассматриваемом примере формула воды, как лиганда, записана в форме OH_2 , что указывает на связь комплексообразователя с данным лигандом через атом О.

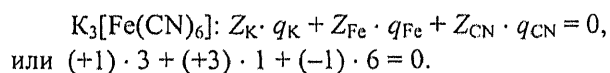
Лиганды, координированные вокруг комплексообразователя, составляют его *первую*, или *внутреннюю, координационную сферу* или, просто, *внутреннюю сферу*. Кроме внутренней сферы в комплексных соединениях обычно существует *внешняя сфера*. В комплексном соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ внешнюю сферу составляют ионы K^+ . В другом примере $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$ во внешней сфере находятся ионы SO_4^{2-} .

Ионы, находящиеся во внешней среде, слабее связаны в комплексном соединении, чем ионы или молекулы, составляющие внутреннюю сферу. Ионный характер связи частиц внешней сферы в комплексных соединениях предопределяет характер их диссоциации в водных растворах на ионы внешней сферы и комплексные ионы.

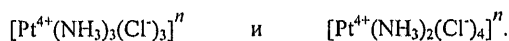
Заряд комплексного иона представляет собой алгебраическую сумму зарядов комплексообразователя и лигандов. Так, заряд комплексного иона $[Fe^{3+}(CN^-)_6]^{3-}$ определяется как сумма $+3 + (-1) \cdot 6 = -3$. Если лигандами являются нейтральные молекулы, то они не изменяют величину и знак заряда комплексного иона.

Рассмотрим комплексный ион $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$. Заряд комплексообразователя можно определить с помощью соотношения: $Z_{Cu} \cdot q_{Cu} + Z_{H_2O} \cdot q_{H_2O} + Z_{NH_3} \cdot q_{NH_3} = +2$, или $Z_{Cu} + (0) \cdot 2 + (0) \cdot 4 = +2$. Отсюда $Z_{Cu} = +2$. В приведенной записи использованы обозначения: Z – заряд частицы; q – количество частиц одного вида в формуле комплексного иона или соединения в целом.

Электронейтральность выполняется для формулы любого комплексного соединения. Так,



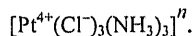
Пример 1.1. Даны формулы комплексов:



Определим для данных комплексов координационные числа (КЧ) и заряды (n).

Решение. Для обоих комплексов КЧ = 6, что соответствует общему числу лигандов во внутренней координационной сфере комплексообразователя (Pt^{4+}).

Вычислим величину n для комплекса



$$n = Z_{\text{Pt}} \cdot q_{\text{Pt}} + Z_{\text{Cl}} \cdot q_{\text{Cl}} + Z_{\text{NH}_3} \cdot q_{\text{NH}_3} = (+4) \cdot 1 + (-1) \cdot 3 + (0) \cdot 3 = +1.$$

Следовательно, формула комплекса: $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]^{1+}$ или $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]^+$.

Вычислим величину n для комплекса $[\text{Pt}^{4+}(\text{Cl}^-)_4(\text{NH}_3)_2]^n$.

$$n = Z_{\text{Pt}} \cdot q_{\text{Pt}} + Z_{\text{Cl}} \cdot q_{\text{Cl}} + Z_{\text{NH}_3} \cdot q_{\text{NH}_3} = (+4) \cdot 1 + (-1) \cdot 4 + (0) \cdot 2 = 0.$$

Формула комплекса имеет вид: $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$.

Комментарий: суммарный заряд комплексообразователя и лигандов во внутренней сфере комплекса равен нулю. Такое комплексное соединение не имеет внешней сферы.

Обсудим более подробно такие понятия, как координационное число, комплексообразователь и лиганд.

Координационные числа (КЧ) комплексообразователей принимают значения от двух до восьми. Для ионов переходных металлов, выступающих в качестве комплексообразователей, наиболее характерные координационные числа равны 2, 4 и 6, что отражено в табл. 1.1. Величина координационного числа зависит от размера, заряда и электронной конфигурации иона комплексообразователя.

Т а б л и ц а 1.1. Координационные числа (КЧ), характерные для ионов некоторых металлов

Ионы M^+	КЧ	Ионы M^{2+}	КЧ	Ионы M^{3+}	КЧ
Cu^+	2, 4	Be^{2+}	4	Sc^{3+}	6
Ag^+	2	Mn^{2+}	4, 6	Cr^{3+}	6
Au^+	2, 4	Fe^{2+}	6	Fe^{3+}	6
		Co^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6
		Ni^{2+}	4, 6	Rh^{3+}	6
		Cu^{2+}	4, 6	Au^{3+}	4
		Zn^{2+}	4, 6		
		Pt^{2+}	4		
		Pd^{2+}	4		

Различным значениям координационных чисел соответствуют следующие наиболее типичные геометрические группировки: КЧ = 2 – линейная, КЧ = 4 – тетраэдрическая или плоскоквадратная, КЧ = 6 – октаэдрическая. Подобные группировки проявляются у ионных соединений. Плоскоквадратная геометрическая форма комплексов (КЧ = 4) возникает как дополнительная. Она проявляется для ионов Ni^{2+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} . Все эти ионы имеют электронную конфигурацию d^8 .

Как и в случае ионных соединений, значения координационных чисел в значительной мере зависят от отношения размеров комплексообразователя и лигандов $r_{\text{Me}}/r_{\text{L}}$, где r_{Me} – радиус комплексообразователя, r_{L} – радиус лиганда. Например, тетра-

эдрические комплексы устойчивы при $0,22 < r_{Me}/r_L < 0,41$, а октаэдрические – при $0,41 < r_{Me}/r_L < 0,65$. Деформация ионов за счет их поляризации влияет на интервалы отношений r_{Me}/r_L , определяющих устойчивость тех или иных геометрических форм.

Комплексообразователи определяют многие свойства комплексных соединений: устойчивость, цвет, магнетизм и некоторые другие. Различные виды комплексообразователей можно подразделить на группы по предпочтению лигандов того или иного состава.

Ионы металлов с электронной конфигурацией благородных газов, включая конфигурацию [He], такие как Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ac^{3+} , Ce^{4+} и некоторые другие, образуют наиболее устойчивые комплексы с F- и O-содержащими лигандами (F^- , OH^- , H_2O и др.). Щелочные металлы (ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+) также нельзя исключать из числа комплексообразователей. Взаимодействие между комплексообразователями и лигандами указанных групп отличается электростатическим характером. Атомы F и O имеют относительно небольшие размеры, и образованные на их основе анионы обладают высоким ионным потенциалом (отношение Z/r_i). Молекулы H_2O проявляют высокую полярность.

Аналогично ведут себя катионы с электронной конфигурацией $f^7(Gd^{3+}$, $Eu^{2+})$ и $f^{14}(Lu^{3+})$. Взаимодействие с атомами F и O, входящими в состав лигандов, несколько усиливается и у катионов с частично заполненной f -электронной оболочкой: у Ce^{3+} , ..., Yb^{3+} , U^{3+} , Am^{3+} и некоторых других.

Катионы с псевдоблагородногазовой электронной конфигурацией, т.е. $(n-1)d^{10}$, где $n = 4, 5$ или 6 , такие как Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} и другие, более склонны к координации с азотсодержащими лигандами (NH_3 , N_2H_4 и др.).

Но самую большую группу комплексообразователей составляют атомы и ионы переходных металлов с электронной конфигурацией $(n-1)d^{1-9}$. Они образуют разнообразные комплексы с O- и N-содержащими лигандами. Некоторые из них способны образовывать комплексы с лигандами, содержащими атомы S, P и других неметаллов (тиомочевинной $SC(NH_2)_2$, трихлоридом фосфора PCl_3 , цианид-ионами CN^- , оксидом углерода CO, молекулами органических соединений и др.).

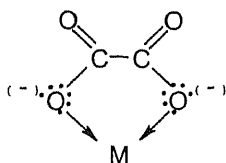
Указанные тенденции не отражают всех возможных взаимодействий комплексообразователей с лигандами. Как уже отмечалось, внутреннюю сферу некоторых комплексов формируют лиганды весьма разной природы, как, например, в соединениях $[PtCl_2(H_2O)_4]$, $[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$, $[Os(N_2)(NH_3)_5]Cl_2$ и др.

Лиганды представлены молекулами и ионами разного состава, что отражается на их способности к координации. Являясь основаниями Льюиса, лиганды содержат одну или несколько электронных пар, которые они могут передать на образование координационных связей. Лиганд, способный образовать одну координационную связь, называется **монодентатным**, а две или более связей – **полидентатным**. Термин «дентатность» происходит от английского dentate – зубчатый (одна связь – один зубец).

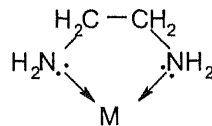
Примерами монодентатных лигандов являются H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SCN^- , S^{2-} , NH_3 , N_2H_4 , PX_3 ($X = F, Cl, Br$), CO, CN^- , H^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- и некоторые другие. Каждый из них использует в качестве донорного только один атом, образуя одну координационную связь с атомом или ионом комплексообразователя.

Примеры полидентатных лигандов:

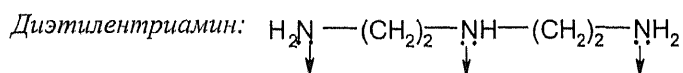
оксалат-ион



этилендиамин

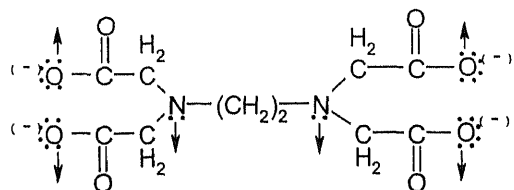


Оксалат-ион и молекула этилендиамина являются **бидентатными** лигандами, каждый из них может занять два координационных места у атома или иона комплекссообразователя. В качестве бидентатных лигандов могут выступать и такие анионы, как CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} и некоторые другие. Но гидразин $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ обычно взаимодействует как монодентатный лиганд, несмотря на то, что содержит две аминогруппы в одной молекуле.



Все три аминогруппы могут образовать координационные связи, и лиганд является тридентатным.

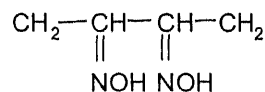
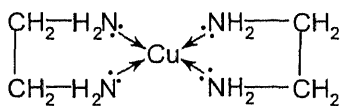
Этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА):



Такой ион способен образовать шесть координационных связей.

Если строение лигандов позволяет им образовывать одновременно несколько координационных связей с одним и тем же атомом или ионом комплекссообразователя, то лиганды называют **хелатными** (клешневидными), от греческого χελη – клешня. Образно представляют, что происходит захват атома комплекссообразователя как бы клешнями рака.

Циклическую группировку могут образовать, например, две молекулы этилендиамина (см. схему слева):



Аналогичной способностью обладает полидентатный хелатный лиганд – диметилглиоксим (см. выше схему справа).

Четыре молекулы диметилглиоксима образуют циклическую группировку вокруг иона Ni^{2+} .

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) может выступать как гексадентатный хелатный лиганд (две пары электронов от атомов N и че-

тыре пары электронов от атомов O) по отношению к большой группе двухзарядных катионов: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , V^{2+} . В эту группу попадают ионы щелочно-земельных металлов, устойчивые комплексы которых известны только с участием полидентатных лигандов. Причем возможность образования комплексов зависит от pH растворов. Так, стабильные комплексы ионов Ca^{2+} с ионами этилендиаминтетрауксусной кислоты существуют при $pH > 8$. Устойчивость комплексов понижается в последовательности $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$.

В реальных условиях координация ионов щелочно-земельных металлов в комплексах с этилендиаминтетрауксусной кислотой имеет более сложный характер. В качестве примера рассмотрим комплексы ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} . Координационное число ионов Mg^{2+} в комплексах в твердом состоянии может достигать семи, что выражается формулой $[Mg(\text{ЭДТА})(\text{OH}_2)]^{2-}$, где ЭДТА = $\{(-\text{OOCCH}_2\text{C})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2\}$. Седьмую позицию в координационной сфере занимает молекула H_2O . Ионы Ca^{2+} в аналогичных комплексах могут включать в координационную сферу одну или две координированные молекулы H_2O , за счет чего их координационное число повышается до семи или восьми.

Пример 1.2. Состав комплексного иона выражается формулой $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2]^-$. Определим окислительное число комплексообразователя, координационное число.

Решение. Комплексообразователем является хром. Определим его окислительное число:

$$Z_{\text{Cr}} \cdot q_{\text{Cr}} + Z_{\text{C}_2\text{O}_4} \cdot q_{\text{C}_2\text{O}_4} + Z_{\text{Cl}} \cdot q_{\text{Cl}} + Z_{\text{NH}_3} \cdot q_{\text{NH}_3} = -1.$$

В качестве лиганда обычно выступают ионы Cl^- (но не Cl_2). Оксалат-ион имеет формулу $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Подставим известные значения в уравнение:

$$Z_{\text{Cr}} \cdot 1 + (-2) \cdot 1 + (-1) \cdot 2 + (0) \cdot 2 = -1.$$

Отсюда $Z_{\text{Cr}} = +3$.

При определении координационного числа примем во внимание, что ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – бидентатный лиганд. Следовательно, координационное число равно шести.

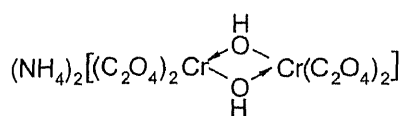
Продолжим рассмотрение лигандов.

Амбидентатные лиганды проявляют способность присоединяться к атому или иону комплексообразователя двумя или более способами. Так, например, группы NCS^- (тиоцианат-ионы) могут координироваться через разные атомы: $\text{M}-\text{SCN}$ (тиоцианатные комплексы) или $\text{M}-\text{NCS}$ (изотиоцианатные комплексы), что зависит от природы комплексообразователя. Например, $\text{Hg}(\text{II})$ присоединяет группу SCN через атом S, а $\text{Zn}(\text{II})$ – через атом N.

Амбидентатными лигандами являются также группы NO_2^- , CN^- , CO , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и некоторые другие.

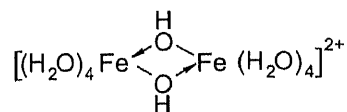
Многоядерные комплексные соединения содержат, по крайней мере, два центральных атома (ядра), которые могут быть связаны между собой «мостиками», т.е. лигандами, которые координируются одновременно двумя центральными атомами.

Рассмотрим в качестве примера двухъядерный комплекс с двумя мостиковыми гидроксогруппами и четырьмя конечными (немостиковыми) лигандами – оксалат-ионами.



Мостиковые ОН-группы отличаются от гидроксогрупп в одноядерных комплексах: координационное число атома О возрастает до трех (включая атом Н). Такие мостиковые ОН-группы называют *оловыми* (ол-группами).

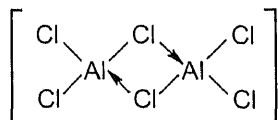
В сильно кислых растворах ионы Fe(III) существуют в виде аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, которые представляют собой двухъядерные комплексы с двумя мостиковыми ОН-группами.



Гидролиз может продолжаться вплоть до осаждения гидратированного гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

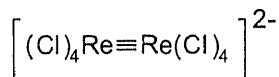
Кроме ОН-лигандов в качестве мостиковых групп могут быть и другие, например $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{Cl}-$, $-\text{SO}_4-$.

Димерные формы хлорида алюминия, Al_2Cl_6 , – еще один пример многоядерного комплекса:



Атомы Al в этой структуре имеют тетраэдрическую координацию (два тетраэдра с общим ребром).

Кластерные соединения представляют собой также многоядерные комплексы, но центральные атомы в них связаны непосредственно друг с другом (M–M). В качестве примера рассмотрим ион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$. Его можно изобразить в упрощенной форме следующим образом:



Природа химической связи в соединениях такого типа будет рассмотрена несколько позднее.

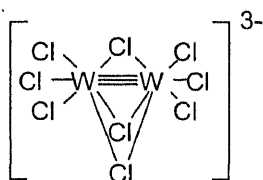
Кластерные соединения типичны для ряда карбонильных комплексов: $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ и др.

В некоторых комплексах связи M–M и мостиковые лиганды могут присутствовать вместе, как, например, в ионе $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, структура которого в плоском изображении показана ниже (стр. 13).

Кратность связи M–M в разных кластерных соединениях обычно колеблется в пределах от 1 до 4.

К многоядерным комплексам относятся *изополисоединения* и *гетерополисоединения*. Они представляют собой комплексные соединения, во внутреннюю сферу

которых входят связанные между собой мостиковыми кислородными лигандами –O– остатки неорганических кислот. Изополисоединения образуются кислотами одного типа, а гетерополисоединения – кислотами разных типов.



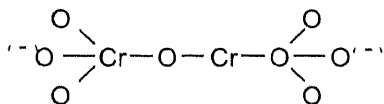
Обсудим *изополисоединения* более подробно. Сопоставляя элементы VA и VB, VIA и VIB, VIIA и VIIB групп периодической системы, обычно подчеркивают близость их свойств в высших степенях окисления. Например, элементы VIA и VIB групп – сера и хром – образуют ионы SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , которые являются анионами кислот. Однако поведение этих ионов в кислой среде не одинаково. Ион CrO_4^{2-} устойчив только при $\text{pH} > 7$. Подкисление раствора приводит к следующим переходам:



Образуются новые ионы, которые существуют в интервале pH от 6 до 2. На первой стадии происходит протонирование ионов CrO_4^{2-} , а на последующей – димерная конденсация ионов HCrO_4^- :



Образуется дихромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которая представляет собой изополи-кислоту. В плоском изображении ее структурную формулу можно представить следующим образом:

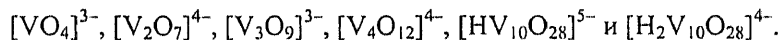


Известны также трихромат ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) и тетрахромат ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) ионы. Их можно представить иначе: как группы из двух, трех или четырех соединенных вершинами тетраэдров CrO_4 .

Ионы SO_4^{2-} отличаются от ионов CrO_4^{2-} значительно меньшей склонностью к переходу в форму изополи-кислот. Образование дисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ происходит лишь при насыщении 98 %-ной H_2SO_4 триоксидом серы SO_3 .

Из числа переходных металлов, проявляющих наибольшую склонность к образованию изополи-кислот, следует отметить V(V), Mo(VI) и W(VI), а в относительно меньшей степени – Nb(V), Ta(V) и Cr(VI).

В сильнощелочных растворах V(V) существует в форме тетраэдрических ионов $[\text{VO}_4]^{3-}$. По мере подкисления раствора ванадий образует ряд изополианионов:



Последовательно понижается заряд аниона, приходящийся на один атом V в его составе. В процессе конденсации и образования изополианионов координационное

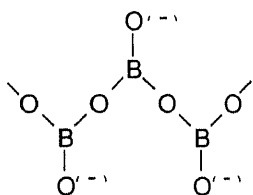
число атомов ванадия (и других металлов) изменяется с 4 на 6, геометрическая форма их координации становится октаэдрической (6 атомов кислорода).

Весьма характерным для Nb(V), Ta(V), Mo(VI) и W(VI) является изополианион состава M_6O_{19} : $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, $[Ta_6O_{19}]^{8-}$, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ и $[W_6O_{19}]^{2-}$. Структуру такого изополианиона можно представить состоящей из шести октаэдров MO_6 , каждый из которых связан ребрами (по два мостиковых атома O) с четырьмя соседними. Кроме мостиков типа M–O–M в центре структуры имеется атом O, который является общим для всех шести октаэдров MO_6 .

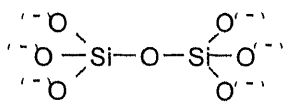
В отличие от переходных металлов алюминий образует в кислой среде серию многоатомных катионов. Одним из них является катион состава $[AlO_4\{Al(OH)_2\}_{12}]^{7+}$. В центре катиона находится тетраэдр AlO_4 , вокруг которого располагаются связанные друг с другом октаэдры AlO_6 .

Среди неметаллов склонность к образованию изополикатионов проявляют P(V) и Si(IV) и, в меньшей степени, B(III). Изополианионы металлов и неметаллов отличаются структурой. Для металлов характерны компактные изополианионы, построенные из октаэдров MO_6 , в соединении которых друг с другом задействованы не только вершины, но и ребра, и даже грани. Неметаллам свойственны тетраэдрические группы EO_4 , которые соединяются вершинами с образованием цепей или колец.

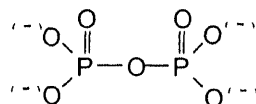
Приведем некоторые примеры изополианионов B(III), Si(IV) и P(V). Схемы структур показаны в плоском изображении.



Ион $[B_n O_{2n}]^{n-}$



Ион $[Si_2 O_7]^{6-}$



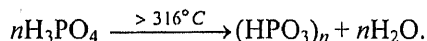
Ион $[P_2 O_7]^{4-}$

Ион $[B_n O_{2n}]^{n-}$ представляет собой цепь из метаборат-ионов. Объединяются тригональные группы BO_3 за счет общих атомов O. Три таких группы могут образовать кольцо, что характерно для $Na_3[B_3O_6]$ и $K_3[B_3O_6]$.

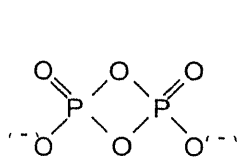
Структуры полисиликатов начинаются с простейшей группы $[Si_2 O_7]^{6-}$, которая построена двумя тетраэдрами SiO_4 , связанными общей вершиной. Объединение тетраэдров SiO_4 в цепочку может продолжаться, и состав силиката приближается к общей формуле $[Si_n O_{3n}]^{2n-}$. Формирование цепочки из шестизвенных колец (структуры амфиболов) происходит в соответствии с общей формулой $[Si_{4n} O_{11n}]^{6n-}$.

Структуры силикатов не ограничиваются приведенными примерами, они очень разнообразны.

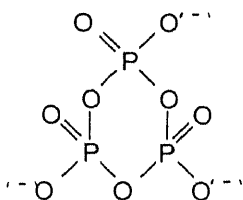
Изополианионы P(V) представлены не только простейшим ионом $[P_2 O_7]^{4-}$, состоящим из двух вершиносвязанных тетраэдров PO_4 . Для метафосфатов более характерно образование колец. Они могут быть приготовлены при нагревании ортофосфорной кислоты:



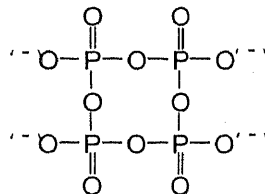
При формировании колец каждый тетраэдр объединяется с соседними, используя две вершины. Известны кольца, включающие в себя до восьми тетраэдров PO_4 , но наиболее устойчивыми являются следующие:



$[\text{P}_2\text{O}_6]^{2-}$
Диметафосфат-ион
(цикло-дифосфат)

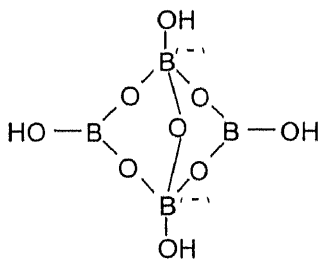


$[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$
Триметафосфат-ион
(цикло-трифосфат)



$[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$
Тетраметафосфат-ион
(цикло-тетрафосфат)

В составе многоядерных комплексов (полианионов) могут находиться группы, различающиеся геометрической формой координации. Так, в состав полианиона $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ (тетраборат-ион) входят тригональные группы BO_3 и тетраэдрические группы BO_4 одновременно:



Ион $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

Анион такого состава обнаружен не только в водных растворах, но и в твердых солях. Химическую формулу тетрабората натрия (бурый) обычно записывают в виде $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, но более правильная запись следующая: $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Полиядерные комплексы бора другого состава также встречаются в водных растворах и в кристаллических солях.

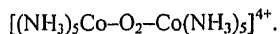
Рассмотрим *гетерополисоединения*, которые представлены, в основном, гетерополимолибдатами и гетерополивольфраматами, включающими в свой состав атомы других элементов, что приводит к общей формуле $\text{H}_{8-n}[\text{Э}^n\text{M}_{12}\text{O}_{40}]$, где Э^n – V^{III} , Si^{IV} , Ge^{IV} , Ti^{IV} , As^{V} или P^{V} ; M – Mo^{VI} или W^{VI} . Их структуру можно рассматривать на примере гетерополианиона состава $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. В центре комплекса находится тетраэдр PO_4 . Атомы O тетраэдра являются общими с октаэдрическими группами MoO_6 , окружающими центральный атом P .

Известны гетерополианионы, образованные более крупными гетероатомами, такими как Ce^{IV} или Th^{IV} , например $(\text{NH}_4)_2\text{H}_6[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]$. При формировании их структуры октаэдры MoO_6 объединяются парами $[\text{Mo}_2\text{O}_9]$ и эти группировки координируются атомом Ce^{IV} .

Гетерополисоли получают при нейтрализации гетерополиокислот гидроксидами или карбонатами металлов. Большинство гетерополисолей хорошо растворимо в воде. Менее растворимы соли Cs^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Hg(II) и тяжелых металлов. В щелочных средах гетерополисоли неустойчивы и разлагаются.

Пример 1.3. Составим формулу комплексного иона дидерного комплекса и определим его заряд, если известны комплексообразователь – ион Co^{3+} , монодентатные лиганды – NH_3 , и мостиковый лиганд – O_2^{2-} (пероксид-ион).

Решение. Для иона Co^{3+} в комплексах характерно координационное число шесть. С учетом мостикового лиганда O_2^{2-} число монодентатных лигандов у каждого иона Co^{3+} понижается до пяти. Отсюда можно ожидать, что формула комплексного иона будет следующая:



Заряд комплексного иона

$$n = Z_{\text{Co}} \cdot q_{\text{Co}} + Z_{\text{NH}_3} \cdot q_{\text{NH}_3} + Z_{\text{O}_2} \cdot q_{\text{O}_2} = (+3) \cdot 2 + (0) \cdot 10 + (-2) \cdot 1 = +4.$$

1.2. Номенклатура комплексных соединений

Основные номенклатурные правила, определяющие названия неорганических соединений, справедливы и для комплексных соединений. Но некоторые правила введены для них дополнительно. Приведем номенклатурные правила применительно к комплексам. Начнем с обсуждения основных правил и далее введем дополнительные:

1. Как и в случае любого соединения, вначале называют в именительном падеже анион (он может быть комплексный или внешнесферный), а затем – в родительном падеже катион.

2. В названии комплексного иона лиганды называют в первую очередь, а комплексообразователь – в последнюю.

3. Называя лиганд, учитывают, является ли он анионом, катионом или нейтральной молекулой.

Лиганды-анионы называют, используя их полное название или корень слова и добавляя окончание **о**.

Примеры:

F^- – фторо, I^- – иодо, O^{2-} – оксо, O_2^{2-} – пероксо, OH^- – гидроксо, CN^- – циано, NCS^- – тиоциано.

Лиганды-катионы с названиями на **ий** сохраняют эти названия, а в некоторых случаях такое окончание добавляют.

Примеры:

N_2H_5^+ – гидразиний, NO_2^+ – нитроиллий, NO^+ – нитрозиллий.

Лиганды – нейтральные молекулы сохраняют свои обычные названия.

Примеры:

N_2 – диазот, O_2 – диоксиген, N_2H_4 – гидразин, NH_2OH – гидроксилламин, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – карбамид.

Некоторые лиганды имеют специальные названия.

Примеры:

H_2O – аква, NH_3 – аммин, NO – нитрозил, CO – карбонил.

Названия наиболее распространенных лигандов приведены в табл. 1.2. В таблице указаны также сокращенные обозначения некоторых лигандов, которые используются при написании формул комплексов.

4. Число лигандов выражается числовыми приставками: *моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-, гекдека-, додека-*. Более высокие числа указываются арабскими цифрами. Если в названии сложного лиганда уже имеется числовая приставка, например $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – этилендиамин, то для указания числа таких лигандов применяют умножающие числовые приставки: *бис, трис, тетракис* и т.д. Иногда так указывают число любых сложных лигандов, название которых приводят в круглых скобках.

5. Степень окисления центрального иона металла (комплексобразователя) указывают римской цифрой в круглых скобках, например платина (II), платина (IV).

6. Формулы комплексных ионов читают справа налево. Если в комплекс входит несколько лигандов, то их включают в формулу в следующем порядке: катионные, нейтральные и анионные. Соответственно, в названии комплекса их перечисляют в обратном порядке. По новой номенклатуре лиганды принято называть в алфавитном порядке. Например, в названии комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ вначале называют NH_3 (тетрааммин), затем – Cl (дихлоро).

Дадим названия некоторым комплексным соединениям, опираясь на вышеприведенные номенклатурные правила:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(II) калия,

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(III) калия.

Т а б л и ц а 1.2. Названия лигандов и их условные обозначения

Формула лиганда	Название	Условное обозначение
$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	фторо, хлоро, бромо, иодо	
CN^-	циано	
NCS^-	тиоциано	
CO_3^{2-}	карбонато	
NO_2^-	нитро (связь через N) нитрито (связь через O)	
NO_3^-	нитрато	
SO_4^{2-}	сульфато	
HSO_4^-	гидросульфато	
S_2O_3^-	тиосульфато	
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато	ох
H^-	гидридо	
OH^-	гидроксо	
O^{2-}	оксо	
O_2^{2-}	пероксо	
S^{2-}	тио	
HS^-	меркапто	
NO^-	нитрозо	
NH^{2-}	имида	
NH_2^-	амидо	
HCOO^-	формиато	
CH_3COO^-	ацетато	ас
H_2O	аква	

Формула лиганда	Название	Условное обозначение
NH_3	аммин	
NO	нитрозил	
CO	карбонил	
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	карбамид	ur
C_6H_6	бензол	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	пиридин	py
$(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)^-$	ацетилацетонато	acac
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	этилендиамин	en
$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	диэтилентриамин	dien
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2^{4-}$	этилендиаминтетраацетато	ЭДТА
$-\text{OOC}(\text{CHOH})_2\text{COO}^-$	тарtrato	tart

Напоминаем, что некоторые латинские и русские названия элементов не совпадают, что проявляется, например, в слове «феррат».

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

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

Обратите внимание на слитное изложение названий. Разрывы между словами остаются лишь при указании ионов внешней сферы и комплексного иона.

$[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_2]$ – диамминдибромоплатина(II),

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]$ – динитритобис(этилендиамин) кобальт(II).

Умножительная числовая приставка «бис» применена в связи с наличием числовой приставки в слове «этилендиамин».

Ион NO_2^- является *амбидентатным лигандом* (см. раздел 1.1). Он имеет разные названия в зависимости от атома, участвующего в координации:

NO_2^- – нитро (координация через атом N),

NO_2^- – нитрито (координация через атом O).

В комплексе $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]$ координация лигандов NO_2^- осуществляется через атом O, что отражено в названии.

Тот из атомов амбидентатного лиганда, который участвует в координации, можно указать иным путем:

$[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2+}$ – ион тетратиоцианато-N-цинка(II),

$[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2+}$ – ион тетратиоцианато-S-кадмия(II).

Обратите внимание на то, что эти названия даны для комплексных катионов.

Названия *комплексных анионов* обычно составляются следующим образом:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – гексацианоферрат(II)-ион,

$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_2]^{3-}$ – динитрозилбис(тиосульфато)никколат(II)-ион.

Название лиганда «тиосульфато» удобно заключить в круглые скобки, учитывая сложный характер этого слова.

В названиях *многоядерных комплексных соединений* указывается число комплексообразователей с помощью числовых приставок:

$(\text{NH}_4)_2[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ – дигидроксотетраоксалатодихромат(III) аммония,

$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ – ион октааквадигидроксодижелеза(II),

$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ – октахлородиренат(III)-ион,

$[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ – гексахлородиалюминий(III).

Если необходимо подчеркнуть лиганд, который является *мостиковым*, то перед названием лиганда ставится буква μ (через дефис):

$[(\text{NH}_3)_5\text{CrO}(\text{Cr}(\text{NH}_3)_5)]\text{Br}_4$ – бромид(μ -оксо)-бис {пентаамминхрома(III)}.

$[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3]$ – три(μ -карбонил)-бис {трикарбонилжелезо(0)}.

В названиях *кластерных соединений* можно указать наличие связи M–M:

$\text{K}_2[\text{Cl}_4\text{Re}-\text{ReCl}_4]$ – бис {тетрахлороренат(III)} калия (Re–Re).

В обозначении Re–Re между атомами указана одна черта, несмотря на то, что атомы связаны между собой четверной связью.

$[(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Co}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилкобальт-пентакарбонилрений (Co–Re).

Названия *изополисоединений* строятся в соответствии с общими правилами:

$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ – 26-оксооктамолибдат(VI)-ион.

$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – *октагидрат* тетрагидроксопентаоксотетраборат(III) натрия.

Обратите внимание на особенности названий *кристаллогидратов солей*.

Названия изополисоединений с указанием мостиковых лигандов также строятся по общим правилам:

$\text{Na}_4[\text{O}_3\text{P}(\text{O})\text{PO}_3]$ – (μ -оксо)-бис {триоксофосфат(V)} натрия.

В гетерополисоединениях с общей формулой $[\text{M}^n\text{M}_{12}^{\text{VI}}\text{O}_{40}]^{-(8-n)}$, где $\text{M}^{\text{VI}} = \text{Mo}$ или W , в названиях отражают ион M^{VI} как *молибдо* (для Mo) и *вольфрамо* (для W).

$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ – 40-оксододекавольфрамофосфат(V)-ион.

$\text{Na}_5[\text{W}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$ – 40-оксододекамолибдоборат(III) натрия.

Пример 1.4. Дадим названия ряду комплексов, формулы которых приведены ниже.

Решение. Согласно формуле каждого комплекса составим его название. В отдельных случаях дадим дополнительные пояснения.

$\text{Na}_2[\text{ZnCl}_6]$ – гексахлороцинкат(II) натрия,

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ – нитрозилпентацианоферрат(II) калия,

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

$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ – ион пентааквагидроксожелеза(III),

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ – триамминтринитрокобальт(III),

$[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_4]$ – тетрахлороплатинат(II) тетрапиридинплатины(II).

Поясним последний пример. Соединение состоит из комплексных катиона и аниона. Общее название соединения соответствует номенклатурным правилам.

$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ – ион пентаамминнитрокобальта(III) (соединение желтого цвета),

$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ – ион пентаамминнитриткобальта(III) (соединение красного цвета).

Согласно табл. 1.2 в первом из перечисленных соединений ион NO_2^- координируется через атом N, а во втором – через атом O.

$[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ – (μ -тригидроксо)-бис {триамминкобальт(III)}-ион,

$[\text{W}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_{10}]^{10-}$ – декагидроксо-36-оксододекавольфрабат(VI)-ион,

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ – 40-оксододекавольфрамосиликат (IV)-ион.

Пример 1.5. Составим формулы по их названиям.

Решение. По названию каждого комплекса составим его формулу.

Хлорид трис(этилендиамин)хрома(III) – $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$.

Тетракарбонилникель(0) – $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия – $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Гексацианохромат(III) гексаамминкобальта(III) – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

Нитрат тетраамминсульфаткобальта(III) – $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$.

Ди-(μ -гидразин)-бис {дихлороплатина(II)} – $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_2]$.

40-оксододекамолибдофосфат(V)-ион – $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

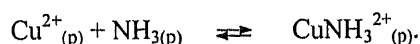
Нонахлоридивольфрабат(VI)-ион – $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$.

1.3. Устойчивость комплексных соединений в водных растворах

Вопрос об устойчивости комплексного соединения в водном растворе фактически относится к комплексному иону.

Допустим, необходимо оценить устойчивость иона тетрааминмеди(II), $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Как и любой комплексный ион, пусть самый устойчивый, в водном растворе он будет находиться в равновесии с ионами и молекулярными частицами, из которых образован. Таким образом, устойчивость комплексного иона определяется тем, насколько равновесие сдвинуто в сторону его образования, что обычно выражают величиной константы равновесия. Однако взаимодействие ионов Cu^{2+} и NH_3 не сразу приводит к образованию иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Процесс его образования идет через несколько последовательных ступеней.

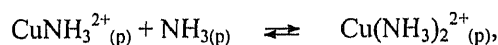
Первая ступень:



Константа равновесия для этой ступени

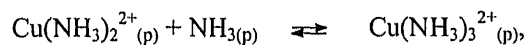
$$K_1 = \frac{[\text{CuNH}_3^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 1,1 \cdot 10^4$$

Вторая ступень:



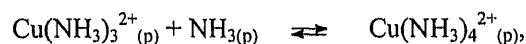
$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{CuNH}_3^{2+}][\text{NH}_3]} = 2,7 \cdot 10^3$$

Третья ступень:



$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} = 6,3 \cdot 10^2$$

Четвертая ступень:



$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]} = 3,0 \cdot 10$$

Константы равновесия $K_1 \dots K_4$ называются **ступенчатыми константами образования комплекса**.

В общем виде уравнение реакции комплексообразования какой-либо ступени и соответствующее ей выражение константы образования комплекса можно записать следующим образом:



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}, \quad (1.2)$$

где $[ML_n]$ – формула комплекса; М – комплексообразователь; L – лиганд; n – координационное число.

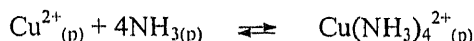
Если составить произведение ступенчатых констант образования комплекса, то получим *общую константу образования комплекса*:

$$\frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \beta_n. \quad (1.3)$$

Она справедлива для равновесия



Применительно к рассматриваемому примеру можно записать уравнение реакции образования комплекса $Cu(NH_3)_4^{2+}$:



и выражение общей константы образования этого комплекса:

$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 5,6 \cdot 10^{11}.$$

Как выражение константы образования, так и соответствующее ему уравнение реакции не содержит промежуточных форм комплексов от ML до ML_{n-1} , т.к. в суммарном уравнении они сокращаются. Но в действительности промежуточные формы комплекса существуют в растворе, что более подробно будет рассмотрено позднее (см. раздел 3.5).

В литературе по комплексным соединениям и в справочниках нередко встречается термин «*константа нестойкости комплексного соединения*». В основе ее определения лежит реакция диссоциации комплексного иона



и выражение константы равновесия

$$k_n = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}. \quad (1.6)$$

Очевидно, выполняется соотношение

$$\beta_n = 1/k_n. \quad (1.7)$$

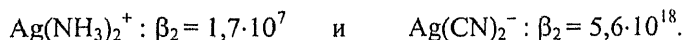
Для иона $Cu(NH_3)_4^{2+}$

$$k_n = 1/\beta_n = 1/5,6 \cdot 10^{11} = 1,8 \cdot 10^{-12}.$$

Величины констант образования дают важную информацию об устойчивости комплексных ионов. Во-первых, проявляется тенденция понижения величины K_n по мере насыщения комплексообразователя лигандами. Это положение хорошо иллюстрируется значениями K_n для иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Так, $K_1 = 1,1 \cdot 10^4$ и $K_4 = 3,0 \cdot 10$.

Сравнивая величины β_n , можно судить об относительной способности одного и того же комплексообразователя координировать разные виды лигандов.

Примеры:



Величины β_2 относятся к одинаковой стадии образования комплексов, и их можно сравнивать непосредственно друг с другом. Применительно к приведенным примерам оправдан вывод о более высокой устойчивости комплексного иона $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ по сравнению с комплексным ионом $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Отметим, что в справочной литературе нередко приводятся значения pK и $p\beta_n$, которые выражают зависимости: $pK = -\log K$ и $p\beta_n = -\log \beta_n$.

Особой устойчивостью отличаются хелатные комплексы с полидентатными лигандами. Такие лиганды могут охватывать комплексообразователь, образуя вокруг него циклическую группировку.

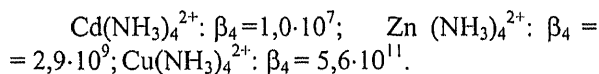
Примером хелата может служить комплекс $\text{Ca}(\text{ЭДТА})^{2-}$. Схема его структуры показана на рис.1.1.

Считается, что ион Ca^{2+} является далеко не лучшим комплексообразователем.

Например, для иона CaNH_3^{2+} величина константы образования $K_1 = 0,17$. Но для хелата состава $\text{Ca}(\text{ЭДТА})^{2-}$ $K = 3 \cdot 10^{10}$, что свидетельствует о его высокой устойчивости в водных растворах.

Титрование растворов ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и некоторых других металлов растворами реагентов, образующими хелаты, представляет собой один из методов объемного анализа – **комплексометрию**.

Устойчивость комплексов, конечно, в значительной мере определяется природой комплексообразователя. Подтверждая это положение, пока ограничимся примерами.



В соответствии с ростом величин β_4 устойчивость комплексных ионов повышается в последовательности $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} < \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} < \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

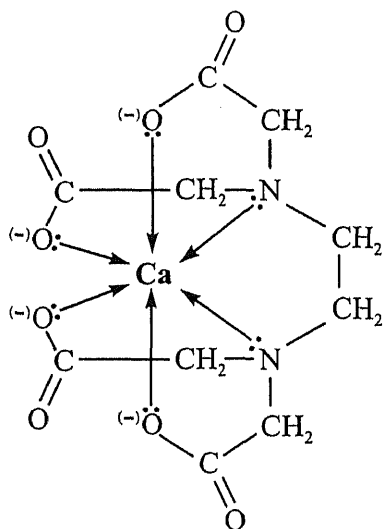


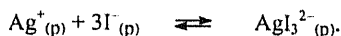
Рис.1.1. Схема структуры иона $\text{Ca}(\text{ЭДТА})^{2-}$

Пример 1.6. Установлено, что в растворе, содержащем $2,5 \cdot 10^{-2} M$ KI, ионы серебра образуют преимущественно комплекс состава AgI_3^{2-} , $\beta_3 = 6,3 \cdot 10^{13}$. В другом растворе, содержащем $2,5 \cdot 10^{-2} M$ NH_3 , ионы серебра образуют преимущественно комплекс состава $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$. Примем,

что общая концентрация серебра в каждом растворе составляет $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Дадим оценку относительной устойчивости этих комплексов.

Решение. Нельзя дать оценку относительной устойчивости комплексов, выбрав для сравнения величины β_n , включающие в себя разное число ступеней образования комплексов. Решение задачи предусматривает определение концентрации ионов Ag^+ , находящихся в равновесии с наиболее вероятными комплексными ионами.

Определим равновесную концентрацию ионов Ag^+ для иона AgI_3^{2-} .
Образование иона AgI_3^{2-} происходит по реакции

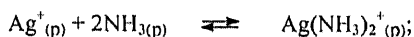


$$\beta_3 = \frac{[\text{AgI}_3^{2-}]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]^3} = 6,3 \cdot 10^{13}$$

Величина β_3 имеет высокое значение, и можно принять, что в результате диссоциации иона AgI_3^{2-} (практически все серебро присутствует в растворе в виде этого иона) его концентрация изменится мало, то же самое можно сказать о концентрации иона I^- , который взят в значительном избытке по отношению к ионам Ag^+ . Поэтому можно подставить известные величины в выражение константы образования комплекса и провести вычисление равновесной концентрации ионов Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{AgI}_3^{2-}]}{\beta_3 \cdot [\text{I}^-]^3} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{6,3 \cdot 10^{13} \cdot (2,5 \cdot 10^{-2})^3} = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

Аналогичные вычисления с учетом тех же допущений проведем для иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:



$$\text{Ag}^+ = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{1,7 \cdot 10^7 \cdot (2,5 \cdot 10^{-2})^2} = 9,4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Вывод: более низкая равновесная концентрация ионов Ag^+ получена в растворе, содержащем комплексный ион состава AgI_3^{2-} . Следовательно, в водном растворе устойчивость иона AgI_3^{2-} выше, чем иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

1.4. Химическая связь в комплексных соединениях

Швейцарский химик Альфред Вернер (1866 – 1919) первым попытался объяснить химическую связь в комплексных соединениях. Он опубликовал свою работу в 1893 г., т.е. за три года до открытия электрона. В 1913 г. ему присуждена Нобелевская премия.

А.Вернер предположил, что в комплексах металлов проявляются два вида валентности. Главная валентность представлена ненаправленными связями, число которых определяется величиной заряда на катионе или на анионах. Так, в простом соединении CuCl_2 , как бы мы сказали в наше время, образуется две ионные связи. Они сохраняются и в комплексном соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Вторичная валентность обусловлена направленными связями. В приведенном примере к этому типу относятся связи $\text{Cu}-\text{NH}_3$, их четыре. Мы представляем их как координационные и количественно связываем с координационным числом.

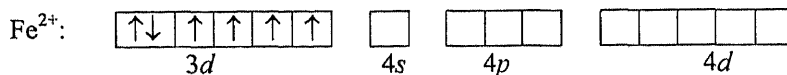
Последующее развитие теории химической связи позволяет рассматривать химическую связь в комплексных соединениях, используя при этом, по крайней мере,

три разных подхода: метод валентных связей, теорию кристаллического поля и метод молекулярных орбиталей. Рассмотрим их в порядке перечисления.

Метод валентных связей. Согласно этому методу ион металла, выступающего в качестве комплексообразователя, имеет свободные от электронов атомные орбитали, а лиганд должен иметь свободную пару электронов, и между ионом комплексообразователя и каждым лигандом образуется, по крайней мере, одна координационная связь. Число образуемых в целом координационных связей обуславливает координационное число, а число и форма атомных орбиталей комплексообразователя определяют геометрическую форму комплексных ионов.

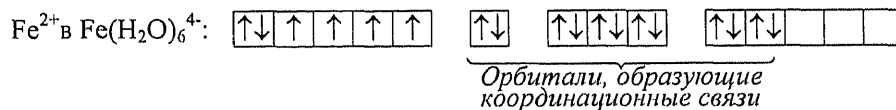
Рассмотрим конкретный пример химической связи в комплексных соединениях, образованных ионами Fe^{2+} .

Ион Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}]3d^6$. Составим для этого иона орбитальную диаграмму:



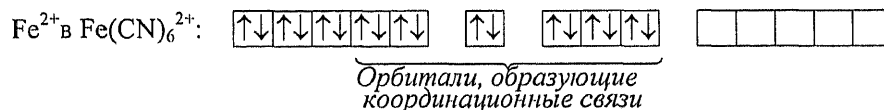
Для иона Fe^{2+} характерно координационное число шесть. Это означает, что при образовании координационных связей электронные пары лигандов заполняют шесть свободных атомных орбиталей комплексообразователя, т.е. гибридные орбитали sp^3d^2 . В число двух d -орбиталей входят $4d_{z^2}$ и $4d_{x^2-y^2}$.

После заполнения орбиталей sp^3d^2 парами электронов, орбитальная диаграмма приобретает следующий вид:



На $3d$ -орбиталях сохраняется четыре неспаренных электрона. Наличие неспаренных электронов сообщает комплексу парамагнитные свойства. Образуется так называемый **высокоспиновый комплекс**. Например, высокоспиновым является комплекс железа(II) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Однако существует и другой тип комплексов, при образовании которых неспаренные электроны перераспределяются и в образовании координационных связей участвуют гибридные орбитали d^2sp^3 , как показано на нижеследующей орбитальной диаграмме:



Число неспаренных электронов сокращается до нуля (диамагнитный комплекс) или до одного. Комплексы такого типа называются **низкоспиновыми комплексами**.

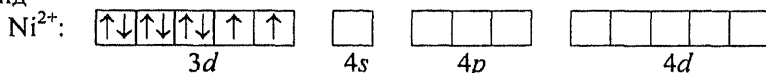
Например, низкоспиновым является комплекс железа(II) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Если в образовании координационных связей в комплексах участвуют гибридные орбитали sp^3d^2 или d^2sp^3 , то комплексные ионы имеют октаэдрическую геометрическую форму.

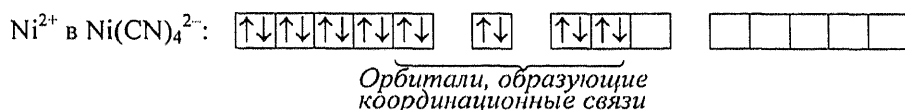
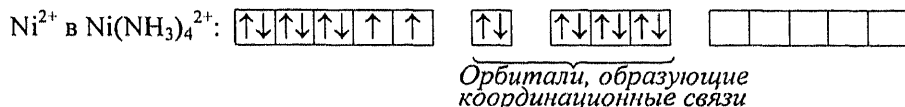
Во многих комплексах реализуется координационное число четыре. Ему соответствуют две геометрические формы комплексных ионов – тетраэдрическая и плоскочетырёхугольная. Часто выполняется правило: гибридные орбита-

ли sp^3 образуют тетраэдрические комплексы, а гибридизированные орбитали dsp^2 – плоскочетырехугольные.

Для подтверждения сказанного рассмотрим комплексы на основе ионов Ni^{2+} . Ион Ni^{2+} имеет электронную конфигурацию $[Ar]3d^8$. Орбитальная диаграмма для этого иона имеют вид



Примерами могут служить два комплекса никеля(II): $Ni(NH_3)_4^{2+}$ (парамагнитный) и $Ni(CN)_4^{2-}$ (диамагнитный). Орбитальные диаграммы для них имеют следующий вид:



В соответствии с sp^3 -гибридизацией первый комплекс имеет тетраэдрическую геометрическую форму, он парамагнитный.

Второй комплекс образуется за счет гибридизированных орбиталей dsp^2 , его геометрическая форма плоскочетырехугольная, он диамагнитный.

Пример 1.7. Известно, что комплекс $Co(NH_3)_6^{3+}$ диамагнитный, а комплекс CoF_6^{3-} парамагнитный. Объясним различие их магнитных свойств с помощью метода валентных связей.

Решение. Электронная конфигурация иона Co^{3+} $[Ar]3d^6$. В диамагнитном комплексе электроны должны быть спарены, и, следовательно, две $3d$ -орбитали будут свободны от электронов. Электронные пары лигандов $:NH_3$ заполняют d^2sp^3 -орбитали иона Co^{3+} . Подобная орбитальная диаграмма показана ранее для Fe^{2+} в $Fe(CN)_6^{2-}$.

В парамагнитном комплексе CoF_6^{3-} ион Co^{3+} сохраняет такое же распределение электронов, как в свободном состоянии, т.е. одна $3d$ -орбиталь занята парой электронов и четыре $3d$ -орбитали – непарными электронами. Координационные связи образуются за счет гибридизированных орбиталей sp^3d^2 . Электронные пары поставляют лиганды $:F^-$. Орбитальная диаграмма подобна Fe^{2+} в $Fe(H_2O)_6^{2+}$. Наличие на орбиталях комплексообразователя четырех непарных электронов сообщает комплексу парамагнитные свойства.

Оба вида комплексов, образованных на основе гибридизированных орбиталей d^2sp^3 и sp^3d^2 , обладают октаэдрической геометрической формой.

Таким образом, метод валентных связей объясняет природу координационных связей между комплексообразователями и лигандами и позволяет в той или иной степени прогнозировать геометрическую форму комплексных ионов и их магнитные свойства. Но ряд других свойств комплексов метод валентных связей объяснить не может. Прежде всего, это относится к их спектроскопическим свойствам. Многие комплексы переходных металлов окрашены, что имеет важное значение, например для аналитической химии (колориметрия, спектрофотометрия), технологии пигментных материалов. Объяснить спектроскопические свойства комплексов удалось с помощью теории кристаллического поля.

Теория кристаллического поля. Рассматривает взаимодействие комплексообразователей и лигандов с чисто электростатических позиций.

Например, в комплексе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ катион Fe^{2+} притягивает анионы CN^- , т.е. происходит ион-ионное взаимодействие. Если лиганд не имеет заряда, то притяжение осуществляется за счет ион-дипольного взаимодействия. Так, в комплексе $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ лигандами являются полярные молекулы H_2O , несущие заряд δ^- на атоме О и δ^+ на атомах Н. Ион Fe^{2+} притягивает молекулы H_2O , окружая себя непосредственно атомами О. Аналогичный характер взаимодействия проявляется в ионе $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Полярная молекула NH_3 (геометрическая форма треугольной пирамиды) имеет заряд δ^- на атоме N.

Даже в такой простой форме теория кристаллического поля оказалась эффективной при объяснении спектроскопических и магнитных свойств комплексов. Но взаимодействие между комплексообразователем и лигандами может включать в себя значительную долю ковалентного взаимодействия. Поэтому нередко приходится прибегать к *теории поля лигандов*, которая развивает теорию кристаллического поля, усиливая ее некоторыми положениями метода молекулярных орбиталей.

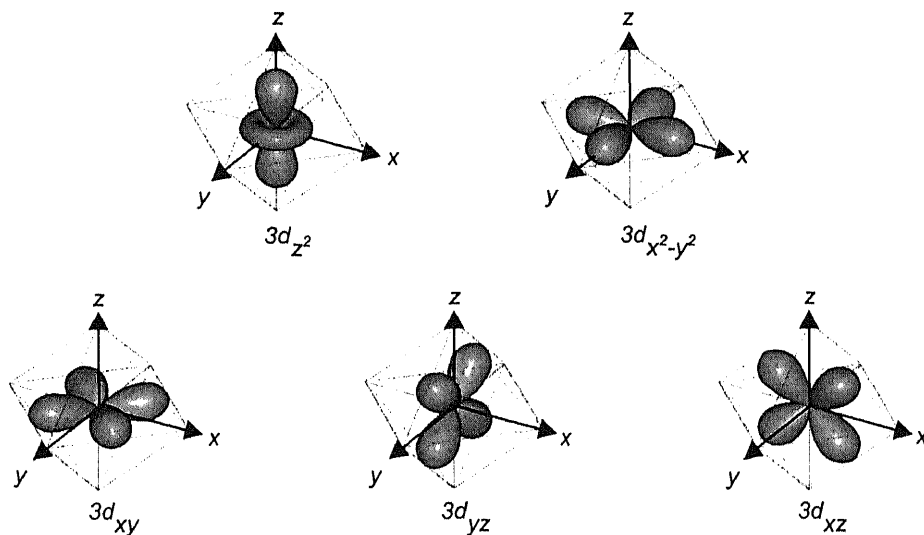


Рис. 1.2. Ориентация $3d$ -орбиталей иона комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов

Применим теорию кристаллического поля к октаэдрическим комплексам.

На рис. 1.2 схематически показаны d -орбитали иона комплексообразователя. Для наглядности они вписаны в октаэдр. Только две из них, а именно d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, ориентированы вдоль осей z , x и y , которые проходят через углы октаэдра. Орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} направлены между осями.

Если ион переходного металла находится в свободном состоянии, то его пять d -орбиталей равноценны по энергии, или, как говорят, *вырождены*. Лиганды, несущие отрицательный заряд, притягиваются к иону комплексообразователя. Но одновременно электроны комплексообразователя отталкиваются полем лигандов. Если поле лигандов

было сферическим, то энергия d -орбиталей в комплексе возросла бы по сравнению с энергией свободного иона, а орбитали при этом остались бы вырожденными.

В действительности поведение лигандов больше соответствует представлению о них как о точечных заряженных частицах и их влияние на d -орбитали комплексообразователя оказывается избирательным. Лиганды занимают позиции в углах октаэдра и сближаются с комплексообразователем вдоль осей z , x и y , включая их отрицательные направления. На пути лигандов встречаются орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, (см. рис. 1.2). Эти орбитали принято обозначать символом e_g . Под действием лигандов энергия двух орбиталей e_g повышается. Орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , расположенные между осями z , x и y , непосредственно с лигандами не встречаются. Эти три d -орбитали обозначают символом t_{2g} . В поле лигандов их энергия тоже повышается, но в меньшей мере, чем орбиталей e_g . Таким образом, в октаэдрическом поле вырождение d -орбиталей снимается и они расщепляются на две группы: e_g и t_{2g} , что показано на рис. 1.3, а.

Различие энергии между уровнями e_g и t_{2g} , или **энергии расщепления**, обозначается символом Δ_o . Индекс внизу справа указывает на октаэдрическое поле. Если за средний энергетический уровень принять среднюю энергию иона металла в сферическом поле, то относительно такого уровня энергия орбиталей e_g составит $+0,6 \Delta_o$, а энергия орбиталей t_{2g} будет равна $-0,4 \Delta_o$ (см. рис. 1.3, б).

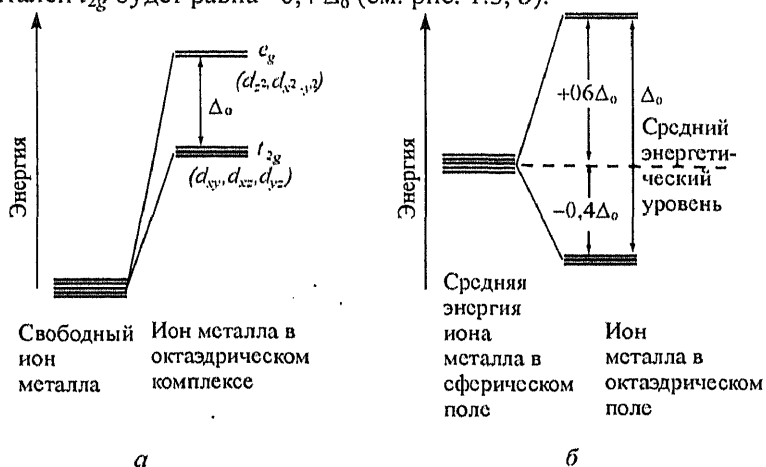
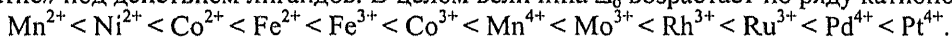


Рис. 1.3. Расщепление d -орбиталей (а) и диаграмма относительных энергий d -орбиталей (б) в октаэдрическом кристаллическом поле

Величина энергии расщепления d -орбиталей Δ_o зависит от природы металла-комплексообразователя, величины заряда на его ионе и природы лигандов. Энергия расщепления возрастает с увеличением заряда иона металла. Она увеличивается также при переходе от первого ко второму, третьему ряду переходных металлов. Орбитали $4d$ и $5d$ более вытянуты в пространстве по сравнению с орбиталями $3d$, что усиливает их «сжатие» под действием лигандов. В целом величина Δ_o возрастает по ряду катионов:



Влияние лигандов на величину Δ_o имеет сложный характер. На основе качественной оценки их подразделяют на лиганды слабого и сильного октаэдрического поля. Количественно энергия расщепления Δ_o находится в области $7000 - 30000 \text{ см}^{-1}$

(1 $\kappa\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1} = 83,6 \text{ см}^{-1}$). Переход от лигандов слабого к лигандам сильного поля происходит постепенно по мере роста величины Δ_0 . Если лиганды расположить в последовательности усиления их поля, то получится *спектрохимический ряд лигандов*.

Лиганды слабого поля

$\Gamma^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$.

Лиганды сильного поля

Этот ряд лигандов получен экспериментально и не вполне объясним с позиций электростатического притяжения. Дополнительно накладываются ковалентные взаимодействия, нередко специфичные, что отражается на положении лигандов в спектрохимическом ряду.

При образовании комплекса одновременно проявляются свойства как комплексообразователя, так и лигандов. Например, NH_3 выступает как лиганд слабого поля по отношению к иону Co^{2+} , но становится лигандом сильного поля при координации с ионом Co^{3+} .

Применение теории кристаллического поля для оценки *магнитных свойств* комплексов основывается на анализе заселенности орбиталей e_g и t_{2g} электронами и определении того, являются ли они парными или непарными.

При заполнении электронами d -орбиталей они поступают в первую очередь на t_{2g} -орбитали, как более низкие по энергии. Поскольку три орбитали этого уровня вырождены, заполнение их электронами подчиняется правилу Гунда. Каждый электрон, заполняя t_{2g} -орбитали, приводит к выигрышу энергии на величину $-0,4\Delta_0$ по сравнению со средним уровнем. После заполнения t_{2g} -орбиталей тремя электронами (электронная конфигурация t_{2g}^3) возникает вопрос о позиции четвертого электрона: он может оказаться на e_g -орбиталях ($t_{2g}^3 e_g^1$) или продолжить заполнение t_{2g} -орбиталей (t_{2g}^4). В первом случае необходимо затратить энергию, равную $+0,6\Delta_0$, а во втором – энергию, равную P , т.е. энергию спаривания электронов (энергия, необходимая для формирования пары электронов на одной и той же орбитали). Результат определяется балансом энергий.

При качественной оценке возможности образования электроном пары на t_{2g} -орбиталях или сохранения им индивидуального состояния за счет заполнения e_g -орбиталей обычно ограничиваются сопоставлением величин P и Δ_0 . Если $P > \Delta_0$, то электрону выгоднее заполнить более высокую по энергии e_g -орбиталь и остаться в непарном состоянии. При обратном соотношении, т.е. при $P < \Delta_0$, электрон образует пару на орбитали t_{2g} . При уменьшении числа непарных электронов магнетизм комплекса понижается.

Величина P относительно слабо зависит от природы ионов металлов. Поэтому при качественной оценке магнетизма комплексов ограничимся величиной Δ_0 . В условиях слабого поля лигандов энергия расщепления Δ_0 остается низкой по величине, а поэтому четвертому и пятому электронам энергетически выгоднее заполнить e_g -орбитали (конфигурации $t_{2g}^3 e_g^1$ и $t_{2g}^3 e_g^2$) (рис. 1.4, а). Образуются *высокоспиновые комплексы*. Они парамагнитны.

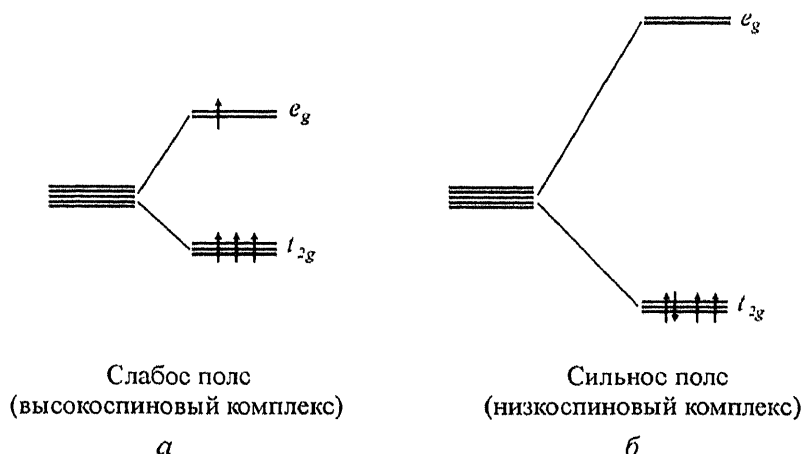


Рис.1.4. Электронные конфигурации $t_{2g}^3 e_g^1$ в условиях слабого поля (а) и t_{2g}^6 в условиях сильного поля (б)

Под действием сильного поля лигандов энергия расщепления Δ_0 становится слишком высокой и энергетически более выгодными оказываются электронные конфигурации t_{2g}^4, t_{2g}^5 и t_{2g}^6 . Образуются низкоспиновые комплексы. Последующее заполнение электронами e_g -орбиталей приводит в конечном итоге к конфигурации $t_{2g}^6 e_g^4$, т.е. к диамагнитным комплексам. Для них энергия стабилизации полем лигандов становится равной нулю, т.к.

$$(-0,4 \cdot 6) \Delta_0 + (0,6 \cdot 4) \Delta_0 = 0. \quad (1.8)$$

Таким образом, теория кристаллического поля позволяет весьма успешно предсказывать магнитные свойства комплексов. Даже при одном и том же числе электронов, участвующих в образовании координационных связей, магнитные свойства комплексов могут изменяться в зависимости от силы поля лигандов. Возможны и такие промежуточные варианты, когда энергия расщепления и энергия спаривания электронов соизмеримы друг с другом. Комплексы, отвечающие этому условию, могут быть низкоспиновыми при пониженных температурах и высокоспиновыми после нагревания.

Пример 1.8. Определим наиболее вероятные электронные конфигурации в комплексах FeF_6^{3-} и $Rh(CN)_6^{3-}$, сделаем заключение об их магнетизме и дадим оценку энергии стабилизации кристаллическим полем.

Решение. Ионы Fe^{3+} и Rh^{3+} обладают высокой склонностью к комплексообразованию, что подтверждается их положением в ряду катионов, отражающем последовательность изменения величины Δ_0 . Что же касается анионов F^- и CN^- , то их положение в спектрохимическом ряду далеко не равнозначно: F^- расположен в левой части ряда, что соответствует лигандам слабого поля, а CN^- – лиганд сильного поля. Следовательно, можно ожидать, что FeF_6^{3-} относится к высокоспиновым комплексам, а $Rh(CN)_6^{3-}$ – к низкоспиновым.

Электронные конфигурации катионов в свободном состоянии для Fe^{3+} $[Ar]d^5$, для Rh^{3+} $[Kr]d^6$. В октаэдрическом поле электронная конфигурация становится следующей: $t_{2g}^3 e_g^2$ для Fe^{3+} в FeF_6^{3-} и t_{2g}^6 для Rh^{3+} в $Rh(CN)_6^{3-}$. Следовательно, комплекс FeF_6^{3-} является парамагнитным, а комплекс $Rh(CN)_6^{3-}$ – диамагнитным.

Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) комплекса FeF_6^{3-} равна

$$(-0,4 \cdot 3) \Delta_0 + (0,6 \cdot 2) \Delta_0 = 0.$$

При оценке ЭСКП для комплекса $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ прием во внимание затраты энергии на образование пар электронов:

$$(-0,4 \cdot 6) \Delta_0 + 2P.$$

Исходя из последнего выражения, можно полагать, что комплекс $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ испытывает сильную стабилизацию в октаэдрическом поле, которая дополняет электростатическое взаимодействие между комплексообразователем и лигандом. Поскольку ЭСКП для комплекса FeF_6^{3-} равна нулю, он не испытывает дополнительной стабилизации за счет октаэдрического поля.

Пояснение: комплекс $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ является низкоспиновым и содержит три пары электронов. Если бы он перешел в высокоспиновое состояние, то сохранил бы одну пару электронов. Разность составляет две пары электронов, и в последней формуле указана величина $2P$.

Спектроскопические свойства комплексов. Применим теорию кристаллического поля для интерпретации спектроскопических свойств комплексов.

Рассмотрим наиболее простой пример – комплекс $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Электронная конфигурация иона Ti^{3+} $[\text{Ar}]3d^1$ и спектр комплекса определяются поведением его единственного электрона. В исходном состоянии электрон занимает одну из трех вырожденных t_{2g} -орбиталей (рис. 1.5, а), что соответствует электронной конфигурации $t_{2g}^1 e_g^0$.

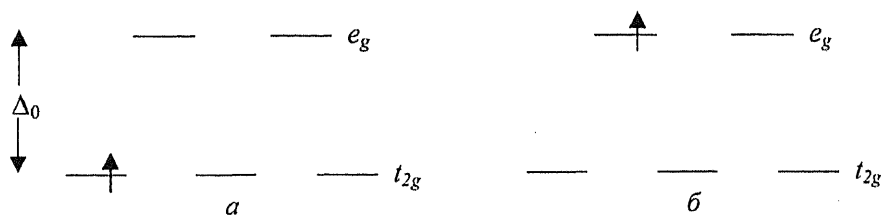
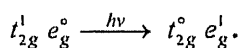


Рис.1.5. Электронные конфигурации в комплексе: $t_{2g}^1 e_g^0$ (а) и $t_{2g}^0 e_g^1$ (б)

Электрон может преодолеть энергию расщепления Δ_0 и перейти на одну из e_g -орбиталей, если он поглотит квант света $h\nu$ достаточной энергии (рис.1.5, б).



Такой электронный переход в комплексе $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ происходит в области видимого спектра. В целом видимый свет охватывает излучения с длинами волн от 400 до 750 нм. Ион гексаакватитана (III) поглощает свет в области спектра от 450 до 560 нм (максимум поглощения около 500 нм), что соответствует сине-зеленому цвету. Основная часть света видимого спектра проходит через раствор, содержащий ионы $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, и воспринимается глазом человека как красно-пурпурный цвет (почти фиолетовый цвет). Приближенная оценка корреляции между цветами поглощенно-го и наблюдаемого света дана в табл. 1.3.

Т а б л и ц а 1.3. Приближенная оценка корреляции между цветами поглощенного и наблюдаемого света

Поглощаемый свет			Наблюдаемый свет, цвет
Длина волны, нм	Волновое число, см ⁻¹	Цвет	
410	24400	Фиолетовый	Зелено-желтый
430	23300	Фиолетово-синий	Желтый
480	20800	Синий	Оранжевый
500	20000	Сине-зеленый	Красный
530	18900	Зеленый	Пурпурный
560	17900	Зелено-желтый	Фиолетовый
580	17200	Желтый	Фиолетово-синий
610	16400	Оранжевый	Синий
680	14700	Красный	Сине-зеленый
720	13900	Пурпурно-красный	Зеленый

Энергия, соответствующая электронному переходу между уровнями $t_{2g}^1 e_g^0$ и $t_{2g}^0 e_g^1$, равна энергии расщепления Δ_o . Поскольку выполняется равенство

$$\Delta_o = h\nu, \quad (1.9)$$

то с учетом соотношения $\nu = c/\lambda$ можно записать

$$\Delta_o = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta_o}, \quad (1.10)$$

где h – постоянная Планка; ν – частота излучения, $см^{-1}$, λ – длина волны излучения, $нм$.

Если определена длина волны света λ , то можно вычислить его частоту. Так, если ион $Ti(H_2O)_6^{3+}$ поглощает свет в области спектра от 470 до 560 $нм$, то указанным значениям λ_1 и λ_2 соответствуют частоты света ν_1 и ν_2 .

$$\nu_1 = \frac{c}{\lambda_1} = \frac{2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{470 \text{ нм}} \cdot \frac{1 \text{ нм}}{10^{-9} \text{ м}} = 6,38 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}.$$

Аналогичный расчет дает значение $\nu_2 = 5,35 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Частоты имеют очень большие значения и вместо них более удобно использовать волновые числа $\tilde{\nu}$, которые представляют собой величины, обратные длине волны, т.е. $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. Для рассматриваемого примера область поглощаемого света характеризуется волновыми числами от 21300 до 17900 $см^{-1}$.

В табл. 1.3 значения волновых чисел поглощаемого света приведены наряду с соответствующими им значениями длин волн.

Зная значение $\tilde{\nu}$, можно вычислить также соответствующее значение энергии ($1 \text{ кДж/моль} = 83,7 \text{ см}^{-1}$). Если для комплекса $Ti(H_2O)_6^{3+}$ исходить из среднего значения $\tilde{\nu}_{ср}$ поглощаемого света, т.е. $\tilde{\nu} = 19600 \text{ см}^{-1}$, то энергия перехода электронов между уровнями $t_{2g}^1 e_g^0$ и $t_{2g}^0 e_g^1$, т.е. Δ_o , составит величину

$$\Delta_o = 19600 \text{ см}^{-1} / 83,7 \text{ см}^{-1} \cdot 1 \text{ кДж/моль} = 234 \text{ кДж/моль}.$$

Энергию такого же порядка имеют одинарные химические связи.

Пример 1.9. Экспериментально установлено, что раствор, содержащий комплексные ионы $\text{Ti}(\text{CN})_6^{3-}$, поглощает свет в видимой области спектра и максимуму поглощения соответствует $\lambda = 450 \text{ нм}$. Вычислим значения $\tilde{\nu}$ и Δ_o .

Решение. Вычислим значение $\tilde{\nu}$.

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = 1/450 \text{ нм} \cdot \frac{1 \text{ нм}}{10^{-7} \text{ см}} = 222 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}.$$

Отсюда

$$\Delta_o = 222 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1} / 83,7 \text{ см}^{-1} \cdot 1 \text{ кДж/моль} = 265 \text{ кДж/моль}.$$

Энергия расщепления в комплексе $\text{Ti}(\text{CN})_6^{3-}$ возрастает по сравнению с энергией комплекса $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Комментарий: учитывая значение $\tilde{\nu}$ поглощаемого света можно ожидать, что цвет раствора комплекса $\text{Ti}(\text{CN})_6^{3-}$ будет желто-оранжевый (см. табл. 1.3).

При интерпретации спектральных характеристик комплексов, образованных ионами металлов с электронной конфигурацией d^n при $n > 1$, следует учитывать электрон-электронные взаимодействия, которые усложняют расчеты энергии расщепления.

Эффект Яна–Теллера. При определенных электронных конфигурациях ионов комплексообразователей происходит тетрагональное искажение октаэдрических комплексов, или, как говорят, проявляется эффект Яна–Теллера.

Как мы знаем, в октаэдрических комплексах d -орбитали испытывают отталкивание со стороны лигандов, причем в большей мере орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ и в меньшей мере орбитали d_{zx} , d_{zy} и d_{xy} , что приводит к снятию вырождения и разделению их на два уровня: t_{2g} и e_g (см. рис. 1.3). В пределах этих уровней орбитали остаются вырожденными: три орбитали на t_{2g} -уровне и две – на e_g -уровне. В случае проявления эффекта Яна–Теллера возможно дальнейшее снятие вырождения и расщепление уровней e_g или t_{2g} . Но это происходит только в том случае, когда уровни несимметрично заполнены электронами, и проявляется прежде всего при заполнении e_g -уровня одним или тремя электронами.

Несимметричное заполнение электронами e_g -уровня встречается для электронных конфигураций d^4 , d^7 и d^9 и наблюдается при определенных типах поля лигандов:

d^4	или	$t_{2g}^3 e_g^1$	(в слабом поле лигандов, высокоспиновые комплексы), п р и м е р ы: Cr(II), Mn(III);
d^7	или	$t_{2g}^6 e_g^1$	(в сильном поле лигандов, низкоспиновые комплексы), п р и м е р ы: Co(II), Ni(II);
d^9	или	$t_{2g}^6 e_g^3$	(в сильном или слабом поле лигандов), например: Cu(II).

Во всех этих случаях орбитали e_g -уровня ассиметрично заполнены электронами.

Если на уровне e_g в комплексе присутствует один электрон, то с большей вероятностью он попадет на d_{z^2} -орбиталь (на лиганды направлены только две ветви орбитали, что ослабляет взаимодействие), и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь останется свободной от электронов. В результате сил отталкивания лиганды, расположенные вдоль оси z , окажутся на большем расстоянии от центра комплекса, чем лиганды, направленные на ветви $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, свободной от электронов. Октаэдр испытывает тетрагональное искажение, т.е. вытягивается вдоль одной из осей, в данном случае – вдоль оси z .

Примерно такой же эффект достигается при электронной конфигурации $t_{2g}^6 e_g^3$. Экспериментально показано, что во многих твердых соединениях Cu(II) реализуется именно этот вариант и проявляется эффект Яна–Теллера, за счет которого октаэдры удлиняются вдоль оси z . Однако девятый (непарный) электрон может занимать в комплексах $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, а не d_{z^2} -орбиталь, и, следовательно, возможно удлинение связей вдоль осей x и y , что эквивалентно сжатию октаэдра вдоль оси z .

Несимметричное заполнение орбиталей t_{2g} -уровня также может быть причиной его расщепления в октаэдрическом поле. Но поскольку орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} направлены между позициями лигандов и испытывают относительно слабое взаимодействие с ними, расщепление уровня t_{2g} происходит обычно в меньшей степени, чем уровня e_g , и искажение октаэдра остается несущественным.

Не во всех комплексах проявляется эффект Яна–Теллера. Если формируется симметричная электронная конфигурация, то регулярная октаэдрическая структура оказывается стабильной. Сказанное справедливо для следующих конфигураций:

d^0 или $t_{2g}^0 e_g^0$ (в слабом или сильном поле),

d^3 или $t_{2g}^3 e_g^0$ (в слабом или сильном поле),

d^5 или $t_{2g}^3 e_g^2$ (в слабом поле),

d^6 или $t_{2g}^6 e_g^0$ (в сильном поле),

d^8 или $t_{2g}^6 e_g^2$ (в слабом поле),

d^{10} или $t_{2g}^6 e_g^4$ (в слабом или сильном поле).

Дополнительно заметим, что в случае электронной конфигурации d^8 в очень сильном поле происходит расщепление e_g -уровня и реализуется конфигурация $d^2 z^2 d^6 x^2-y^2$, что приводит к тетрагональному искажению октаэдра.

Пример 1.10. Рассмотрим комплексы: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, FeF_6^{3-} и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Дадим оценку возможности проявления в них эффекта Яна–Теллера.

Решение. Обсуждение комплексов проведем в порядке их перечисления.

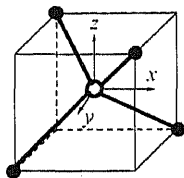
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: анионы CN^- являются лигандами сильного поля. Комплекс должен быть низкоспиновым. Электронная конфигурация свободного иона $\text{Fe}^{2+} [\text{Ar}]3d^6$, а в октаэдрическом поле – $t_{2g}^6 e_g^0$.

Симметричное заполнение электронами t_{2g} -уровня исключает проявление эффекта Яна–Теллера. Комплекс имеет регулярное октаэдрическое строение.

FeF_6^{3-} : анионы F^- – лиганды слабого поля, и комплекс может быть высокоспиновым. Электронная конфигурация свободного иона $\text{Fe}^{3+} [\text{Ar}]3d^5$, а также в октаэдрическом поле – $t_{2g}^3 e_g^2$. При симметричном заполнении электронами уровней t_{2g} и e_g эффект Яна–Теллера не проявляется. Комплекс имеет регулярное октаэдрическое строение.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$: NH_3 часто выступает как лиганд сильного поля. Однако ион Cu^{2+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}]3d^9$, которая в октаэдрическом поле остается одинаковой ($t_{2g}^6 e_g^3$) независимо от силы поля лигандов. Заполнение электронами e_g -уровня является несимметричным, что создает условия для проявления эффекта Яна–Теллера. Предполагая, что пара электронов сосредотачивается на d_{z^2} -орбитали, можно заключить, что тетрагональное искажение структуры комплекса выразится в удлинении октаэдра вдоль оси z .

Применим теорию кристаллического поля к комплексам с координационным числом 4, т.е. к *тетраэдрическим* и *плоскоквадратным* комплексам.



- - ион комплексообразователя
- - лиганды

Рис.1.6. Относительное положение лигандов в тетраэдре и осей x , y и z

Представим тетраэдр, вписанный в куб. Если ион комплексообразователя расположен в центре куба, а лиганды – в четырех углах куба, как показано на рис. 1.6, то ни один из лигандов не окажется на осях x , y и z , вдоль которых располагаются орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} . Поэтому взаимодействие лигандов с этими орбиталями проявляется слабо. Несколько более сильное влияние лигандов испытывают орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , хотя и они не оказываются точно на пути лигандов. Поэтому расщепление среднего энергетического уровня в тетраэдрическом поле происходит иным образом, чем в октаэдрическом поле; t_{2g} -уровень выше по энергии, а e_g -уровень ниже по энергии (рис. 1.7). Энергия расщепления в тетраэдрическом поле Δ_t значительно меньше, чем энергия расщепления в октаэдрическом поле Δ_o . Уменьшение величины Δ_t связано также с меньшим числом лигандов в тетраэдре. И несмотря на то, что лиганды сильного и слабого поля приводят к разной величине энергии расщепления в тетраэдрическом поле, величины Δ_t остаются низкими, что способствует

образованию *высокоспиновых комплексов*. К тому же слабое поле наиболее предпочтительно для тетраэдрических комплексов.

Для тетраэдрических комплексов характерны определенные электронные конфигурации, такие как d^0 , d^2 , d^5 , d^7 и d^{10} , хотя для некоторых из них (d^0 , d^5 , d^{10}) энергия стабилизации комплексов кристаллическим полем равна нулю как в тетраэдрических, так и октаэдрических структурах. Имеет значение и размер лиганда. Более крупные лиганды способствуют образованию тетраэдрических комплексов. Многие переходные металлы образуют тетраэдрические структуры с ионами Cl^- , Br^- , I^-

Плоскоквадратные комплексы чаще других образуют ионы металлов с электронной конфигурацией d^8 , а из них – преимущественно металлы второго и третьего переходных рядов (Rh^+ , Pd^{2+} , Ir^+ , Pt^{2+} , Au^{3+}). Исключением являются ионы Ni^{2+} , т.е. металла первого переходного ряда.

Плоскоквадратный комплекс можно представить как октаэдр, сильно вытянутый вдоль оси z . Для этого должно быть сильное расщепление уровня e_g (и одновременно уровня t_{2g}). Лучшую способность к расщеплению уровней проявляют ионы более тяжелых переходных металлов. Для ионов Ni^{2+} такой же результат достигается только в сильном поле, например в комплексе $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. Однако в слабом поле, например в комплексе NiBr_4^{2-} , ионы Ni^{2+} формируют тетраэдрическую структуру.

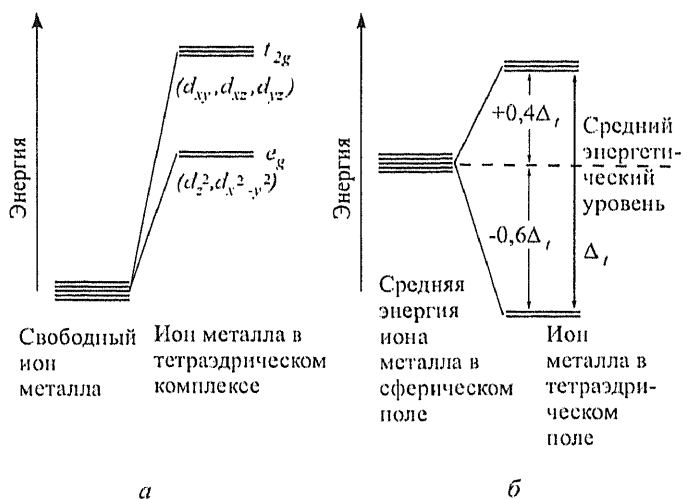


Рис. 1.7. Расщепление d -орбиталей (а) и диаграмма относительных энергий d -орбиталей (б) в тетраэдрическом поле

За счет сильного тетрагонального искажения октаэдра те лиганды, которые расположены вдоль оси z , оказываются удаленными от иона комплексообразователя, в то время как лиганды, ориентированные вдоль осей x и y , наоборот, сближаются с ним. В конечном итоге прочные связи с ионом комплексообразователя образуют только четыре лиганда, расположенные в экваториальной плоскости октаэдра и формирующие вокруг центрального иона плоский квадрат.

Для некоторых других электронных конфигураций, кроме d^8 , также встречаются плоскоквadratные комплексы, например конфигурация d^4 в слабом поле лигандов. Комплекс становится высокоспиновым, и на d_{z^2} -орбиталь попадает один электрон, что способствует расщеплению e_g -уровня и тетрагональному искажению октаэдра.

Пример 1.11. Подтвердим, что комплекс $\text{Ni}(\text{CN})_6^{2-}$ имеет плоскоквadratную структуру.

Решение. Электронная конфигурация иона $\text{Ni}^{2+}[\text{Ar}]d^8$. Анионы CN^- относятся к лигандам сильного поля. Под действием сильного поля на уровне e_g формируется электронная конфигурация $d^2_{z^2} d^6_{x^2-y^2}$, происходит расщепление уровня, при котором энергия d_{z^2} -орбитали понижается (лиганды оказываются дальше от иона комплексообразователя), а энергия $d_{x^2-y^2}$ -орбитали повышается. Кстати, происходит также расщепление уровня t_{2g} (орбиталь d_{xy} выше по энергии, чем орбитали d_{xz} и d_{yz}). За счет сильного тетрагонального искажения октаэдра ионы Ni^{2+} сохраняют прочные связи только с четырьмя лигандами CN^- , образующими вокруг иона комплексообразователя конфигурацию плоского квадрата.

Многие примеры показывают, что, несмотря на упрощенный характер представлений об электростатическом взаимодействии между ионами комплексообразователей и лигандами, теория кристаллического поля позволяет делать правильные выводы о магнитных и спектральных свойствах, а также о строении комплексных соединений. Однако, в ряде комплексов между центральными ионами и лигандами проявляется ковалентная связь. Ковалентный вклад во взаимодействие пытаются дополнительно учитывать, вводя поправки в расчеты. Но в некоторых комплексах ковалентное взаимодействие превалирует. Это происходит, например, в карбонилах ($\text{Ni}^0(\text{CO})_4$ и др.). Электро-

статическое взаимодействие в явной форме в них вообще отсутствует. К объяснению природы химической связи в комплексах такого типа необходимы иные подходы.

Метод молекулярных орбиталей. Позволяет вполне реалистично описать природу химической связи между комплексообразователем и лигандами на основе представлений об образовании молекулярных орбиталей (МО) за счет перекрывания атомных орбиталей (АО).

Возможность и результат перекрывания атомных орбиталей определяется тем, насколько они соответствуют друг другу *по симметрии* или форме, *ориентации относительно оси связи* и *по энергии*. Различают σ - и π -связи. Образование того или иного типа связи зависит от симметрии атомных орбиталей. σ -связи образуются за счет перекрывания АО вдоль оси связи, а для образования π -связи требуется перекрывание АО, ориентированных перпендикулярно оси связи. Знак их волновой функции изменяется при вращении относительно оси связи. Но даже при соответствии по типу симметрии орбитали могут не смешиваться, если они существенно различаются по энергии.

Число МО равно числу АО, из которых они образовались. Одновременно возникают связывающие и разрыхляющие МО. Если энергия МО понижается по сравнению с энергией АО, то орбиталь в молекуле становится связывающей, а если повышается – она будет разрыхляющей. Энергия некоторых МО может сохраниться на том же уровне, как у исходных АО. Такие МО рассматриваются как несвязывающие.

При переходе к полиатомным молекулам рассмотрение химической связи в них на основе метода молекулярных орбиталей существенно усложняется. В группе атомов формируются комбинации АО. Аналогичная проблема возникает и при рассмотрении комплексов. В группе лигандов, например L_6 , образуются комбинации орбиталей, имеющих σ - и π -симметрию. Происходит их взаимодействие с орбиталями соответствующей симметрии комплексообразователя.

Рассмотрим образование σ -связей. Число химических связей, которые возникают между одним атомом или ионом комплексообразователя и лигандами, выражается координационным числом N . Во многих случаях удастся связать с этой величиной число и тип МО в комплексе. Со стороны комплексообразователя в формировании МО могут участвовать АО: s (одна), p (три) и d (пять), их максимальное число равно девяти. Если в образовании МО участвуют N атомных орбиталей со стороны лигандов и N атомных орбиталей со стороны атома или иона комплексообразователя, то образуется N связующих МО и N разрыхляющих МО. Отсюда число несвязывающих МО составит $9-N$, т.е. в это число войдут неиспользованные в связях орбитали центрального атома. Так, для октаэдрических комплексов число несвязывающих орбиталей равно трем. В это число попадают t_{2g} -орбитали, не образующие σ -связи.

Применим метод молекулярных орбиталей для рассмотрения химической связи в октаэдрических комплексах, состав которых выражается общей формулой ML_6^n . Базовая диаграмма МО для октаэдрических комплексов металлов третьего переходного ряда показана на рис. 1.8. Не вдаваясь в подробный анализ диаграммы, отметим ее основные особенности и связь с теорией кристаллического поля.

В образовании связывающих и разрыхляющих МО со стороны центрального атома участвуют орбитали $3d_{z^2}$, $3x^2-y^2$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ и $4p_z$ и со стороны лигандов – шесть орбиталей σ -типа. Орбитали $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ в образовании σ -связей не участвуют и в комплексе составляют группу несвязывающих МО. В теории кристалличе-

ского поля их принято обозначать символом t_{2g} . На них обычно остаются электроны центрального атома. С другой стороны, свободные пары электронов лигандов, по одной от каждого монодентатного лиганда, заполняют связующие МО, начиная с самых низких по энергии. Другая группа МО, соответствующая уровню e_g , образована преимущественно орбиталями атома комплексообразователя: d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. Вклад в них орбиталей лигандов, имеющих обычно значительно меньшую энергию, относительно небольшой. Но за счет перекрывания орбиталей металла и лигандов в комплексе происходит одновременное формирование группы e_g связывающих и группы e_g^* разрыхляющих МО. Различие энергии орбиталей e_g^* - и t_{2g} -уровней равноценно энергии расщепления Δ_o .

Сила поля лигандов оказывает влияние на величину Δ_o . Так, в комплексе CoF_6^{3-} величина энергии расщепления Δ_o низкая (13000 см^{-1}), что объясняет его высокоспиновый характер (см. рис. 1.8, б). Фтор является очень электроотрицательным элементом, энергия орбиталей валентного уровня ионов F^- ($2p$ -орбиталь) оказывается весьма низкой, и их энергетический вклад в образование МО, соответствующих уровню e_g^* , остается несущественным. Анионы других электроотрицательных элементов, по аналогии с ионами F^- , можно отнести к лигандам слабого поля.

Иного распределения электронов между орбиталями уровней t_{2g} и e_g^* можно ожидать для комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, в котором NH_3 выступает в качестве лиганда сильного поля. Свободная пара электронов молекулы $:\text{NH}_3$ ближе по энергии к d -орбиталям атома переходного металла и вносит более существенный вклад в образование МО. Итогом является повышение энергии разрыхляющих МО e_g^* (как и понижение энергии e_g), что приводит к увеличению различия энергии между уровнями e_g^* и t_{2g} , т.е. к росту энергии расщепления Δ_o (23000 см^{-1}). Комплекс становится низкоспиновым (см. рис. 1.8, в), т.к. энергия спаривания электронов (19000 см^{-1}) меньше энергии расщепления.

Эти выводы по существу совпадают с теми, которые ранее были получены на основе теории кристаллического поля. Более существенные успехи при объяснении химической связи в комплексах с помощью метода молекулярных орбиталей достигнуты в отношении π -связей. Неодинаковый вклад в образование МО вносят π -донорные и π -акцепторные лиганды. Они могут существенно различаться по силе поля.

π -донорные лиганды, составляющие группу L_6 , содержат три π -орбитали, заполненные электронами, и три π -орбитали, свободные от электронов. Последние очень высоки по энергии и не образуют связи в комплексе. Орбитали первой группы, заполненные электронами, способны участвовать в образовании π -связей с t_{2g} -орбиталями атомов металла, частично заполненными электронами, т.к. они соответствуют друг другу по симметрии и близки по энергии.

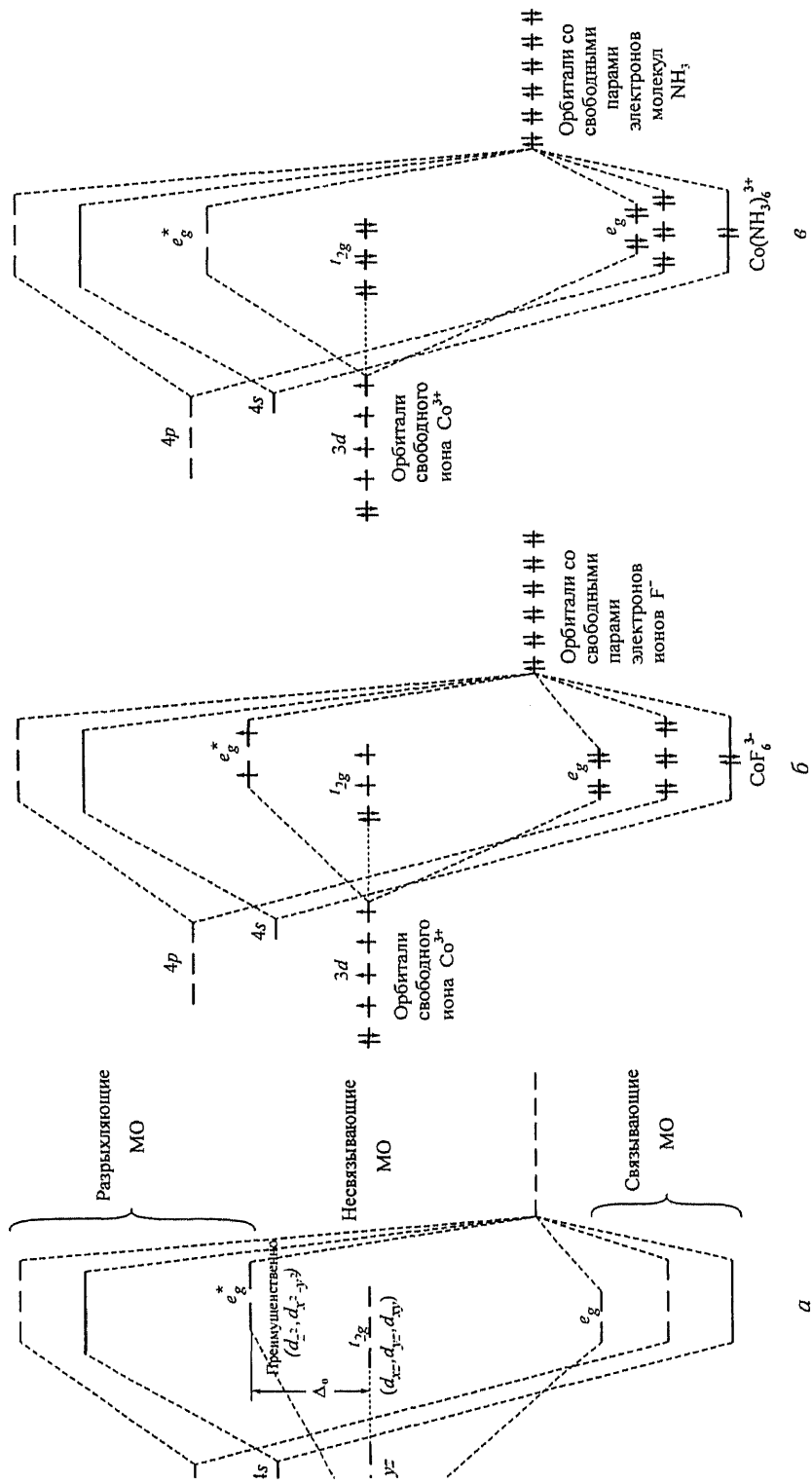


Рис.1.8. Диаграммы молекулярных орбиталей для октаэдрических комплексов: а – базовая; б – для CoF_6^{3-} ; в – для $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

Три d -орбитали атома металла (d_{xy} , d_{zx} , d_{zy}) и три π -орбитали лигандов образуют шесть МО: три связывающих и три разрыхляющих. По сравнению с исходным t_{2g} -уровнем энергия связывающих МО становится ниже, а разрыхляющих выше. Связывающие МО заполняются электронами лигандов, а разрыхляющие – электронами металла (обычно их немного). Поскольку различие энергии между группой разрыхляющих МО, возникших из t_{2g} -уровня атомов металла и содержащих один или несколько электронов, и группой e_g^* -орбиталей, свободных от электронов, сокращается, то и энергия расщепления Δ_o уменьшается. Этот эффект порождают π -донорные лиганды.

Описанный механизм образования π -связей наиболее характерен для лигандов слабого поля, таких как I^- , Br^- , Cl^- , H_2O , и ионов переходных металлов, обладающих высокими окислительными числами.

π -акцепторные лиганды имеют свободные от электронов разрыхляющие π^* -орбитали (их три), которые хотя и выше по энергии t_{2g} -уровня атомов металла, но участвуют во взаимодействии с t_{2g} -орбиталями. В отличие от них π -орбитали лигандов, заполненные электронами (их три), очень низки по энергии и не участвуют в формировании МО комплекса.

Примерами π -акцепторных лигандов являются CO и N_2 . Атомы O и N обладают высокой электроотрицательностью, и принадлежащие им заполненные электронами орбитали имеют настолько низкую энергию, что почти не смешиваются с орбиталями t_{2g} -уровня атомов металла, и электронные пары лигандов так и остаются на исходных атомных орбиталях. Во взаимодействии участвуют свободные от электронов π^* -орбитали лигандов.

Три орбитали t_{2g} -уровня металла (d_{xy} , d_{zx} , d_{zy}) и три π^* -орбитали лигандов образуют шесть МО: три связывающих и три разрыхляющих. Разрыхляющие МО, образованные с участием t_{2g} -орбиталей атомов металлов и π^* -орбиталей лигандов, становятся высокими по энергии и могут оказаться на диаграмме даже выше e_g^* -уровня. В то же время соответствующие им связывающие МО, наоборот, понижают энергию по сравнению с исходным t_{2g} -уровнем. На них переходят электроны с t_{2g} -орбиталей атомов металлов. Разность энергии между этими орбиталями, частично заполненными электронами, и ближайшими по энергии свободными от электронов орбиталями e_g^* -уровня соответствует энергии расщепления. Таким образом, π -акцепторные лиганды, образующие связи с атомами металла, способствуют росту величины Δ_o . Поэтому π -акцепторный лиганд CO , даже в отсутствие электростатического взаимодействия с атомами металлов, оказывается лигандом наиболее сильного поля.

Метод молекулярных орбиталей, опираясь на разную роль π -донорных и π -акцепторных лигандов в образовании связей с атомами или ионами переходных металлов, позволяет объяснить положение лигандов в спектрохимическом ряду. π -донорные лиганды понижают величину Δ_o и занимают положение в левой части ряда, как лиганды слабого поля. Наоборот, π -акцепторные лиганды, и среди них прежде всего CO , занимают в ряду место справа, поскольку являются лигандами сильного поля.

Пример 1.12. Ранее неоднократно подчеркивалось, что ионы CN^- являются лигандами сильного поля. Найдем объяснение этому факту, используя метод молекулярных орбиталей. Одновременно постараемся понять, почему комплекс $Co(CN)_6^{3-}$ является устойчивым, в то время как комплекс $Co(CN)_6^{4-}$, наоборот, не устойчив.

Решение. Молекула CO и молекулярный ион CN⁻ – изоэлектронны. Это означает, что ионы CN⁻ также содержат свободные от электронов π*-орбитали. За счет высокой электроотрицательности азота свободные электронные пары его атомов имеют низкую энергию и не способны хорошо смешиваться с t_{2g}-орбиталями атомов переходных металлов. В октаэдрическом поле происходит расщепление 3d-орбиталей ионов металлов на t_{2g}- и e_g*-уровни. Образование МО в комплексе происходит путем перекрывания трех 3d-орбиталей ионов металла и трех π*-орбиталей лигандов. За счет высокой энергии π*-орбиталей лигандов энергия разрыхляющих МО становится выше энергии орбиталей e_g*-уровня, а связывающих – ниже орбиталей t_{2g}-уровня. Электроны с t_{2g}-орбиталей ионов металла переходят на связывающие МО. Различие энергии между e_g*-орбиталями (свободными от электронов) и связывающими МО (содержат электроны), т.е. величина Δ_о, существенно возрастает.

Электронная конфигурация комплекса Co(CN)₆³⁻ – (t_{2g})⁶(e_g)⁰. Заполнение электронами только связывающих МО делает комплекс устойчивым. Однако электронная конфигурация комплекса Co(CN)₆⁴⁻ – (t_{2g})⁶(e_g)¹ и дополнительный электрон должен поступить на высокую по энергии МО, что делает комплекс неустойчивым.

Дополнительно можно отметить, что в комплексе Co(CN)₆⁴⁻ должен проявляться эффект Яна-Теллера, связанный с расщеплением e_g-уровня.

Карбонилы переходных металлов представляют собой комплексные соединения, образованные оксидом углерода CO и металлами в нулевой степени окисления.

Примеры: Cr(CO)₆, Fe(CO)₅, Ni(CO)₄ – все они нейтральные комплексы.

Вместе с тем известны комплексные карбонилы, включающие в свой состав металлы в отрицательной степени окисления.

Примеры: [Mn(CO)₅]⁽⁻¹⁾, [Co(CO)₅]⁽⁻¹⁾, [Cr(CO)₅]⁽⁻²⁾, [Fe(CO)₄]⁽⁻²⁾, [Ru(CO)₄]⁽⁻²⁾. Соединения в квадратных скобках – карбонил-ионы. Отрицательные степени окисления переходных металлов в них достаточно стабильны.

При составлении формул простейших по составу карбониллов переходных металлов можно руководствоваться правилом Сиджвика.

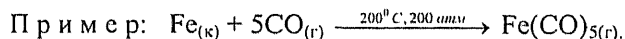
Подобно правилу октета для p-элементов малых периодов, правило Сиджвика обращает внимание на устойчивость 18-электронной оболочки у элементов больших периодов. Проанализируем с этих позиций карбонил Cr(CO)₆. В образование данного комплекса вносят вклад электроны: 6 – атом Cr, и 12 – шесть молекул CO (по 2 электрона каждая молекула CO). Сумма электронов (6 + 2·6 = 18) соответствует правилу Сиджвика. Отсюда понятным становится также состав карбониллов Fe(CO)₅ и Ni(CO)₄. Обратим внимание на то, что в атомах Cr, Fe и Ni четное число электронов. Но в атоме Mn нечетное число электронов – семь, и образуется двухъядерный комплекс [Mn₂(CO)₁₀], который можно представить также формулой (CO)₅Mn–Mn(CO)₅. За счет образования связи Mn–Mn на каждом атоме оказывается по 18 электронов. Так же формируется комплекс Co₂(CO)₈. Правило Сиджвика применимо и к карбонил-ионам. Так, в комплексном ионе [Fe(CO)₄]⁽⁻²⁾ общее число электронов на ионе Fe(–II) 8 + 2 + 8 = 18. Однако возможны и отклонения от правила Сиджвика, особенно у элементов начала переходных рядов. Так, на атоме ванадия в карбониле V(CO)₆ накапливается лишь 17 электронов.

Химическая связь в карбонилах переходных металлов в значительной мере определяется свойствами групп CO, которые относят к π-акцепторным лигандам. Основные положения о механизме взаимодействия атомов переходных металлов с π-акцепторными лигандами изложены выше.

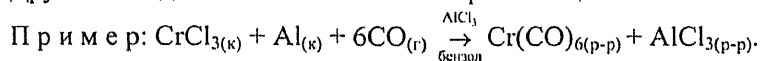
В действительности химическая связь в карбонилах переходных металлов имеет более сложный характер. При образовании связи M–CO, где M – атом металла, одновременно проявляются как σ-донорная, так и π-акцепторная функции оксида углерода. σ-связь образуется согласно схеме M ← : CO. Энергия этой связи в карбонилах переходных металлов оказывается весьма низкой,

но именно σ -связи определяют во многих случаях геометрическую форму образующихся молекул. Так, форма комплекса: $\text{Cr}(\text{CO})_6$ – октаэдр, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – тетраэдр, а $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – тригональная бипирамида. Основной вклад в энергию химической связи вносит π -акцепторное взаимодействие.

Карбонилы переходных металлов получают непосредственным взаимодействием металла с газообразным CO .



Другой метод – восстановительная карбонизация.



В качестве восстановителей используют также Na , H_2 , CO .

Карбонилы – неполярные соединения и растворимы в углеводородных растворителях. Многие карбонилы токсичны, особенно $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

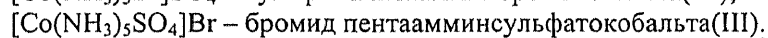
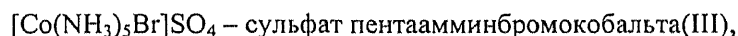
Карбонилы применяются как катализаторы для реакций органического синтеза и как исходные соединения для синтеза различных металлоорганических комплексов. С помощью карбониллов возможно разделение переходных металлов.

1.5. Изомерия комплексных соединений

Соединения, которые имеют одинаковую химическую формулу, но различаются строением, называются *изомерами*. Комплексные соединения отличаются особым разнообразием типов химических связей и геометрических форм, что приводит к большому числу видов изомерии. Обычно различают *структурную изомерию*, которая определяется различным порядком соединения атомов между собой, и *стереоизомерию*, обусловленную различным пространственным расположением атомов. Структурная изомерия подразделяется на следующие виды: *ионизационную*, *гидратную*, *связевую*, *полимеризационную* и *координационную*. Стереоизомерия включает в себя два вида: *геометрическую изомерию* и *оптическую изомерию*. Рассмотрим их в порядке перечисления.

Ионизационная изомерия указывает на обмен ионами между комплексным ионом и внешней средой, что изменяет состав ионов в растворе.

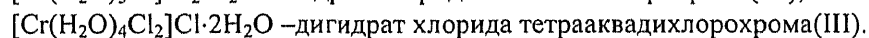
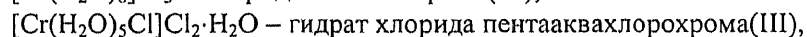
Например, комплексы:



В растворе первого из них можно обнаружить ионы SO_4^{2-} (реакция с Ba^{2+}), а в растворе второго – ионы Br^- (реакция с Ag^+).

Гидратная изомерия заключается в перераспределении молекул H_2O между внутренней и внешней сферами комплексного соединения.

Пример:

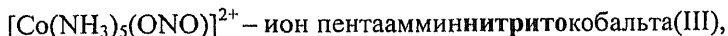


Кстати, растворы различных гидратных изомеров комплексов хрома(III) имеют характерные для каждого из них цвета (от синего до темно-зеленого).

Связевая изомерия учитывает вид атома амбидентатного лиганда, через который осуществляется связь этого лиганда с комплексообразователем.

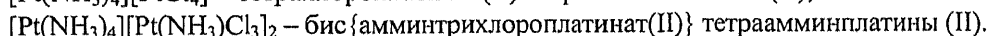
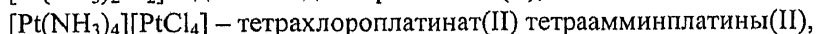
Допустим, имеется амбидентатный лиганд – ион NO_2^- . Он может соединяться с ионом комплексообразователя или через атом О, или через атом N.

П р и м е р ы комплексов:



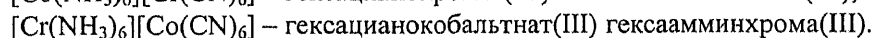
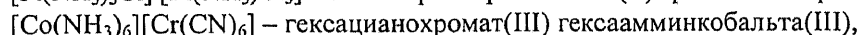
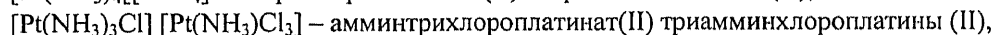
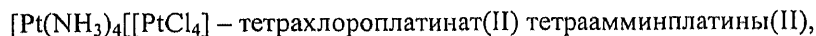
Полимеризационная изомерия характеризует комплексы, которые имеют одинаковую эмпирическую формулу, но различные молекулярные массы.

П р и м е р ы:



Координационная изомерия характерна для соединений с комплексными катионами и анионами и проявляется во взаимном обмене лигандами между катионом и анионом.

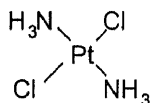
П р и м е р ы:



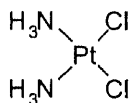
Заметим, что во второй паре комплексов обмен лигандами приводит к изменению ионной формы комплексных ионов: катион становится анионом, а анион – катионом.

Геометрическая изомерия является одним из видов стереоизомерии. Она заключается в том, что различные лиганды взаимно обмениваются позициями в структуре внутренней сферы комплекса и при этом лиганды одного вида располагаются или напротив друг друга (*транс*-изомер), или рядом друг с другом (*цис*-изомер).

Рассмотрим этот вид изомерии на примере плоскоквадратного комплекса $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.



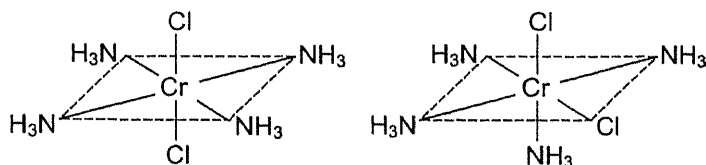
Транс-изомер



Цис-изомер

Их названия: *транс*-диамминдихлороплатина(II) и *цис*-диамминдихлороплатина (II).

Октаэдрические комплексы также могут образовывать *транс*- и *цис*-изомеры.
П р и м е р: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.



Транс-изомер

Цис-изомер

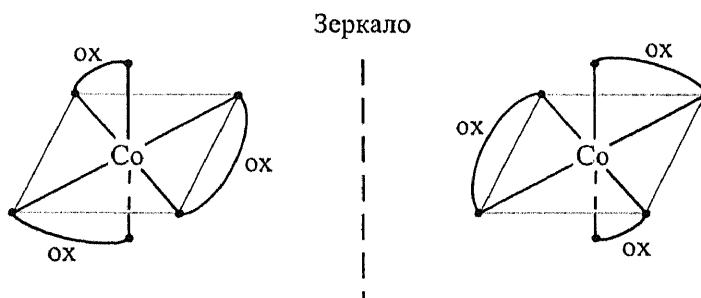
Названия изомеров: ион *транс*-тетраамминдихлорохрома(III), ион *цис*-тетраамминдихлорохрома(III).

Оптическая изомерия – наиболее сложный вид стереоизомерии. Оптические изомеры имеют один и тот же состав, но различаются строением, причем так, что не совмещаются при повороте вокруг любой оси, но в то же время оказываются зеркальным отражением друг друга. Поэтому оптическую изомерию иногда называют зеркальной изомерией, а сами изомеры – оптическими антиподами, или *энантиомерами*.

Так, комплекс $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$, где *ox* – бидентатный лиганд $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, имеет оптические изомеры.

Изомеры не совмещаются за счет вращения относительно любой оси. Но если между ними поставить зеркало, как показано на схеме, то отражение в зеркале первого из них будет повторять изображение второго и тот же результат получится при отражении в зеркале второго изомера.

Оптические изомеры различаются способностью их растворов вращать плоскость поляризации проходящего светового луча либо вправо, либо влево. Отсюда различают *правовращающие* оптические изомеры (обозначаются символом *d*) и *левовращающие* (обозначаются символом *l*). Например, *l*- $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ или *l*-триоксалатокобальтат (III)-ион.



Обычный световой луч состоит из электромагнитных волн, колеблющихся во всех возможных плоскостях относительно направления луча. Но если такой луч пропустить через поляридную призму, то составляющие его волны будут колебаться только в одной плоскости.

Поляризованный свет позволяет наблюдать (с помощью поляриметра) *оптическую активность* растворов комплексов, если оптические изомеры разделены и находятся в разных растворах. Но в результате химической реакции обычно получается смесь равных количеств оптических изомеров, которая называется *рацематной смесью энантиомеров*. Разделение смесей энантиомеров представляет собой трудную задачу. Для ее решения используют специальные физико-химические методы.

Пример 1.13. Определим вид структурной изомерии для каждой из следующих пар комплексов:

- а) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NCS})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2][\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$;
 б) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$;
 в) $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NCS})]^{4-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{SCN})]^{3-}$;
 з) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$;
 д) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$.

Решение. Выявим различия между комплексами в каждой паре и сопоставим их с определениями различных видов структурной изомерии. Получив соответствие, установим вид изомерии:

а) Каждое соединение состоит из комплексного катиона и комплексного аниона, и происходит обмен лигандами NH_3 и NCS^- между катионом и анионом. Такие различия характерны для координационных изомеров.

б) Происходит обмен молекулами H_2O между внутренней и внешней сферами комплекса, что отражает гидратную изомерию.

в) Из сопоставления формул комплексов следует, что различие между ними состоит в координации амбидентатного лиганда NCS^- через разные атомы: через атом N в первом комплексе и через атом S – во втором. Следовательно, сопоставляемые комплексы – связевые изомеры.

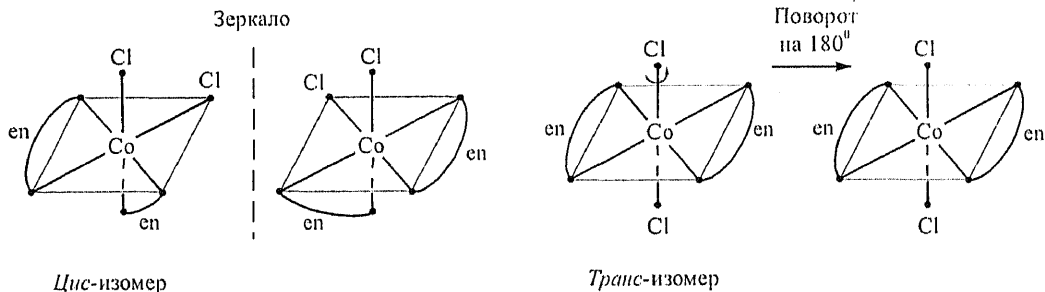
з) Обмен лигандами Cl^- и NO_2^- между внутренней и внешними сферами комплексов приводит при их диссоциации к разному составу ионов, т.е. проявляется ионизационная изомерия.

д) Сопоставляя комплексы, можно заметить, что они имеют одинаковые эмпирические формулы. Состав второго комплекса можно выразить эмпирической формулой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. Это условие выполняется при полимеризационной изомерии.

Ответ: обнаружены следующие виды изомерии: а) координационная, б) гидратная, в) связевая, з) ионизационная, д) полимеризационная.

Пример 1.14. Известно, что комплексный ион $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$ представлен парой оптических изомеров (*d*- и *l*-изомеры). Он может образовывать также *цис*- и *транс*-изомеры. Определим, соответствуют ли оптические изомеры *цис*- или *транс*-формам комплекса.

Решение. Составим схемы структур *цис*- и *транс*-изомеров комплексного иона $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$:



Цис-изомеры совмещаются со своими отражениями в зеркале, что является признаком оптических изомеров. Для *транс*-изомера совмещение осуществляется за счет вращения на 180° относительно оси, как показано на схеме. Кстати, можно найти и другие оси, поворот на 180° относительно которых также приведет к полному повторению фигуры. Такое соединение не может иметь оптических изомеров.

Ответ: *цис*-изомеры комплекса $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$ проявляют оптическую активность.

Практическое значение. Комплексные соединения играют важную роль в живой природе и широко используются в лабораторной практике и технологии.

Существует особая область химии – бионеорганическая химия, которая изучает строение и свойства комплексных соединений, содержащихся в живых организмах. Хорошо известны комплексы железа, такие как гемоглобин, миоглобин, цитохромы

и другие. Гемоглобин и миоглобин обеспечивают передачу кислорода тканям организма. Витамины В₁₂ представляют собой комплексное соединение кобальта(III). Хлорофилл зеленых растений является комплексным соединением магния. Карбокси-пептидаза А и карбоангидраза – комплексы цинка.

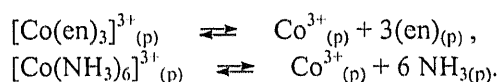
Комплексообразование используется в качественном и количественном химическом анализе. Методики качественного анализа высокой чувствительности основаны на реакциях образования внутрикомплексных соединений ионов металлов с такими лигандами, как купферон, 8-оксихинолин, дитизон и другие. Количественное определение содержания ионов металлов в растворах осуществляют титрованием их растворами натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (см. раздел 1.1).

Методы выделения из растворов, разделения и очистки металлов платиновой группы основаны на использовании комплексных соединений этих металлов. Технология редких и рассеянных элементов также базируется на процессах с участием комплексных соединений. То же можно сказать и о технологии материалов для ядерной энергетики. Широко известные методы нанесения на поверхность металлов защитных и декоративных покрытий, такие как хромирование, никелирование, оцинковывание, золочение, серебрение и другие. Они основаны на электролизе растворов комплексных солей.

1.6. Комплексы краун-эфиров и криптанды

Хорошо известна повышенная устойчивость комплексов, содержащих полидентатные лиганды. Так, из двух комплексов кобальта(III) – $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – более устойчивым является первый. Этилендиамин (en) – бидентатный лиганд, а NH_3 – монодентатный, и устойчивость комплексов разная, несмотря на то, что оба лиганда координируются через атом N. Повышение устойчивости комплексов под влиянием полидентатных лигандов называется *хелат-эффектом*. Устойчивость комплексов особенно повышается, если полидентатные лиганды образуют вокруг иона комплексообразователя многочленный цикл. Поэтому гексадентатный лиганд, такой как этилендиаминтетраацетат-ион, $(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2^{4-}$, образует очень устойчивые комплексы со многими металлами, включая щелочно-земельные.

Хелат-эффект можно объяснить тем, что при разрыве одной связи даже у бидентатного лиганда сохраняется еще одна связь с комплексообразователем и он не покидает внутреннюю сферу комплекса. Кроме того, играет роль энтропийный фактор. Сравним уравнения диссоциации комплексов кобальта:



Во втором случае число частиц в растворе больше, чем в первом. Следовательно, увеличение энтропии ΔS в ходе второй реакции значительно больше и соответственно выше вероятность ее протекания в сторону разложения комплекса.

Очевидно, хелат-эффект будет усиливаться, если лиганд охватит ион комплексообразователя кольцом в плоскости или поглотит его, заключив в трехмерную «клетку». Именно такими возможностями обладают *краун-эфиры* (образуют кольца) и *криптанды* (образуют «клетки»).

Краун-эфиры представляют собой макроциклические полиэфирные молекулы, в которых эфирные атомы кислорода располагаются вокруг центрального атома металла примерно в одной плоскости, а остальная часть молекулы формирует структуру, похожую на корону (англ. crown – корона). Наибольшее значение имеют краун-эфиры с кольцами, включающими в себя 4, 5 или 6 атомов кислорода. Их часто называют кратко: краун-4, краун-5, краун-6. Но в более полных названиях отражают их химическую природу и общее число атомов в кольце. Например, название бензо-12-краун-4 показывает, что макроциклический полиэфир содержит 12 атомов в кольце, из которых 4 атома кислорода. На рис. 1.9 приведены схемы структур бензо-12-краун-4 и дибензо-18-краун-6.

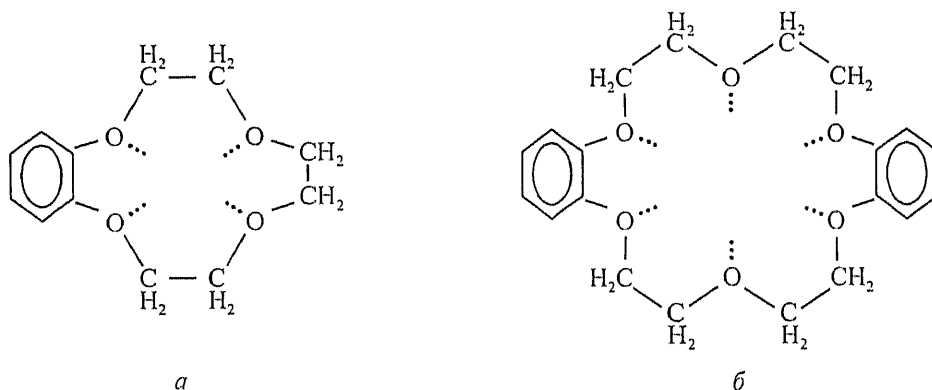


Рис.1.9. Схемы структур краун-эфиров: бензо-12-краун-4 (а) и дибензо-18-краун-6 (б)

Кислородные атомы, входящие в состав кольца, могут образовывать связи с ионом металла, помещенным в центр кольца. Таким путем формируется комплекс. Особую ценность представляют комплексы краун-эфиров с ионами щелочных металлов. Последние совсем не склонны к образованию комплексов. Краун-эфир обеспечивает устойчивость комплексов с щелочными металлами, если размер свободного пространства внутри кольца строго соответствует размеру иона щелочного металла. Поэтому для ионов Li^+ предпочтительным является краун-4, для ионов Na^+ – краун-5, а для ионов K^+ и Rb^+ – краун-6. Химическая связь ионов щелочных металлов и эфирных атомов кислорода имеет преимущественно электростатическую природу, и прочная связь иона металла в кольце достигается при его контакте со многими атомами кислорода.

Пример 1.15. Дано название краун-эфира: дибензо-30-краун-10. Какую информацию можно получить из этого названия ?

Решение. В общее кольцо, образованное полиэфиром, включено два бензольных кольца. Общее число атомов в кольце – 30, в том числе 10 атомов эфирного кислорода. Возможно образование комплексов с координационным числом 10. Можно ожидать наибольшую устойчивость комплексов с тяжелыми щелочными металлами, ионы которых имеют большие размеры.

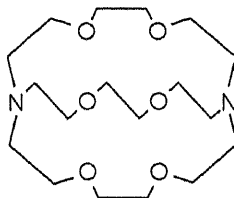
Практическое применение синтетических краун-эфиров только начинается, но их природные аналоги функционируют постоянно.

За счет комплексообразователя краун-эфир способствует растворению щелочных металлов в органических растворителях, например в этилаmine, что используется в экстракционных методах разделения элементов.

Полиэфирную природу проявляют мембраны клеток в живых организмах. Через них осуществляется транспорт ионов Na^+ и K^+ (и других веществ), что обеспечивает поддержание осмотического давления внутри клеток и определенных соотношений ионов Na^+ и K^+ внутри и снаружи клеток. Вместе с ионами Na^+ внутрь клеток поступает глюкоза. Затем ионы Na^+ возвращаются обратно. Ионы K^+ способствуют метаболизму глюкозы и ряду жизненно важных синтезов внутри клеток.

*Криптан*ды представляют собой трехмерные эквиваленты краун-эфиров. Но наряду с донорными атомами O они содержат атомы N, что расширяет их донорные функции. Особый интерес вызывают комплексные соединения криптанов с ионами щелочных или щелочно-земельных металлов. Комплексные соединения криптанов называются *криптатами*.

Типичным криптаном является макробициклический диаминополиэфир, состав которого выражается формулой $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2]_3\text{N}$. Схематически его изображают следующим образом:



С ионом металла способны образовывать связи 6 атомов O и 2 атома N, координационное число достигает 8.

Криптанд вовлекает ион металла внутрь своего объема или, как говорят, заключает его в трехмерную клетку (англ. *сгурт* – склеп). Ион металла, заключенный внутри криптана, т.е. в составе криптата, оказывается в изолированном состоянии. За счет образования криптатов удается стабилизировать ионы металлов в весьма необычных степенях окисления, например ионы Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Известно, что щелочные металлы обладают реальными значениями энергии сродства к электрону. Однако важно, чтобы окружающая среда ограничивала ионы типа M^+ , например, от их рекомбинации по реакции $\text{M}^+ + \text{M}^+ = \text{M}_2$.

В качестве примера приведем соединение $[\text{Na}(\text{сгурт})]^+\text{Na}^-$ (раствор в этиламинe при температуре ниже -10°C). Оно содержит натрид-ионы. Известна кристаллическая соль такого состава, построенная по принципу плотной упаковки больших комплексных катионов, и в октаэдрических пустотах упаковки размещаются натрид-ионы. Криптанд экранирует ион Na^+ от взаимодействия с ионом Na^- и таким путем предотвращает электронный обмен между ними.

Основное практическое применение криптатов – для разделения ионов щелочных или щелочно-земельных металлов в аналитической химии. В будущем возможно их использование в химической технологии, в технологии радиоактивных элементов, например, для экстракции радионуклидов. Криптаты находят применение также для получения растворов неорганических солей в органических растворителях.

Список рекомендуемой литературы

1. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1990. 431 с.
2. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1986. 286 с.
3. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1987. 288 с.
4. Макашев Ю.А., Замятина В.М. Соединения в квадратных скобках. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1976. 215 с.
5. Дядин Ю.А. Супермолекулярная химия: клатратные соединения // Соросовский образовательный журнал. 1988. № 2. С. 79-88.
6. Витинг Л.М., Резницкий Л.А. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Изд-во МГУ. 1995. 221 с.

Вопросы к главе 1

- 1.1. Дайте определение комплексному соединению. Являются ли идентичными термины «комплексное соединение» и «координационное соединение»? В чем заключается главное различие между комплексными соединениями и двойными солями? Можно ли ожидать, что ионы, на которые распадается в растворе двойная соль, будут участвовать в комплексообразовании, например, переходя в аквакомплексы?
- 1.2. Дайте краткую характеристику основных составных частей комплексного соединения, таких как внешняя сфера и внутренняя (координационная) сфера, комплексный ион и ионы внешней сферы, центральный атом (комплексообразователь) и лиганды. Как можно объяснить образование связей между комплексообразователем и лигандами с позиций взаимодействия кислоты и основания Льюиса? Могут ли в координационную сферу одного и того же атома комплексообразователя входить в качестве лигандов нейтральные молекулы и анионы одновременно? Что выражает координационное число?
- 1.3. Какая существует взаимосвязь между величиной координационного числа и геометрической формой комплексов? Проявляется ли какая-либо роль электронной конфигурации ионов комплексообразователей в отношении предпочтения ими лигандов определенных видов? В чем заключается различие между монодентатными и полидентатными лигандами? Какие лиганды называются хелатными? Приведите примеры полидентатных и хелатных лигандов. Какие особенности проявляются у амбидентатных лигандов при их координировании ионами (атомами) комплексообразователей?
- 1.4. Какие особенности состава и строения характерны для многоядерных комплексов? Что представляют собой оловые группы и в каких комплексах они встречаются? Какие виды лигандов могут выступать в многоядерных комплексах в качестве мостиковых групп? Дайте определение кластерным соединениям. В чем видится особенность химической связи в кластерах? Может ли химическая связь в кластерах иметь такую высокую кратность, как, например, три или четыре?

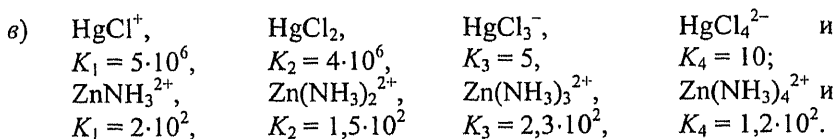
- 1.5. Охарактеризуйте изополи- и гетерополисоединения как особые группы комплексных соединений. В чем сходство и в чем различие между этими группами соединений? Какова роль мостиковых атомов кислорода при образовании изополисоединений? Как можно представить строение изополисоединений в виде объединения координационных полиэдров? Каково строение гетерополисоединений?
- 1.6. Проанализируйте номенклатурные правила, позволяющие формулировать названия комплексных соединений. Выявите совпадения и различия номенклатурных правил для простых и комплексных соединений. Приведите примеры названий комплексных соединений, относящихся к следующим видам: комплексный ион – катион, комплексный ион – анион, внутренняя сфера – нейтральный комплекс.
- 1.7. Как отражаются в названиях комплексных соединений следующие их особенности: в состав входят амбидентатные лиганды, которые координируются через различные атомы; комплекс является многоядерным и содержит несколько атомов комплексообразователя; комплекс представляет собой кластерное соединение и включает в себя связи Me–Me; в комплексе содержатся мостиковые группы? Приведите также примеры названий изополисоединений, гетерополисоединений, кристаллогидратов комплексных соединений.
- 1.8. Какие константы равновесия используются в качестве количественных характеристик устойчивости комплексных соединений? Какое соотношение выполняется между ступенчатыми константами образования комплекса и его общей константой образования? Что характеризует константа нестойкости комплексного соединения и как от ее величины перейти к константе образования комплексного соединения или обратно? Как природа комплексообразователя и лигандов влияет на величину константы образования комплексного соединения?
- 1.9. Как можно представить образование координационных связей с позиций метода валентных связей? Какая взаимосвязь существует между геометрическими формами комплексных ионов и типами гибридизации орбиталей? Какие комплексы относят к высокоспиновым, а какие – к низкоспиновым? На чем основана методика прогноза парамагнитных и диамагнитных свойств комплексов?
- 1.10. Каковы основные положения теории кристаллического поля? Каким образом происходит расщепление d -орбиталей в октаэдрическом кристаллическом поле? Как влияет природа ионов комплексообразователей и лигандов на энергию расщепления Δ_o ? Какова методика применения теории кристаллического поля для оценки магнитных свойств комплексов? Что характеризует энергия стабилизации комплексов полем лигандов и как оценить ее величину, если известна электронная конфигурация иона комплексообразователя $t_{2g}^n e_g^m$?
- 1.11. Каким образом теория кристаллического поля объясняет спектроскопические свойства комплексов? Какова взаимосвязь между энергией расщепления d -орбиталей Δ_o , длиной волны или частотой поглощаемого света и аналогичными характеристиками наблюдаемого света для одного и того же комплекса?
- 1.12. В чем заключается эффект Яна–Теллера? При каких электронных конфигурациях он проявляется? В каких случаях и почему на возможность реализации

эффекта Яна–Теллера оказывает влияние сила поля лигандов? Почему несимметричное заполнение электронами t_{2g} -орбитали не приводит к существенному искажению координационных октаэдров? Перечислите электронные конфигурации ионов комплексообразователей (с указанием силы поля лигандов), при которых эффект Яна–Теллера не проявляется.

- 1.13. Проанализируйте особенности расщепления d -орбиталей в тетраэдрических и плоскоквадратных комплексах. Почему в тетраэдрическом поле при расщеплении d -орбиталей устанавливается электронная конфигурация $e_g^m t_{2g}^n$, т.е. обратная той, которая проявляется в октаэдрическом поле? Чем объясняются низкие значения энергии расщепления в тетраэдрическом поле Δ_t ? Какие комплексы – высокоспиновые или низкоспиновые – характерны для тетраэдрического поля лигандов? При каких электронных конфигурациях ионов комплексообразователей встречаются плоскоквадратные комплексы? Как можно объяснить образование плоскоквадратных комплексов, исходя из представлений о сильном расщеплении e_g -уровня при электронной конфигурации $t_{2g}^n e_g^m$?
- 1.14. Примените метод молекулярных орбиталей (ММО) для описания химических связей между комплексообразователем и лигандами. Какие атомные орбитали (АО) участвуют в формировании σ - и π -связей? Как можно определить число связывающих, разрыхляющих и несвязывающих молекулярных орбиталей (МО), которые могут сформироваться при образовании комплекса, при условии, что известно общее число атомных орбиталей иона (атома) комплексообразователя, способных участвовать в образовании МО? Как учитывают вклад АО многоатомных лигандов в образование МО комплекса? Что представляет собой базовая диаграмма МО для октаэдрических комплексов типа ML_6^{n+} и как она отражает расщепление орбиталей в соответствии с электронной конфигурацией $t_{2g} e_g$ и энергию расщепления Δ_o ? Как и каким образом влияют на величину Δ_o π -донорные и π -акцепторные лиганды? Как ММО объясняет положение лигандов в ряду, отражающем относительную силу поля лигандов?
- 1.15. Проанализируйте изомерию комплексных соединений. Чем различаются между собой структурная изомерия и стереоизомерия? Дайте определение и приведите примеры для следующих видов структурной изомерии: ионизационной, гидратной, связевой, полимеризационной и координационной, а также стереоизомерии: геометрической и оптической. Какие изомеры называются энантиомерами? Что представляет собой рацематная смесь энантиомеров?
- 1.16. Что представляет собой хелат-эффект и как он влияет на устойчивость комплексов? Почему хелат-эффект усиливается при переходе к таким типам лигандов, как краун-эфир и криптанды? Известно, что краун-эфир образует комплексы с ионами щелочных металлов. Каким образом состав краун-эфиров, обеспечивающих устойчивость конкретных комплексов, коррелируется с радиусами ионов щелочных металлов? В чем причина особой способности криптандов переводить неорганические соли в растворимое состояние в органических растворителях или стабилизировать ионы в необычных степенях окисления, например, предотвращать рекомбинацию ионов Na^+ и Na^- ?

Задачи для самостоятельного решения к главе 1

- 1.17. Приведены формулы солей сложного состава: $2\text{NaCl}\cdot\text{CoCl}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{KNO}_2$ или $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{CoCl}_3\cdot 6\text{NH}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Составьте уравнения реакций диссоциации указанных солей и выразите с помощью уравнений, что первые две из них являются двойными солями, а другие две – комплексными соединениями.
- 1.18. Вычислите заряды отдельных атомов или суммарные заряды групп атомов, набранных жирным шрифтом: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}]$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{n-}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{n-}$, $[\text{Co}^{2+}(\text{NO}_2)_6]^{n-}$.
- 1.19. Обратите внимание на следующие группы комплексов: $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ и $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ и $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{SO}_4$. Выявите среди них те, которые содержат полидентатные или амбидентатные лиганды. Для каждого комплекса определите координационное число и величину заряда комплексообразователя.
- 1.20. Известно, что комплекс состава $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является кластерным соединением. Составьте схему его структуры, если известно, что ацетат-ионы выступают в данном комплексе как бидентатные лиганды, существуют связи $\text{Cr}-\text{H}_2\text{O}$ и каждый ион Cr^{2+} имеет в целом по шесть связей. Определите кратность связи $\text{Cr}-\text{Cr}$.
- 1.21. Состав комплексов характеризуется формулами: $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$, $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$, $\text{H}_3[\text{PO}_4\cdot\text{W}_{12}\text{O}_{36}]$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. Выделите среди них те, которые относятся к изополисоединениям, и те, которые представляют собой гетерополисоединения. Какие ионы можно обнаружить в растворе, если указанные соединения растворить в сильной щелочи?
- 1.22. Дайте названия следующим комплексным соединениям по их формулам: $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $\text{Na}_2[\text{ZnCl}_4]$, $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ox})\text{Br}]$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$, $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}(\text{O}_2^{2-})]^{6-}$, $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $\text{K}_2[\text{O}_3\text{S}(\text{O})\text{SO}_3]$, $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$.
- 1.23. Составьте формулы комплексных соединений по их названиям: нитрат тетраамминсульфатохрома(III), триамминнитродихлорокобальт(III), хлорид трис(этилендиамин)хрома(III), гексацианоферрат(III) железа(II)-калия, динитрозилди(тиосульфато)никколат(II) калия, пентакарбонил(тиоцианато-S) марганец(II), три(μ -гидроксо)-бис{триамминкобальтат(III)}-ион, бис{тетрахлороренат(III)} калия(Re-Re), 40-оксододекавольфрамаат диводорода-гексанатрия, 24-оксогексавольфрамофосфат(V)водорода.
- 1.24. Приведены три группы комплексов и соответствующие им значения констант образования:
- | | | | | |
|----|---|---|--|--|
| а) | $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$,
$\beta_2 = 1,7\cdot 10^7$, | AgCl_2^- ,
$\beta_2 = 1,8\cdot 10^5$, | $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$,
$\beta_2 = 5,6\cdot 10^{18}$, | $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и
$\beta_2 = 2,9\cdot 10^{13}$; |
| б) | $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$,
$\beta_2 = 1,7\cdot 10^7$, | $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$,
$\beta_4 = 5,6\cdot 10^{11}$, | $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ и
$\beta_6 = 5,6\cdot 10^8$. | |



Концентрация в растворе любого из указанных комплексов составляет 0,1 М. Задание состоит в том, чтобы комплексы каждой группы расположить в последовательности повышения их устойчивости (с учетом значений общих констант устойчивости и результатов вычислений в тех случаях, в которых это необходимо).

- 1.25. Приведите орбитальные диаграммы и определите тип гибридизации орбиталей для комплексов MnCl_6^{4-} и $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$, если известно, что первый из них высокоспиновый, а второй – низкоспиновый.
- 1.26. Для комплекса $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ составьте диаграмму относительных энергий d -орбиталей, установите распределение электронов по орбиталям $t_{2g}e_g$ и определите число непарных электронов, сделайте вывод о парамагнитных или диамагнитных свойствах комплекса, дайте оценку энергии стабилизации указанного комплекса октаэдрическим полем.
- 1.27. Раствор, содержащий комплексные ионы $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, поглощает свет в области спектра с максимумом поглощения при $\tilde{\nu} = 17830 \text{ см}^{-1}$. Вычислите соответствующие величины Δ_o , λ и ν и определите, в какой цвет окрашен раствор этого комплекса.
- 1.28. Приведены примеры комплексов: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, CuCl_2^- , $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Cr}(\text{Ox})_3^{3-}$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$. Выделите среди них те, в которых может проявляться эффект Яна–Теллера. Выбор обоснуйте с учетом электронной конфигурации иона металла и силы поля лигандов.
- 1.29. В комплексе PtCl_4^{2-} нет непарных электронов, а в комплексе CoCl_4^{2-} – пять непарных электронов. Предложите геометрические формы комплексов, которые объяснили бы число непарных электронов в каждом из них, приведите электронные конфигурации ионов комплексообразователей в условиях действия поля лигандов.
- 1.30. Используя принцип построения диаграмм молекулярных орбиталей для октаэдрических комплексов (см. рис. 1.8), составьте соответствующие диаграммы для комплексов $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, дайте оценку относительной величины Δ_o для указанных комплексов и определите число непарных электронов на МО каждого комплекса.
- 1.31. Определите тип изомерии для следующих пар комплексов:
 а) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{NO}_2$ и $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$; б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$; в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; г) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{ONO})_2]\text{Cl}$; д) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$.
- 1.32. Приведены примеры комплексов: $\text{Ir}(\text{en})_3^{3+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2^+$, $\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NCS})^{3-}$. Определите, какие из них могут образовывать *цис*- и *транс*-изомеры, а какие – оптические изомеры. Свой выбор подтвердите схемами строения комплексов.

Основы химической термодинамики

2.1. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия

При изучении начального курса «Химия» неизбежно даются ссылки на основные законы (начала) термодинамики и определения термодинамических величин. Возможности термодинамики используются для более полного описания химических реакций и прежде всего таких их характеристик, как тепловой эффект, направление самопроизвольного прохождения и состояние равновесия. Но вводя определения термодинамических величин, обсуждая их физический смысл, на этом этапе изучения химии нередко вынуждены применять весьма приближенные подходы. Если остановиться на начальном уровне знаний в области химической термодинамики, то это означает ограничиться уровнем приближенных расчетов, которые в некоторых случаях могут привести даже к ошибочным выводам при решении практических задач. Поэтому целесообразно сделать следующий шаг (и далеко не последний) на пути освоения химической термодинамики. В освоении нового уровня химической термодинамики поможет знание основ дифференциального и интегрального исчисления.

Прежде всего, повторим некоторые определения, уточняя их смысл.

Термодинамика изучает закономерности тепловых процессов в макроскопических системах, т.е. системах, которые состоят из большого числа частиц. Тепловые процессы включают в себя любой обмен между системой и окружающей средой как теплотой q , так и работой w .

Химическая термодинамика является частью термодинамики как науки. Она применяет законы термодинамики к системам, в которых происходят химические изменения, например реакции или фазовые переходы. Если в системе находится только одно вещество (один компонент), то химические реакции исключаются, но возможны фазовые переходы, при этом система становится гетерогенной (содержит не менее двух фаз).

Термодинамическая система описывается совокупностью **параметров** (например температура T , давление P , объем V и др.), которые можно измерить. Совокупность параметров определяет **состояние системы**. **Параметр состояния** характеризует какое-либо свойство системы в некотором ее состоянии и не зависит

от способа достижения данного состояния. Так, некоторое состояние идеального газа можно охарактеризовать набором параметров T , P , V и n . Из курса физики известно, что они связаны между собой уравнением идеального газа: $PV = nRT$, и поэтому не все эти параметры можно рассматривать как независимые. Обычно в системе без химических реакций в качестве независимых параметров выбирают T и P или T и V , а в случае химической реакции задают также состав системы, например, через число молей компонентов n_i . От значений независимых параметров зависят значения всех остальных величин, которые являются, следовательно, *функциями* этих переменных параметров.

Всякое изменение хотя бы одного параметра состояния системы является признаком *термодинамического процесса*.

К числу понятий термодинамики относятся *функции состояния*. В принципе это может быть любая физическая величина, значение которой определяется только термодинамическими параметрами состояния системы. Функция состояния связана с термодинамическим состоянием системы независимо от того, как это состояние было достигнуто. Особое значение имеют *характеристические функции состояния*, с помощью которых можно в явном виде выразить все термодинамические свойства системы. К ним относятся: внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса (свободная энергия) G и энергия Гельмгольца A .

Теплота и *работа* в общем случае не являются функциями состояния, т.е. их значения зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое. Их иногда называют *функциями перехода*. Теплота и работа проявляются только в ходе процессов, связанных с изменением энергии системы.

Теплота. Та форма энергии, которая связана с хаотическим, ненаправленным движением микрочастиц, порождает теплоту. Она проявляется в форме теплообмена между системой и окружающей средой, когда существует разность температур. Направление самопроизвольного процесса – всегда от нагретой части пространства к холодной.

Теплообмен прекращается, когда температуры в системе и в окружающем пространстве выравниваются. Наступает *состояние термодинамического равновесия*. Опыт показывает, что если две системы находятся в состоянии термического равновесия с третьей, то они находятся в термодинамическом равновесии между собой. Это положение иногда называют *нулевым законом термодинамики*.

Согласно термодинамической системе знаков теплоте приписывают отрицательный знак ($-q$), если система отдает энергию в окружающее пространство. По термохимической системе знаков выделяющаяся из системы теплота считается положительной.

Работа. Любые виды работы можно представить как произведение силы, например в форме давления P или электрического заряда q , на «перемещение», т.е. PdV , $q \cdot dE$, где dV – изменение объема газа, dE – разность потенциалов. В химических системах работа отражает передачу энергии, связанную с упорядоченным, организованным движением микрочастиц. Например, сжатие газа под поршнем сопровождается направленным движением поршня. Или, гальванический элемент при работе создает направленное движение электронов в электрической цепи.

Работу системы принято подразделять на *работу расширения* (работа против внешнего давления) и все остальные виды работы (работа против сил гравитации,

электрическая работа, работа по созданию поверхности раздела фаз и др.). Остальные виды работы, отличные от работы расширения, принято относить к *полезной работе*.

Работа системы против окружающей среды, например работа расширения, приводит к понижению энергии системы, и принято учитывать ее с отрицательным знаком ($-w$). Работа, совершаемая окружающей средой против системы, вносит энергию в систему и имеет положительный знак ($+w$).

В инженерной практике принята обратная система знаков. Так, работу расширения системы принято считать положительной.

Работа расширения для элементарного процесса, связанного с бесконечно малым изменением параметра, выражается уравнением

$$\delta w_{\text{расш}} = -PdV. \quad (2.1)$$

Использование знака δ вместо d перед величиной $w_{\text{расш}}$ означает, что элементарная работа не является полным дифференциалом от какой-либо функции в отличие, например, от dV , которая является полным дифференциалом функции, и ее интеграл не зависит от пути интегрирования.

Работа, совершаемая при конечном изменении объема от V_1 (первое состояние) до V_2 (второе состояние), выражается интегралом

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} PdV. \quad (2.2)$$

При постоянном внешнем давлении P получим

$$w = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V. \quad (2.3)$$

Однако в общем случае исходное (1) и конечное (2) состояния системы могут задаваться разным набором параметров (P_1, V_1 и P_2, V_2), что допускает несколько путей перехода системы из первого состояния во второе. Так, если изменение объема системы от V_1 до V_2 осуществляется при постоянном давлении P_1 и затем происходит изменение давления от P_1 до P_2 при сохранении объема V_2 , то работа выразится заштрихованной площадью под стрелками, выражающими путь превращения (см. рис.2.1, а). Возможен иной путь превращения, когда первым шагом является изменение давления от P_1 до P_2 при постоянном объеме V_1 , а следующим шагом – изменение объема от V_1 до V_2 при постоянном давлении P_2 (см. рис.2.1, б).

Несмотря на такие же параметры исходного и конечного состояний, как и в предыдущем варианте, заштрихованная площадь, а следовательно, и работа во втором случае меньше, чем в первом. Допуская более сложную зависимость между параметрами P и V (рис. 2.1, в), приходим к аналогичному выводу: работа характеризует не состояние системы, а путь перехода системы из одного состояния в другое.

Поскольку работа зависит от пути перехода, ее величина неодинакова для термодинамически обратимых и необратимых процессов. Рассмотрим пример, когда система совершает работу за счет изотермического расширения идеального газа. При термодинамически обратимом процессе соблюдается условие $P_{\text{внутр}} = P_{\text{внеш}}$. Однако это не означает, что давление остается строго постоянным. Оно может измениться путем бесконечно малых приращений, когда равенство внутреннего

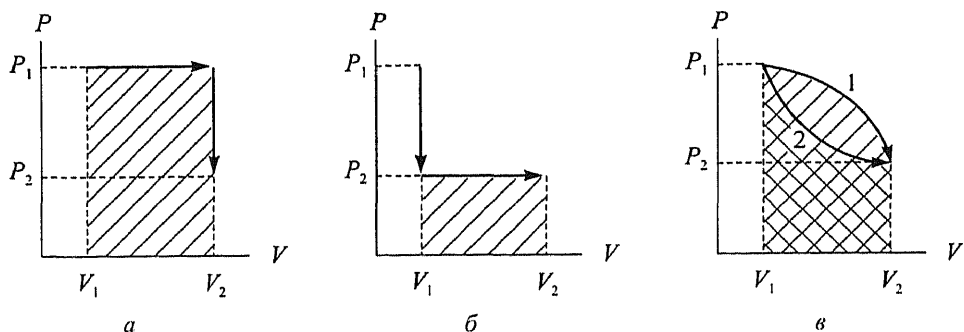


Рис.2.1. *Различные варианты перехода системы из первого состояния (P_1, V_1) во второе (P_2, V_2)*

и внешнего давлений соблюдается. По той же причине в ходе обратимого процесса объем под поршнем наращивается постепенно за счет бесконечно малых изменений dV . В целом объем системы изменяется от V_1 до V_2 . Совершаемая при этом работа расширения определяется интегралом (см. уравнение 2.2)

$$w_{\text{обр}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{внеш}} \cdot dV.$$

Для вычисления интеграла нужно знать зависимость $P = f(V)$. Для идеального газа соблюдается соотношение $PV = nRT$. Отсюда

$$w_{\text{обр}} = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) \cdot dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{1}{V} \right) \cdot dV,$$

или $w_{\text{обр}} = -nRT \ln(V_2 / V_1)$. (2.4)

Вычисление интеграла можно выразить графически, и результат представить площадью под кривой (см. рис.2.2, а).

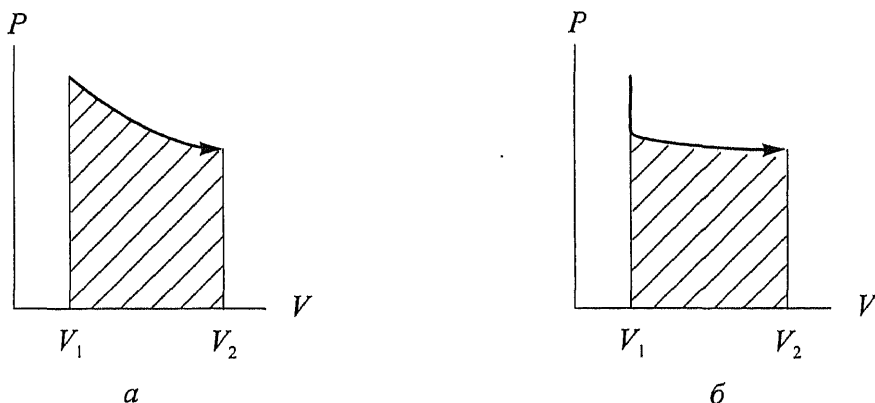


Рис.2.2. *Работа изотермического расширения идеального газа в термодинамически обратимом (а) и термодинамически необратимом (б) процессах*

Такой же процесс проведем в условиях термодинамической необратимости, когда $P_{\text{внутр}} \neq P_{\text{внеш}}$.

Расширение газа вызвано неравенством $P_{\text{внутр}} > P_{\text{внеш}}$. Работа совершается против внешнего давления, которое остается практически постоянным. Поэтому с самого начала процесса $P_{\text{внутр}}$ уменьшается скачками до уровня $P_{\text{внеш}}$. Интегрирование уравнения (2.2) проведем, считая величину $P_{\text{внеш}}$ постоянной.

$$w_{\text{исобр}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{внеш}} \cdot dV = -P_{\text{внеш}} (V_2 - V_1). \quad (2.5)$$

Графически эта зависимость показана на рис. 2.2б. Сравнивая площади под кривыми для обратимого и необратимого процессов, можно убедиться, что в ходе расширения система производит наибольшую по абсолютной величине работу именно в обратимом процессе.

Уровень энергии системы может изменяться как за счет теплообмена, так и за счет совершения работы. Согласно *первому закону термодинамики* возможны только те процессы, в которых соблюдается закон сохранения энергии. Таким образом, он устанавливает соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой.

Внутренняя энергия. Изменение внутренней энергии системы ΔU может происходить только вследствие подвода (или отвода) энергии из окружающего пространства в форме теплоты, работы или в результате переноса некоторого количества вещества. Для закрытых систем переменными остаются только теплота q и работа w , и элементарный процесс в системах постоянного состава выражается уравнением

$$dU = \delta q + \delta w. \quad (2.6)$$

которое является математическим выражением первого закона термодинамики.

Еще раз примем во внимание: если теплота поступает в систему, то ее рассматривают как положительную, и если система совершает работу против окружающего пространства, то такую работу считают отрицательной.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Ее величина зависит только от параметров состояния системы. В то время как соотношение между q и w зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, их сумма не зависит от пути перехода и является функцией состояния системы (зависит только от T и P).

Пока ограничимся системами, которые могут совершать только работу расширения. Для них при постоянном V (*изохорный процесс*) $dU = \delta q$, т.е. вся теплота идет только на изменение внутренней энергии системы, или $\delta q_V = C_V \cdot dT$. Для определения величины ΔU в процессе с конечным изменением состояний системы проведем интегрирование

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT, \quad (2.7)$$

где C_V – теплоемкость при постоянном объеме.

При изохорном процессе теплоемкость определяется как

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (2.8)$$

При постоянной T (*изотермический процесс*) согласно уравнению (2.7) $\Delta U = 0$, и с учетом уравнения (2.6) можно сделать вывод о том, что всё подведенное к газовой системе тепло расходуется на производство работы расширения, т.е.

$$\delta q = -\delta w. \quad (2.9)$$

При постоянном P (*изобарный процесс*)

$$\delta q = dU + PdV = d(U+PV). \quad (2.10)$$

Энтальпия. Уравнение (2.10) позволяет ввести еще одну функцию состояния системы – *энтальпию* H .

$$H = U + PV. \quad (2.11)$$

Поскольку U – функция состояния, а P и V – параметры состояния системы, то энтальпия H является функцией состояния.

Согласно уравнениям (2.10) и (2.11) теплообмен при изобарном процессе связан только с изменением энтальпии, т.е.

$$\delta q_p = dH. \quad (2.12)$$

Именно это соотношение является основой калориметрии, если другие виды работы, как и работа расширения, не производятся.

Поскольку $\delta q_p = C_p \cdot dT$, то для процесса с конечным изменением состояний системы получаем интеграл

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT, \quad (2.13)$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении.

Величина

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p. \quad (2.14)$$

Между величинами C_p и C_V и существует зависимость: $C_p = C_V + R$. Соблюдается соотношение $C_p > C_V$, т.к. величина C_p отражает не только изменение температуры, но и возможность производства работы. В случае калориметрического метода определения q_p возможность расширения системы обычно исключается.

В справочной литературе приводятся *молярные* стандартные энтальпии образования веществ $\Delta H_{f,298}^\circ$, их величины отнесены к 1 моль вещества, что приводит к единицам *кДж/моль*. Вклад энтальпии каждого вещества в величину ΔH° реакции определяется произведением $\nu_i \Delta H_{f,i}^\circ$, где ν_i – стехиометрический коэффициент перед веществом в уравнении реакции. Отсюда для ΔH_{298}° реакции можно записать сумму

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_{f,i}^{\circ},$$

т.е. при вычислении величины ΔH_{298}° проводится суммирование по всем веществам, участвующим в реакции (продукты реакции со знаком «+» и реагенты – со знаком «-»). Мольными величинами являются также S° , C_p° , ΔG_f° . Их изменения в химической реакции вычисляют по методикам, аналогичным той, которая описана для ΔH° реакции.

При переходе к химическим реакциям, которые происходят при температурах, отличных от 298 K, вычисления проводят следующим образом. Если температура в системе незначительно отличается от 298 K, то для вычислений используют стандартные значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$. В тех случаях, когда достаточна лишь оценка величины ΔH_T° , также используются стандартные значения энтальпии образования веществ – реагентов и продуктов реакции. Для более точных расчетов необходимо учитывать зависимость ΔH_T от T . Интегрирование уравнения (2.13) можно провести при условии, что величина ΔC_p является постоянной.

$$\Delta H = \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (2.15)$$

$$\text{или } \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1). \quad (2.16)$$

Далее можно принять в уравнении (2.16) $\Delta C_p \cong \Delta C_{p,298}$. Однако этот путь является достаточно грубым приближением и лучше использовать значения средней теплоемкости веществ для температурных интервалов (от 298 K до T), которые приводятся в справочной литературе. Достаточно точные результаты расчетов получаются, если использовать одну из зависимостей C_p от T , выраженных в виде одного из следующих степенных рядов (справедливы от 298 K до используемых на практике высоких температур):

$$C_p = a + vT + cT^2 + \dots, \quad (2.17a)$$

$$C_p = a + vT + c'T^{-2} + \dots, \quad (2.17б)$$

$$C_p = a'' + v''T + c''T^{-1/2} + \dots \quad (2.17в)$$

Значения коэффициентов a , v , c ; a , v , c' или a'' , v'' , c'' приводятся в справочной литературе.

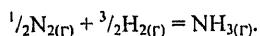
Допустим, что выполняется уравнение (2.17б). Для химической реакции вычисляют значения Δa , Δv , $\Delta c'$, что позволяет определить величину $\Delta C_{p,T}$.

$$\Delta C_{p,T} = \Delta a + \Delta v T + \Delta c' T^{-2}. \quad (2.18)$$

Выражение $\Delta C_{p,T}$ подставим в уравнение (2.13) и, взяв интеграл в пределах от 298 до T , получим

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta v}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c' \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298} \right).$$

Пример 2.1. Вычислим величину ΔH_{598}° (при 598 К) для реакции синтеза аммиака



Дадим оценку изменения величины ΔH_{598}° по сравнению с ΔH_{298}° .

Решение. $\text{N}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_{2(\text{г})}$ являются простыми веществами в наиболее устойчивом физическом состоянии (при стандартных условиях), и поэтому $\Delta H_f^{\circ}(\text{N}_2) = 0$, $\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2) = 0$ и величина $\Delta H_f^{\circ}(\text{NH}_3) = -46,0$ кДж/моль представляет энтальпию рассматриваемой реакции.

Для вычисления величины ΔH_{598}° воспользуемся стандартной величиной $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NH}_3)$ и зависимостью ΔC_p° от T : $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}$.

Выпишем из справочной литературы значения коэффициентов a , b , c' для веществ-участников реакции.

	$\text{N}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$	$\text{NH}_{3(\text{г})}$
a , Джс/(К·моль)	28,58	27,28	29,75
$b \cdot 10^{-3}$, Джс/(К ² ·моль)	3,77	3,26	25,10
$c' \cdot 10^5$, Джс·К/моль	-0,50	0,50	-1,55

Вычислим значения Δa , Δb и $\Delta c'$ для реакции:

$$\Delta a = -25,46; \quad \Delta b = -4,27 \cdot 10^{-3}; \quad \Delta c' = 2,05 \cdot 10^5.$$

Далее проведем вычисление величины ΔH_{598}° , используя уравнение (2.18).

$$\Delta H_{598}^{\circ} = -46000 \text{ Джс} - 25,46 \text{ Джс/К} \cdot 300 \text{ К} - \frac{4,27 \cdot 10^{-3}}{2} \text{ Джс/(К}^2 \cdot \text{моль)} \times \\ \times (598^2 - 298^2) \text{ К}^2 + 2,05 \cdot 10^5 \text{ Джс} \cdot \text{К} \cdot \left(-\frac{1}{598} + \frac{1}{298} \right) \cdot \frac{1}{\text{К}} = -53,9 \text{ кДжс}.$$

Все термодинамические величины отнесены к 1 моль NH_3 .

Ответ: $\Delta H_{598}^{\circ} = -53,8$ кДжс. Величина ΔH_{598}° возросла по сравнению с величиной ΔH_{298}° на 17,2 %.

Комментарий. Если вычисление величины ΔH_{598}° провести по уравнению (2.16) с использованием значений средней теплоемкости N_2 (29,79), H_2 (29,09) и NH_3 (40,17 Джс/(К·моль)) для температурного интеграла от 298 до 600 К, то получим $\Delta H_{598}^{\circ} = -52,1$ кДжс.

Пример 12.2. Идеальный газ в количестве 5 моль медленно нагрет при постоянном давлении $P = 1$ атм от 298 до 400 К. Вычислим для этого процесса значения w , q , ΔH и ΔU . Примем $C_p = \frac{5}{2}R$ (см. курс физики).

Решение. В данном примере рассматривается процесс медленного расширения идеального газа при постоянном P . Такой процесс можно принять как термодинамически обратимый.

Вычислим значение w . Работа расширения идеального газа при изменении объема от V_1 до V_2 в изобарном процессе описывается уравнением (2.3).

$$w = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1).$$

Зная, что $PV = nRT$, легко получить зависимость $w = -nR(T_2 - T_1)$.

Подставим в это уравнение численные значения известных величин и проведем вычисления:

$$w = -5 \text{ моль} \cdot 8,3 \text{ Джс/моль} \cdot \text{К} (400 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 4150 \text{ Джс} = -4,2 \text{ кДжс}.$$

Известно, что

$$q_p = nC_p\Delta T.$$

Используем это уравнение для вычисления.

$$q_p = nC_p\Delta T = 5 \text{ моль} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot (400\text{К} - 298\text{К}) = 10400 \text{ Дж} = 10,4 \text{ кДж}.$$

Для обратимого изобарного процесса

$$\Delta H = q_p = 10,4 \text{ кДж}.$$

Согласно первому закону термодинамики (см. уравнение (2.6))

$$\Delta U = q + w = 10,4 \text{ кДж} - 4,2 \text{ кДж} = 6,2 \text{ кДж}.$$

$$\text{Ответ: } w = -4,2 \text{ кДж}, q = 10,4 \text{ кДж}, \Delta H = 10,4 \text{ кДж} \text{ и } \Delta U = 6,2 \text{ кДж}.$$

2.2. Второй закон термодинамики. Энтропия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса

Первый закон термодинамики утверждает, что любой процесс протекает без изменения общей энергии вселенной, включающей в себя выбранную систему и окружающее пространство. При этом могут происходить изменения энергии одновременно в системе и окружающем пространстве. Однако энергия не остается единственным критерием самопроизвольных процессов в системе. Более того, самопроизвольный процесс может протекать без какого-либо изменения энергии системы. Так, если идеальный газ спонтанно расширяется в вакуум и процесс протекает изотермически, то внутренняя энергия системы при этом не изменяется. Кинетическая теория газов и опыт показывают, что *энергия идеального газа не зависит от его объема*. С других позиций можно утверждать, что теплота самопроизвольно переходит от нагретого тела к холодному. Это не противоречит первому закону термодинамики, т.к. энергия вселенной при этом не изменяется. Однако первому закону не противоречит и обратный переход теплоты, но он самопроизвольно не происходит. *Вопрос о возможности и направлении самопроизвольных процессов решают с помощью второго закона термодинамики.*

Исходя из наблюдения природных явлений, можно предвидеть направление передачи теплоты или совершения работы расширения газа и на основе этих наблюдений дать частные формулировки второго закона термодинамики. Однако наиболее общую формулировку закона можно получить, если ввести еще одну функцию состояния системы – **энтропию**. Она характеризует самопроизвольный процесс как переход от состояния с низкой вероятностью осуществления в состояние с более высокой (или максимально возможной) вероятностью осуществления. Далее перейдем к более детальному знакомству с энтропией. Предварительно отметим лишь то, что второй закон термодинамики носит статистический характер. Он применим к системам, включающим в себя большое число частиц.

Определение энтропии можно дать разными способами. Наиболее распространенные из них являются статистический и термодинамический.

Статистическое определение энтропии. *Энтропия (s) есть мера вероятности существования системы.* Ее можно представить и как меру неупорядоченности (бес-

порядка) состояния системы. Зависимость между энтропией s и термодинамической вероятностью существования системы W была установлена Л.Больцманом и представлена в логарифмической форме

$$s = k \ln W, \quad (2.19)$$

где k – постоянная Больцмана,

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

Людвиг Больцман – австрийский физик (1844 – 1906). В Вене есть памятник Л.Больцману, на котором написано его знаменитое уравнение.

За счет логарифмической формы этой зависимости изменение энтропии можно вычислить с помощью операций сложения и вычитания, в то время как вероятности перемножаются. Так, при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии Δs составит

$$\Delta s = s_2 - s_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}. \quad (2.20)$$

Зависимость (2.19) позволяет дать определение энтропии. *Энтропия – это логарифмическое выражение термодинамической вероятности существования системы.* Термодинамическая вероятность, в отличие от математической вероятности, больше единицы.

С другой стороны, зависимость между s и W в такой форме не удобна для практического применения из-за ее опоры на микросостояния системы. В реальных системах число микросостояний огромно. Достаточно вспомнить, что 1 моль вещества содержит число индивидуальных частиц (атомы или молекулы), равное числу Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Вычислять число микросостояний в сложной системе не имеет смысла. Более удобно было бы рассматривать энтропию как макроскопическое свойство материи (как и другие термодинамические функции). Выход был найден: в уравнении (2.19) для *микросостояния системы* левую и правую части умножили на число Авогадро:

$$s \cdot N_A = k \cdot N_A \ln W = R \ln W.$$

Произведение $k \cdot N_A$ есть универсальная газовая постоянная, а произведение $s \cdot N_A$ становится молярной энтропией (относится к 1 моль вещества). Далее мы будем иметь дело преимущественно с этой величиной. Для ее обозначения ввели символ S . Таким образом, уравнение для определения энтропии приобретает окончательный вид

$$S = R \ln W. \quad (2.21)$$

Единицы измерения энтропии – $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, где K – температура Кельвина.

В отличие от U и H энтропия выражается абсолютными значениями, определение которых стало возможным благодаря представлению о том, что *энтропия совершенного кристалла при температуре, доведенной до абсолютного нуля (0 K), равна нулю.* Это обобщение является **третьим законом термодинамики**. Сказанное справедливо для совершенных кристаллов всех чистых элементов и соединений.

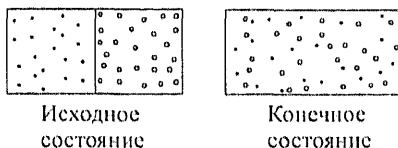
Представим себе кристалл, температура которого доведена до абсолютного нуля. Его атомы «вмерзают» в узлы кристаллической решетки. Вещество становится пре-

дельно упорядоченным. Если кристалл совершенный в том смысле, что существует только в одном варианте, то величина $W = 1$ и $S = R \ln 1 = 0$.

При повышении температуры вещество становится менее упорядоченным и энтропия возрастает. Речь идет фактически об изменении энтропии $\Delta S = S_T - S_0$, где S_T – энтропия вещества при некоторой температуре T , S_0 – энтропия его при температуре, достигшей абсолютного нуля. Если $S_0 = 0$ (согласно третьему закону термодинамики), то $\Delta S = S_T$ и, следовательно, энтропия выражается абсолютными значениями.

Рассмотрим примеры, иллюстрирующие статистический подход к оценке изменения энтропии. Обратимся к системе, перемена состояния которой не сопровождается изменением энергии, и единственным переменным параметром которой является энтропия. Пусть два благородных (одноатомных) газа, например He и Ne, находятся в термостатированном герметичном сосуде (изолированная система). Исходное состояние – He и Ne разделены перегородкой, конечное состояние – He и Ne смешались (перегородка разрушена).

До смешения газов система имела наиболее упорядоченное состояние (каждый вид газа заключен в своей части системы). После удаления перегородки идет процесс самопроизвольного смешения газов (см. схему). Беспорядок в системе возрастает (любой атом в результате хаотического движения может занимать любую точку внутри всего объединенного пространства). Вероятность существования системы в конечном состоянии выше, чем в исходном. Энтропия системы при смешении газов возрастает.



Продолжим рассмотрение энтропии со статистических позиций и попытаемся более количественно оценить энтропию разных состояний системы. Представим себе коробку (систему), разделенную на две части. Перегородка позволяет шарам (атомам) переходить из одной части в другую. Вычислим число вариантов (*микросостояний*), которые возможны при разном распределении атомов (рис. 2.3).

Для одного атома в системе с непроницаемой перегородкой возможен только один вариант, $W = 1$. Это наиболее упорядоченное состояние данной системы. После того как перегородка стала проницаемой, один атом имеет два варианта распределения, $W = 2$. Для двух атомов возможны четыре варианта распределения, $W = 4$, а для трех атомов – восемь вариантов, $W = 8$. Число микросостояний возрастает в соответствии с формулой $W = 2^n$, где n – число атомов в системе. Эти выкладки подтверждают пропорциональность между энтропией S и вероятностью существования W , выраженной числом микросостояний системы.

Применим выражение Больцмана для количественной оценки изменения энтропии системы по мере увеличения числа частиц n . Известно, что

$$\Delta s = s_2 - s_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}.$$

Если рассматриваемая система включает в себя три атома, то число микросостояний системы возрастает до $2^3 = 8$. Отсюда при $W_1 = 1$

$$\Delta s = k \ln 8 = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Джс/К} \cdot \ln 8 = 2,87 \cdot 10^{-23} \text{ Джс/К}.$$

Результат не связан с количеством вещества в молях, что проявилось в единицах энтропии. В этом случае при малом числе частиц изменение энтропии Δs составляет совсем малую величину.

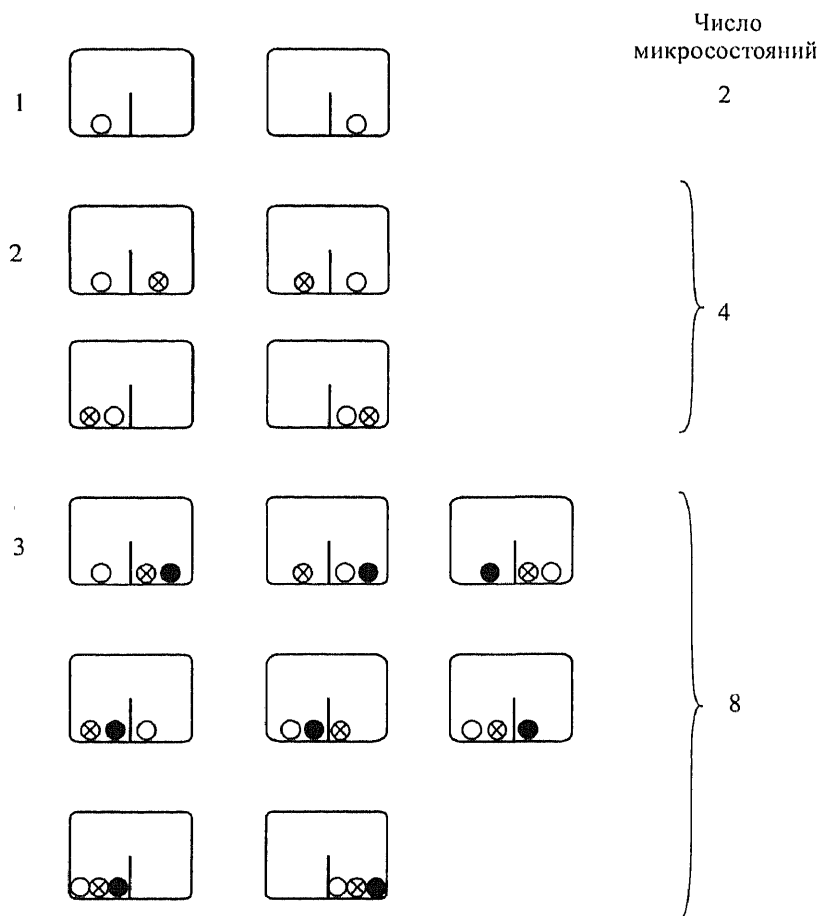


Рис. 2.3. Число микросостояний для одного, двух и трех шаров

Пример 2.3. Идеальный газ, находящийся в цилиндре под поршнем, сжат до давления 10 атм и занимает объем 1000 см³. Далее газ самопроизвольно расширяется при постоянной температуре 298 К. Его давление становится равным 1 атм. Вычислим изменение энтропии в этом процессе.

Решение. Вероятность того, что некоторое число атомов находится в объеме V_2 , пропорциональна величине V_2 , что можно записать в форме соотношения: $W_1 = CV_1$, где C – некоторая константа. Для объема V_2 это же соотношение примет вид $W_2 = CV_2$. Тогда уравнение (2.20) можно записать в форме

$$\Delta S = s_2 - s_1 = k \ln (V_2/V_1). \quad (2.22)$$

Поскольку T постоянна, то изменение энтропии для макросостояния системы выразим через изменение как V , так и P (взаимосвязь их известна), тогда

$$\Delta S = nR \ln (P_1/P_2). \quad (2.23)$$

Вычислим число молей газа n .

$$n = PV/RT = (10 \text{ атм} \cdot 1000 \text{ см}^3 \cdot \frac{1 \text{ дм}^3}{1000 \text{ см}^3}) / \{0,082 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 298 \text{ К}\} = 0,41 \text{ моль}.$$

Подставим численные значения всех величин в уравнение для расчета ΔS и проведем вычисления, принимая температуру постоянной.

$$\Delta S = nR \ln (P_1/P_2) = 0,41 \text{ моль} \cdot 8,31 \text{ Джс} / (\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot \ln(10 \text{ атм} / 1 \text{ атм}) = 7,84 \text{ Джс/К}.$$

Комментарий. Данный пример показывает, что процесс самопроизвольного изотермического расширения идеального газа может быть количественно охарактеризован величиной ΔS . В ходе такого процесса происходит рассеивание молекул газа и рассеяние связанной с ними энергии. Энтропия выступает в качестве меры рассеяния энергии.

Термодинамическое определение энтропии. Термодинамика позволяет определить энтропию через приведенную теплоту, что впервые осуществил Клаузиус. Для обратимого изотермического процесса изменение энтропии системы описывается уравнением

$$dS_{\text{сист}} = \frac{\delta q_{\text{обр}}}{T}. \quad (2.24)$$

Величина $\delta q_{\text{обр}}/T$ называется *элементарной приведенной теплотой*. Она представляет собой частное от деления бесконечно малой теплоты на температуру, при которой теплота поглощается системой.

Казалось бы, благодаря равенству (2.24) ставится под сомнение независимость энтропии от пути перехода. Но в действительности никакого противоречия нет. Ранее было показано, что $\delta q_{\text{необр}} < \delta q_{\text{обр}}$. Поэтому $\frac{\delta q_{\text{обр}}}{T} \neq \frac{\delta q_{\text{необр}}}{T}$. Равенство $dS = \delta q_{\text{обр}}/T$ должно выполняться только для процессов, протекающих обратимо. В этом случае $\delta q_{(1 \rightarrow 2)} = -\delta q_{(2 \rightarrow 1)}$. Для необратимых процессов выполняется неравенство $dS > \delta q_{\text{необр}}/T$, которое связано с уменьшением величины $\delta q_{\text{необр}}$. Поэтому в общем случае рассматриваемое соотношение записывается в форме

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}. \quad (2.25)$$

Для изолированной системы $\delta q = 0$ и $dS \geq 0$. Таким образом, в изолированных системах в обратимых процессах $dS = 0$, т.е. энтропия остается неизменной, а в необратимых (самопроизвольных) процессах $dS > 0$. Иными словами, *в изолированных системах самопроизвольные процессы идут в сторону возрастания энтропии* (одна из формулировок второго закона термодинамики). Энтропия достигает максимально возможного уровня в состоянии равновесия.

С целью определения конечного изменения энтропии ΔS в системе при $\delta q \neq 0$ (неизолированные системы) необходимо просуммировать элементарные приведенные теплоты в заданных пределах, что выполняется интегрированием. Так, если система переходит из состояния 1 в состояние 2 в ходе обратимого процесса, то изменение энтропии определяется уравнением

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{обр}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta q_{\text{обр}} = q_{\text{обр}} / T \quad (T \text{ постоянна}). \quad (2.26)$$

Чтобы лучше почувствовать взаимосвязь S и q , попытаемся вначале опереться на интуитивный подход. Как неоднократно отмечалось, тепловая энергия обусловлена беспорядочным движением частиц. Очевидно, при нагревании системы беспорядок в движении частиц будет усиливаться, что должно привести к росту энтропии. Можно также представить, что подвод в систему одинакового количества теплоты вызовет в ней больший беспорядок при низкой температуре, чем при высокой температуре. Отсюда можно ожидать прямо пропорциональную зависимость энтропии от теплоты и обратно пропорциональную – от температуры.

Приведем более строгое *доказательство взаимосвязи энтропии и теплоты*. Для изотермического обратимого процесса расширения идеального газа согласно уравнению (2.9) можно составить равенство

$$q_{\text{обр}} = -w_{\text{обр}}. \quad (2.27)$$

Тогда уравнение (2.4), $w_{\text{обр}} = -nRT \ln(V_2 / V_1)$, заменим эквивалентным ему выражением для 1 моль газа

$$q_{\text{обр}} = RT \ln(V_2 / V_1). \quad (2.28)$$

С учетом уравнения (2.26) можно записать

$$\Delta S = R \ln(V_2 / V_1). \quad (2.29a)$$

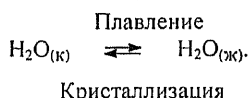
Уравнение (2.22), рассмотренное в примере 2.3, представим в форме, отражающей макросостояния системы,

$$\Delta S = R \ln(V_2 / V_1). \quad (2.29б)$$

Из сопоставления уравнений (2.29a) и (2.29б) следует вывод: статистический и термодинамический подходы в отношении определения энтропии приводят к одинаковому результату.

Пример 2.4. Определим изменение энтропии в процессе таяния льда, если известно, что $\Delta H^\circ_{\text{пл}} = 6025 \text{ Дж/моль}$.

Решение. Процесс таяния льда можно считать термодинамически обратимым:



Он протекает при практически постоянных P и T . Величина dH является полным дифференциалом. Согласно уравнению (2.12) можно записать

$$q_p = \Delta H = \Delta H^\circ_{\text{пл}}$$

Исходя из уравнения (2.24) при постоянной температуре, получим выражение

$$\Delta S^\circ_{\text{пл}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{пл}}}{T}$$

Подставим в это выражение известные величины и проведем вычисления.

$$\Delta S^\circ_{\text{пл}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{пл}}}{T} = \frac{6025 \text{ Дж/моль}}{273,15 \text{ К}} = 22,06 \frac{\text{ Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Комментарий. Энтропия системы возрастает, т.к. при таянии льда вода переходит из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Полезно представить в качественной форме относительное изменение энтропии ΔS при фазовых превращениях: твердое тело – жидкость – газ (рис. 2.4). Энтропия

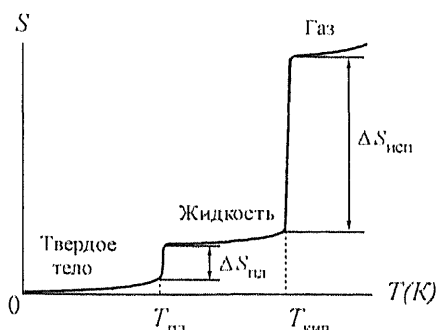


Рис.2.4. Схематическая зависимость S от T при фазовых превращениях: твердое тело – жидкость – газ

изменяется скачками.

При этом $\Delta S_{пл} < \Delta S_{исп}$, что согласуется со степенью разупорядочения вещества при его плавлении и испарении. В промежутках между фазовыми превращениями энтропия плавно возрастает с повышением температуры. Поскольку наиболее резкое изменение энтропии связано с газообразным состоянием веществ, роль «энтропийного фактора» приходится особенно учитывать в химических реакциях, которые сопровождаются выделением или поглощением газов. Очевидно, если в ходе реакции выделяется газ, то энтропия системы (закрытая система) возрастает. Если в ходе химической реакции число молей газа уменьшается, то энтропия понижается.

Изменение энтропии при химических реакциях ΔS° . Величину ΔS° вычисляют по методике, аналогичной той, которая используется для вычисления величины ΔH_{298}° (см. уравнение (2.15)).

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum_j \nu_j S_{298,j}^\circ \quad (2.30)$$

Различие состоит лишь в том, что при расчете ΔS_{298}° используются абсолютные значения S_{298}° , т.е. энтропии веществ в стандартных условиях, в то время как для расчета ΔH_{298}° необходимы значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ – энтальпии образования веществ. В обоих случаях значения S_{298}° и $\Delta H_{f,298}^\circ$ суммируются с учетом стехиометрического коэффициента перед каждым веществом в уравнении химической реакции.

Для определения зависимости энтропии от температуры обратимся к уравнению (2.26).

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q_{обр}}{T}$$

Если реакция идет при постоянном P и состояния системы задаются температурами T_1 и T_2 , то уравнение (2.26) приобретает вид

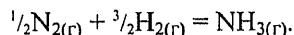
$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p dT}{T} \quad (2.31)$$

Интегрирование уравнения при условии постоянства величины ΔC_p приводит к выражению

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.32)$$

Дальнейшие вычисления проводятся по тем же методикам, которые были использованы при определении величин $\Delta C_{p,T}$ или ΔH_T° (см. пример 2.1).

Пример 2.5. Вычислим величину ΔS_{573}° для реакции синтеза аммиака



Решение. Для определения величины ΔS_{298}° используем справочные значения S_{298}° для веществ – участников реакции.

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= \sum_i \nu_i \cdot S_{i,298}^\circ = \nu_{NH_3} \cdot S_{298}^\circ(NH_3) - \nu_{N_2} \cdot S_{298}^\circ(N_2) - \nu_{H_2} \cdot S_{298}^\circ(H_2) = \\ &= 1 \cdot 193 \text{ Джс / К} - 1/2 \cdot 192 \text{ Джс / К} - 3/2 \cdot 131 \text{ Джс / К} = -100 \text{ Джс / К}. \end{aligned}$$

Для вычисления величины ΔS_{573}° применим уравнение (2.32). Величину $\Delta C_{p,573}$ определим, используя значения коэффициентов a , b и c' , приведенные в примере 2.1.

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^2 = -25,46 \text{ Джс / (К·моль)} - 4,72 \cdot 10^{-3} \text{ Джс / (К}^2 \cdot \text{моль)} \times \\ &\times 573 \text{ К} - 2,05 \cdot 10^5 \text{ Джс·К / моль} \cdot (573)^{-2} \text{ К}^{-2} = -26,08 \text{ Джс / (К·моль)}. \end{aligned}$$

Отсюда для реакции при постоянном P

$$\begin{aligned} \Delta S_{573}^\circ &= \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = -100 \text{ Джс / К} + (-26) \text{ Джс / К} \cdot \ln \frac{573}{298} = \\ &= -100 \text{ Джс / К} - 17 \text{ Джс / К} = -117 \text{ Джс / К}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta S_{573}^\circ = -117 \text{ Джс / К}$.

Объединение первого и второго законов термодинамики. Подставим в уравнение (2.10) выражение (2.24) $\delta q = TdS$ (для обратимых процессов). В итоге получим

$$TdS = dU + PdV \quad (2.33a)$$

или

$$dU = TdS - PdV, \quad (2.33б)$$

где dS относится к системе ($dS_{\text{сист}}$) и включает в себя изменения энтропии за счет процессов внутри системы и за счет теплообмена системы с окружающим пространством.

Полученные уравнения подтверждают, что для системы, способной совершать только работу расширения, энтропия является функцией внутренней энергии системы U и ее объема V .

Если устанавливается равновесие, то $dV = 0$ и $dS = 0$, и в системе будет минимум внутренней энергии. Но если равновесия еще нет и система движется к равновесию за счет неравновесного процесса, то $dq < TdS_{\text{сист}}$ и уравнения (2.33a) и (2.33б) превращаются в неравенства:

$$TdS > dU + PdV \quad (2.34a)$$

или

$$dU + PdV - TdS < 0. \quad (2.34б)$$

Уравнение (2.34a) можно распространять на системы, способные совершать как работу расширения, так и полезную работу. Тогда для обратимых и необратимых процессов

$$TdS \geq dU + PdV + \delta w_{\text{полезн}}. \quad (2.35)$$

Продифференцируем уравнение (2.11).

$$dH = dU + PdV + VdP.$$

Заменим в этом уравнении величину dU ее выражением согласно уравнению (2.33б).

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP. \quad (2.36)$$

После сокращения получаем

$$dH = TdS + VdP. \quad (2.37)$$

Уравнение (2.37) представляет собой форму записи первого закона термодинамики через энтальпию. При постоянном давлении, когда $dP = 0$, $dH = TdS$, или $dH = \delta q_p$, т.е. теплота трансформируется в энтальпию системы. Но это равенство справедливо только для систем, которые не производят полезную работу, а последняя может совершаться и без расширения системы.

Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Энтропия системы как критерий направления самопроизвольных процессов достаточна лишь для изолированных систем. При переходе к закрытым системам, которые могут обмениваться с окружающим пространством энергией (в форме теплоты и работы), необходимо учитывать изменение энтропии в окружающем пространстве или даже во Вселенной в целом. Однако удастся ограничиться рассмотрением только системы, если ввести новые функции состояния системы (при постоянных T и V или T и P).

Преобразуем уравнение (2.35) к виду

$$\delta w_{\text{полезн}} \leq TdS - dU + PdV. \quad (2.38)$$

Рассмотрим процессы при постоянных T и V (*изохорно-изотермические процессы*). При постоянном V работа расширения равна нулю и уравнение (2.38) приобретает более простую форму:

$$\delta w_{\text{полезн}} \leq TdS - dU = -d(U - TS). \quad (2.39)$$

Это уравнение позволяет ввести еще одну функцию состояния системы:

$$A = U - TS, \quad (2.40)$$

которую называют *энергией Гельмгольца*. Она является экстенсивным свойством системы.

Из соотношения

$$\delta w_{\text{полезн}} \leq -dA \quad (2.41)$$

следует, что изменение энергии Гельмгольца представляет собой максимальную полезную работу, которую может совершать система в изохорно-изотермическом процессе. Однако максимальная работа системы, когда $\delta w_{\text{полезн}} = -dA$, достигается только в обратимых процессах.

Работу химической реакции можно получить близкой к максимальной, если реакцию провести медленно, не допуская больших отклонений от равновесных условий, например в гальваническом элементе.

Если система совершает необратимый процесс между теми же исходным и конечным состояниями, которые реализованы в обратимом процессе, то работа будет меньше. Часть энергии может превращаться в теплоту и рассеиваться в окружающем пространстве.

Таким образом, максимальная полезная работа обратимого изохорно-изотермического процесса равна убыли энергии Гельмгольца, которая достигает минимального уровня в условиях равновесия. Самопроизвольный процесс может протекать только в том случае, если уровень энергии Гельмгольца в системе понижается.

Рассмотрим процессы при постоянных T и P (изобарно-изотермические процессы). Работа расширения может совершаться, и уравнение (2.38) сохраняется в полном виде. Подставим в это уравнение величину A и получим

$$\delta w_{\text{полезн}} \leq dA - PdV = -d(A + PV). \quad (2.42)$$

Введем обозначение и представим новую функцию состояния – энергию Гиббса:

$$G = A + PV. \quad (2.43)$$

G – функция состояния системы, которая называется энергией Гиббса.

Дж. Уиллард Гиббс (1839–1903) – профессор математической физики Йельского университета. С учетом зависимости (2.40) энергию Гиббса можно выразить уравнением

$$G = U - TS + PV. \quad (2.44)$$

Если принять во внимание, что $H = U + PV$ (см. уравнение 2.11), то уравнение (2.44) преобразуется к виду

$$G = H - TS. \quad (2.45)$$

Возвратимся к уравнению (2.44) и проведем его дифференцирование

$$dG - dU = VdP + PdV - TdS - SdT.$$

Подставим в это уравнение выражение для dU согласно уравнению (2.33б). После сокращений получим

$$dG = VdP - SdT. \quad (2.46)$$

Равенство сохраняется только в обратимых процессах. В общем случае, для обратимых и необратимых процессов уравнение (2.46) приобретает вид

$$dG - VdP + SdT \leq 0. \quad (2.47)$$

Это уравнение определяет dG как важный критерий направления и равновесия самопроизвольных процессов. При постоянных T и P , т.е. в изобарно-изотермических процессах, с учетом конечных состояний системы *самопроизвольные процессы протекают*:

$$\text{в прямом направлении при } \Delta G < 0, \quad (2.48a)$$

$$\text{в обратном направлении при } \Delta G > 0, \quad (2.48б)$$

$$\text{наступает равновесие при } \Delta G = 0. \quad (2.48в)$$

Физический смысл энергии Гиббса как способности системы совершать максимальную полезную работу можно вывести из ее определения согласно уравнению (2.45). Продифференцируем это уравнение.

$$dG = dH - TdS - SdT. \quad (2.49)$$

При постоянной T эта зависимость приобретает вид

$$dG = dH - TdS. \quad (2.50)$$

Используя равенство $dH = \delta q_p$ (см. уравнение (2.12)), заменим величину dH в этом уравнении величиной δq_p .

$$dG = \delta q_p - TdS.$$

Но принимая равенство $dH = \delta q_p$ (см. раздел 2.1), мы ограничились системами, которые могут совершать только работу расширения. В общем случае следует учитывать также полезную работу

$$dG = \delta q_p - \delta w_{\text{полезн}} - TdS.$$

В термодинамически обратимом процессе полезная работа становится максимальной.

$$dG = \delta q_{p,\text{обр}} - \delta w_{\text{полезн.макс}} - TdS.$$

С другой стороны, согласно определению

$$dS = dq_{p,\text{обр}}/T \quad \text{или} \quad q_{p,\text{обр}} = TdS.$$

Таким образом,

$$dG = TdS - \delta w_{\text{полезн.макс}} - TdS = -d w_{\text{полезн.макс}}. \quad (2.51)$$

Отсюда следует, что *изменение энергии Гиббса представляет собой максимальную полезную работу, которую может совершать система в изобарно-изотермическом процессе.*

В необратимых процессах, которые могут протекать самопроизвольно, $w_{\text{полезн}} < w_{\text{полезн.макс}}$.

Соответственно

$$-dG > d w_{\text{полезн.}}$$

Или, в общем виде,

$$\delta w_{\text{полезн}} \leq -dG. \quad (2.52)$$

Таким образом, в обратимых процессах $\delta w_{\text{полезн}} = -dG$. В необратимых процессах $\delta w_{\text{полезн}} < -dG$, т.е. полезная работа уменьшается и часть энергии расходуется на производство энтропии внутри системы.

На практике мы часто имеем дело с системами, которые в той или иной мере можно рассматривать как закрытые и процессы в которых осуществляются при постоянных T и P , обычно при $P_{\text{внеш}} = 1 \text{ атм}$. Поэтому важнейшим критерием направления, полноты прохождения и равновесия таких процессов является энергия Гиббса. В практических расчетах для систем, процессы в которых приводят к конечному изменению состояний, для вычисления энергии Гиббса используется уравнение, которое называют *уравнением Гиббса–Гельмгольца*.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (2.53)$$

Энергия Гиббса – экстенсивное свойство. Но парциальная молярная энергия Гиббса как удельная величина становится интенсивным свойством (см. раздел 2.3). Единицы измерения ΔG° , кДж/моль, следуют из самого уравнения (2.53): ΔH° , кДж/моль, и $T\Delta S^\circ$, кДж/моль, т.е. каждый член уравнения выражается в единицах энергии.

Энергию Гиббса называют также *свободной энергией* (хотя термин «свободная энергия» впервые был введен для обозначения энергии Гельмгольца), *свободной энтальпией*, или *изобарно-изотермическим потенциалом*.

В образной форме можно представить, что процесс в системе идет благодаря некоторому запасу в ней свободной энергии, которая доступна для производства полезной работы. В ходе процесса свободная энергия расходуется и ее уровень понижается. Если процесс осуществляется, то независимо от того, производит он работу или нет, или приводит к росту энтропии, способность системы выполнять работу теряется, что эквивалентно уменьшению свободной энергии системы.

В справочной литературе обычно приводятся значения молярных стандартных энергий Гиббса образования веществ $\Delta G_{f,298}^\circ$, что позволяет проводить вычисление ΔG_{298}° реакций суммированием

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^\circ.$$

Вычисления величин ΔG_{298}° для химических реакций можно проводить по методике, аналогичной той, которая изложена в примере 2.5, или, вычислив предварительно значения ΔH° и ΔS° , использовать для расчета уравнение (2.53).

Температурная зависимость ΔG_T° может быть учтена путем корректировки величин ΔH_T° и ΔS_T° . Можно получить и непосредственно зависимость ΔG_T° от T , исходя из уравнения (2.46):

$$dG = VdP - SdT.$$

Проведем интегрирование этого уравнения при постоянном P и примем $T_1 = 298 \text{ K}$.

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - \int_{298}^T \Delta S dT. \quad (2.54)$$

Одно из возможных решений имеет вид

$$\int_{298}^T \Delta S dT = \Delta S_{298}^\circ (T - 298) + \Delta C_{p,298} (T \ln T - T - T \ln 298 + 298). \quad (2.55)$$

Возвратимся к анализу уравнения (2.46). Оно характеризует зависимость G от P и T , которую иначе можно записать как $G(P, T)$. Соответственно дифференциал dG можно выразить через частные производные

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V, \quad (2.56a)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S. \quad (2.56b)$$

Полученные зависимости показывают, как изменяется энергия Гиббса под влиянием давления и температуры.

Исходя из выражения (2.56b), выведем зависимость G от T в несколько иной форме. По определению (см. уравнение (2.45))

$$G = H - TS \quad \text{или} \quad S = (H - G)/T.$$

Согласно выражению (2.56b) получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = (G - H)/T.$$

Составим выражение для производной

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P + G \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) \right]_P = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{G}{T} \right) \right]$$

и после подстановки в него выражения для $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ и преобразования приходим к зависимости

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -H/T^2.$$

Для химической реакции эта зависимость приобретает форму

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_P = -\Delta H/T^2. \quad (2.57a)$$

Составим выражение разности таких зависимостей для T_1 и T_2 (при $T_2 > T_1$).

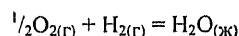
$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p \cong \frac{\Delta G_{T_2}/T_2 - \Delta G_{T_1}/T_1}{T_2 - T_1}.$$

При небольшом различии температур T_1 и T_2 для приближенных расчетов можно использовать следующую форму уравнения:

$$\Delta G_{T_2} \cong (T_2/T_1)\Delta G_{T_1} - \left[\frac{T_2(T_2 - T_1)}{T_1^2} \right] \Delta H_{T_1}. \quad (2.57б)$$

Из полученного уравнения следует, что характер зависимости ΔG от T определяется знаком и величиной ΔH .

Пример 2.6. Химическая реакция



проведена в топливном элементе (процессы окисления и восстановления протекают на разных электродах) при стандартных условиях ($P = 1 \text{ атм}$) и $T = 298 \text{ К}$, и полученная при этом энергия использована для совершения электрической работы. Определим величину возможной максимальной электрической работы. Вычислим также теплоту реакции, если при этом получена максимальная электрическая работа.

Решение. Вычислим значения ΔH_{298}° и ΔG_{298}° реакции.

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - 1/2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_{2(\text{г})}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_{2(\text{г})}) = -285,85 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - 1/2 \Delta G_f^\circ(\text{O}_{2(\text{г})}) - \Delta G_f^\circ(\text{H}_{2(\text{г})}) = -237,18 \text{ кДж/моль}.$$

Если электрическая работа совершается в процессе, близком к обратимому, то согласно уравнению (2.54) полезная работа будет максимальной

$$w_{\text{полезн. макс}} = -\Delta G^\circ. \text{ Отсюда } w_{\text{полезн. макс}} = -\Delta G = 237,18 \text{ кДж/моль}.$$

Полезной работе, получаемой от топливного элемента, приписывают положительный знак, но система при этом теряет энергию. Учтем это в последующем расчете.

В более полную форму уравнения (2.12) необходимо включить величину $w_{\text{полезн. макс}}$.

$$q_p = \Delta H^\circ + w_{\text{полезн. макс}}$$

Перед величиной $w_{\text{полезн. макс}}$ в уравнении поставлен знак «+», что позволяет вычесть эту величину из абсолютного значения энтальпии реакции ΔH° .

Тогда

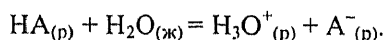
$$q_p = \Delta H^\circ + w_{\text{полезн. макс}} = -285,85 \text{ кДж/моль} + 237,18 \text{ кДж/моль} = -48,67 \text{ кДж/моль}.$$

Оставшуюся часть энергии в количестве $48,67 \text{ кДж/моль}$ система теряет в результате теплообмена с окружающей средой.

Комментарий. Даже в случае обратимого процесса, несмотря на получение от процесса в системе максимальной полезной работы, некоторая доля энергии, минимальная в этих условиях, расходуется на теплообмен системы с окружающим пространством (и на работу расширения, если она совершается).

2.3. Процессы в системах переменного состава. Химический потенциал. Активность и фугитивность

В простых системах состав остается постоянным, независимо от протекающих процессов. В них нет изменения числа молей любого вещества, т.е. $dn_i = 0$, где n_i – число молей i -го вещества. Пример такой системы – расширение идеального газа. В системах переменного состава переход из одного состояния в другое сопровождается изменением числа молей веществ, участвующих в превращениях, т.е. $dn_i \neq 0$. Так, в гомогенной системе (раствор) протекает реакция ионизации кислоты



Реакция сопровождается уменьшением числа молей $\text{HA}_{(p)}$ и увеличением числа молей $\text{H}_3\text{O}^+_{(p)}$ и $\text{A}^-_{(p)}$, а число молей $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ можно принять примерно постоянным.

Для описания изменения состава системы в ходе реакции введем характеристику, которую можно назвать *мерой реакции* $d\xi$. Тогда изменение количества вещества в молях выразится соотношением

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (2.58a)$$

или в форме приращений

$$\Delta n_i = \nu_i \Delta \xi, \quad (2.58b)$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент перед символом i -го вещества в уравнении реакции и $\Delta \xi$ – мера реакции, *моль*.

Мера реакции выполняет роль координаты состава для химической реакции. Тогда при каждом шаге изменения $\Delta \xi$ (в молях) количество продукта реакции возрастает согласно соотношению $\nu_i \Delta \xi$, а количество реагента уменьшается на величину $(-\nu_i) \Delta \xi$.

Применительно к рассматриваемой реакции результаты таковы: для $\text{HA}_{(p)}$ $\nu d\xi < 0$ (идет уменьшение количества вещества), а для $\text{H}_3\text{O}^+_{(p)}$ и $\text{A}^-_{(p)}$ $\nu d\xi > 0$ (идет увеличение количества вещества).

При химических превращениях изменяется не только число молей каждого участника реакции dn_i , но и может изменяться общее число молей вещества в системе. Однако согласно закону сохранения массы должно соблюдаться условие $\sum dm_i = 0$. Поэтому для химических реакций выполняется соотношение

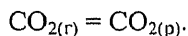
$$\sum dm_i = (\sum \nu_i M_i) d\xi = 0$$

и т.к. $d\xi > 0$, то

$$\sum \nu_i M_i = 0, \quad (2.59)$$

где M_i – молекулярная масса i -го вещества.

В гетерогенной системе процесс может сопровождаться перераспределением вещества между фазами. Например, в закрытой системе находится газ и вода и между ними распределяется CO_2 . Происходит превращение



Рассматривая двухфазную систему, такие параметры, как V и S , относим к системе в целом, а параметры ее состава $n_{\text{CO}_{2(\text{г})}}$ и $n_{\text{CO}_{2(\text{п})}}$ – отдельно к каждому из состояний CO_2 . Ход реакции будет характеризоваться образованием продукта реакции

$$\frac{\Delta n_{\text{CO}_{2(\text{п})}}}{\nu_{\text{CO}_{2(\text{п})}}} = \Delta \xi$$

или при $\nu_{\text{CO}_{2(\text{п})}} = 1$

$$\Delta n_{\text{CO}_{2(\text{п})}} = \Delta \xi.$$

Число молей исходного вещества будет уменьшаться, и при $\nu_{\text{CO}_{2(\text{п})}} = 1$ получим выражение

$$-\Delta n_{\text{CO}_{2(\text{г})}} = \Delta \xi.$$

Оба примера показывают, что функции состояния в системах переменного состава должны определяться не только такими параметрами, как например T и P , но и n_i , т.е. составом.

Для неизолированных систем при постоянных T и P наиболее удобной для практического применения функцией состояния является энергия Гиббса. Рассмотрим методику ее применения для систем переменного состава.

Выразим полный дифференциал функции $G = f(T, P, n_i)$ через частные производные:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} \cdot dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \cdot dn_i, \quad (2.60)$$

где n_j – постоянное количество молей всех компонентов за исключением последней производной, в которой переменной является величина dn_i (для i -го компонента).

Введем обозначение

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}. \quad (2.61)$$

μ_i – **химический потенциал** i -го компонента.

Аналогичным путем можно определить химический потенциал, используя иные молярные свойства, такие как энтальпия, энтропия, объем, теплоемкость. Однако наиболее распространено определение его через энергию Гиббса.

Химический потенциал компонента является *парциальной молярной величиной*. После отнесения к единице количества вещества (1 моль) свойство становится удельным, т.е. интенсивным. Парциальное молярное свойство i -го компонента, входящего

в многокомпонентную фазу, не может изменяться произвольно. Содержание i -го компонента в фазе определяется его молярной долей, которая связана с общим содержанием компонентов в фазе $x_i = n_i / \sum n_i$.

Таким образом, химический потенциал компонента в смеси газов или в растворе может быть определен как часть общей энергии Гиббса сложной системы, относящаяся к данному компоненту. С учетом физического смысла энергии Гиббса можно сказать, что *химический потенциал отражает увеличение способности системы производить полезную работу при добавлении бесконечно малого количества i -го компонента, если T и P поддерживаются постоянными*. Уместно еще раз напомнить, что эта величина отнесена к 1 моль вещества.

Парциальные молярные свойства чистых веществ совпадают с их соответствующими молярными свойствами. Так, химический потенциал чистого газа, жидкости или твердого вещества является его молярным свойством. Но для газовой смеси, жидкого и твердого раствора химический потенциал зависит от их состава и становится парциальным молярным свойством.

Для систем переменного состава уравнение (2.46) приобретает форму

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i. \quad (2.62a)$$

Величину $\sum \mu_i dn_i$ связывают с производством энтропии внутри системы в результате изменения состава.

При постоянных T и P получаем равенство

$$dG = \sum \mu_i dn_i. \quad (2.62b)$$

Сравнивая уравнения (2.60) и (2.62a), приходим к заключению, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S, \quad (2.63a)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V. \quad (2.63b)$$

Ранее при анализе функции $G(P, T)$ были получены аналогичные равенства (2.56a) и (2.56b). Для химической реакции они принимают форму

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S, \quad (2.64a)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V. \quad (2.64b)$$

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции с учетом зависимости (2.58a) выразим уравнением

$$dG = -SdT + VdP + \sum \nu_i \mu_i d\xi. \quad (2.65)$$

Переходя к ΔG химической реакции и принимая во внимание парциальный молярный характер μ_i , уравнение (2.62b) можно представить в форме

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i, \quad (2.66)$$

что позволяет записать

$$dG = -SdT + VdP + \Delta Gd\xi, \quad (2.67)$$

или для реакции при постоянных T и P – в форме частной производной

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}. \quad (2.68)$$

Сопоставляя зависимости (2.66) и (2.68), можно заключить, что величина $\sum v_i \mu_i$ выражает зависимость энергии Гиббса от изменения количества вещества в ходе реакции. С учетом зависимостей (2.48а, б, в) величину $\sum v_i \mu_i$ используют в качестве критерия самопроизвольности процессов и химического равновесия:

$$\sum v_i \mu_i \leq 0.$$

Для выражения взаимосвязи между химическим потенциалом μ_i и составом реального раствора, включая газовые, жидкие и твердые растворы, были введены функции, которые названы **активностью** и **фугитивностью**.

Химический потенциал любого компонента раствора может быть выражен зависимостью

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (2.69)$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал i -го компонента (при $a_i = 1$); a_i – активность i -го компонента в растворе или его относительная активность \tilde{a}_i , т.е. отношение a_i / a_i° , где a_i° – стандартная активность ($a_i^\circ = 1$). В обоих вариантах величина a_i в выражении логарифма является безразмерной.

Для чистых фаз, т.е. чистых твердых или жидких веществ или однокомпонентных идеальных газов, $a_i = 1$ и $\mu_i = \mu_i^\circ$, т.е. сохраняется зависимость только от T и P : $\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T, P)$. Активность не прореагировавшей части чистого вещества остается постоянной и равной единице в ходе всего процесса взаимодействия и поэтому не включается в выражение константы равновесия.

При переходе к растворам возникает необходимость учитывать пай, который вносит каждый компонент в общее свойство системы. Для идеальных растворов этот пай можно выразить через молярную долю компонента в растворе:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i. \quad (2.70)$$

Однако в случае реальных растворов эта зависимость не выполняется, что связано с отклонением их свойств от идеальных. Активность призвана корректировать это отклонение. Таким образом, *активность представляет собой некоторую функцию, подстановка которой вместо концентрации в уравнения, выведенные для идеальных систем, делает их приемлемыми для реальных систем.*

Поскольку для выражения концентраций веществ в растворах существуют разные шкалы, то активность выражается по-разному для различных типов растворов.

Для смесей реальных газов уравнение (2.66) приобретает вид

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \tilde{f}_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right), \quad (2.71)$$

где f_i – фугитивность i -го компонента в смеси, f_i° и \tilde{f}_i – стандартная и относительная фугитивности соответственно. Фугитивность выражают в единицах давления.

Фугитивность отражает тенденцию газа улечувиваться из фазы, в которой он находится. Поэтому вместо термина «фугитивность» используется также термин «лечувечесль».

Выражение под знаком логарифма является безразмерным. Фугитивность f_i отнесена к ее стандартному значению f_i° . Такая же методика используется и в других случаях, которые будут рассмотрены ниже. Поэтому важной задачей является выбор стандартных состояний. Их можно выбирать по-разному, что всецело определяется удобством для решения поставленной задачи. Однако были приняты правила выбора **стандартных состояний**, которые рассмотрим применительно к разным системам.

Для чистого индивидуального газа $\mu_i = \mu_i^\circ$, что выполняется при $f_i/f_i^\circ = 1$, т.е. когда $f_i = f_i^\circ$. Обычно для реальных газов принимают $f_i^\circ = P^\circ = 1 \text{ атм}$. Фугитивность связана с парциальным давлением газа соотношением

$$f_i = \gamma P_i, \quad (2.72)$$

где γ – коэффициент фугитивности.

В справочной литературе приводятся коэффициенты фугитивности реальных газов для вычисленных значений *приведенных параметров* π и τ . Приведенным параметром называют отношение этого параметра к его критическому значению для данного газа:

$$\pi = \frac{P}{P_k} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{T}{T_k},$$

где π – приведенное давление; P_k – критическое давление; τ – приведенная температура; T_k – критическая температура. В критическом состоянии исчезает граница раздела между жидкостью и газом.

Величина коэффициента фугитивности γ в зависимости от условий может быть как меньше единицы, так и значительно больше единицы, что наблюдается при больших давлениях в реальных газах, когда силы отталкивания между его молекулами преобладают над силами притяжения.

При относительно низких давлениях ($< 50 \text{ атм}$) свойства реальных газов приближаются к свойствам идеальных газов и фугитивности могут заменяться парциальными давлениями. Уравнение (2.70) приобретает вид

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i/P^\circ), \quad (2.73)$$

где $P^\circ = 1 \text{ атм}$ (стандартное давление). При этом P_i (атм), как частное от деления на 1 атм , становится безразмерной величиной.

При использовании уравнения (2.69) для жидкофазных растворов можно провести замену активности i -го компонента в растворе произведением

$$a_{i,x} = \gamma_{i,x} \cdot x_i \quad (2.74)$$

где x_i – молярная доля i -го компонента в растворе; $\gamma_{i,x}$ – коэффициент активности, который в данном случае называется рациональным коэффициентом активности и является безразмерной величиной.

Проанализируем роль величин x_i и $\gamma_{i,x}$ в определении химического потенциала μ_i согласно уравнению (2.70). Введем эти величины в уравнение и получим выражение

$$RT \ln a_i = RT \ln (x_i \cdot \gamma_{i,x}) = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_{i,x}$$

Учитывая физический смысл выражения $RT \ln a_i$, можно провести интерпретацию его составных частей, а именно $RT \ln x_i$ отражает энергию Гиббса смешения (введение в смесь i -го компонента) и $RT \ln \gamma_{i,x}$ – потенциал, связанный с неидеальностью, которая обусловлена взаимодействием частиц компонента в растворе.

При переходе к моляльной шкале выражения концентраций уравнение (2.69) записывают в форме

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{m_i}{m^\circ} \right) \gamma_{i,x}, \quad (2.75)$$

где m° – моляльность раствора в стандартном состоянии.

Выбор стандартного состояния для растворов осуществляется по-разному для различных типов растворов. Наиболее важными представляются два подхода. Согласно первому из них за стандартное состояние каждого компонента раствора принимается состояние чистого вещества, когда $a_i^\circ = 1$. Так поступают обычно для растворов неэлектролитов.

Согласно другому подходу, более распространенному, для растворителя (А) и растворенного вещества (В) выбирают разные стандартные состояния. Так, для растворителя в качестве стандартного состояния принимают состояние чистого вещества ($a_i^\circ = 1$), а для растворенного вещества – его состояние в гипотетическом одномоляльном растворе ($m_B^\circ = 1$), который обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Считают, что его коэффициент активности $\gamma_{B,m} \rightarrow 1$ при всех температурах.

При низких концентрациях растворенных веществ ($< 10^{-5} \div 10^{-6}$ Мн) растворы можно рассматривать приближенно как *бесконечно разбавленные*. В таких растворах состояние растворенного вещества характеризуется $m_B \rightarrow 0$ и $\gamma_B \rightarrow 1$, что позволяет использовать вместо активностей концентрации растворенных веществ и считать состояние растворителя приближающимся к состоянию чистого вещества, т.е. $a_A^\circ \rightarrow 1$.

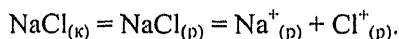
В растворах, состоящих из двух компонентов, активность растворителя можно определить, измеряя коллигативные свойства растворов: давление пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания, или повышение температуры кипения раствора, или осмотическое давление раствора. Так, активность растворителя

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^\circ},$$

где P_A – давление пара растворителя над раствором; P_A° – давление пара над чистым растворителем.

Если растворенное вещество обладает измеримым давлением пара, то его активность может быть определена таким же путем, как и активность растворителя. В растворах, для которых за стандартное состояние растворителя и растворенного вещества принимают состояние их чистых веществ ($a_i^\circ \rightarrow 1$), существует взаимосвязь между активностями растворителя и растворенного вещества, которая позволяет проводить вычисление величины a_B , если известна величина a_A .

Дополнительного пояснения требует *оценка активности ионов в водных растворах*. Ограничимся примером сильного электролита, включающего в себя однозарядные ионы M^+ и A^- (одно-одновалентный электролит). В качестве конкретного соединения примем NaCl. В разбавленном растворе он полностью распадается на ионы:



Уравнение указывает на стехиометрию между различными разновидностями частиц, что позволяет записать в единицах моляльности

$$m_{\text{NaCl}} = m_{\text{Na}^+} = m_{\text{Cl}^-}.$$

Химические потенциалы отдельных ионов для идеального раствора

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Na}^+} &= \mu_{\text{Na}^+}^\circ + RT \ln m_{\text{Na}^+}, \\ \mu_{\text{Cl}^-} &= \mu_{\text{Cl}^-}^\circ + RT \ln m_{\text{Cl}^-}. \end{aligned}$$

Общий химический потенциал с учетом стехиометрии частиц

$$\mu_{\text{NaCl}_{(р)}} = \mu_{\text{NaCl}_{(р)}}^\circ + RT \ln (m_{\text{Na}^+} m_{\text{Cl}^-}).$$

Переходя к реальным растворам, заменим значения m_{Na^+} и m_{Cl^-} активностями, обозначив их a_+ и a_- , соответственно.

$$\mu_{\text{NaCl}_{(р)}} = \mu_{\text{NaCl}_{(р)}}^\circ + RT \ln(a_+ a_-), \quad (2.76a)$$

или

$$\mu_{\text{NaCl}_{(р)}} = \mu_{\text{NaCl}_{(р)}}^\circ + RT \ln (\gamma_+ m_+ \gamma_- m_-). \quad (2.76б)$$

Экспериментально определяют величину a_{\pm} :

$$a_{\pm} = (a_+ a_-)^{1/2}$$

или

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \quad \text{при } m_{\pm} = (m_+ m_-)^{1/2}.$$

Таким образом, значения γ_i , относящиеся к отдельным видам ионов, не определяют.

Для растворов умеренных концентраций ($< 10^{-2}$ моль/кг) отклонение активности от концентрации в основном определяется электростатическим взаимодействием ио-

нов и поэтому зависит лишь от концентрации ионов и их заряда. Роль этих факторов характеризуется в целом ионной силой раствора I .

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2, \quad (2.77)$$

где m_i – моляльная концентрация иона, *моль/кг* H_2O ; Z_i – заряд иона.

Для вычисления коэффициента активности электролита γ_{\pm} используют предельный закон Дебая – Хюккеля

$$\log \gamma_{\pm} = -AZ_+Z_- \sqrt{I}. \quad (2.78)$$

где Z_+ и Z_- – заряды катиона и аниона соответственно.

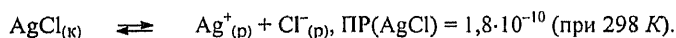
Для разбавленных водных растворов ($< 0,005 \text{ M}$) при $T = 298 \text{ K}$ величина $A = 0,509$.

Для бесконечно разбавленных растворов коэффициенты активности растворенных веществ стремятся к единице, что позволяет использовать при расчетах концентрации вместо активности. Возможен такой вариант, когда коэффициенты активности не равны единице, но отклонения компенсируются при вычислении их отношения.

Пример 2.7. Необходимо объяснить, почему растворимость AgCl возрастает в водных растворах NaClO_4 по сравнению с водой, причем тем сильнее, чем выше концентрация NaClO_4 (моляльность NaClO_4 повышали от 0 до 1 *моль/кг* H_2O).

Решение. На растворимость $\text{AgCl}_{(к)}$ в воде обычно влияют одноименные ионы или образование комплексов с участием ионов Ag^+ . Однако ионы Na^+ и ClO_4^- не являются одноименными с ионами Ag^+ и Cl^- и не образуют комплексных соединений с ионами Ag^+ . Поэтому для объяснения наблюдаемого эффекта необходим иной подход.

Как известно, растворимость $\text{AgCl}_{(к)}$ в воде можно охарактеризовать величиной произведения растворимости $\text{PR}(\text{AgCl})$.



При низком содержании ионов $\text{Ag}^+_{(р)}$ и $\text{Cl}^-_{(р)}$ в воде в выражении $\text{PR}(\text{AgCl})$ допустимо использовать их концентрации. В присутствии в растворе NaClO_4 необходимо провести замену концентраций ионов их активностями и выражение $\text{PR}(\text{AgCl})$ приобретает вид

$$\text{PR}(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = Q(\text{AgCl}) \gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}.$$

При низких концентрациях NaClO_4 в растворе $\gamma_{\text{Ag}^+} \rightarrow 1$ и $\gamma_{\text{Cl}^-} \rightarrow 1$ и $Q(\text{AgCl}) \cong \text{PR}(\text{AgCl})$.

Но по мере увеличения концентрации NaClO_4 значения γ_{Ag^+} и γ_{Cl^-} становятся все меньше единицы. Однако $\text{PR}(\text{AgCl})$ – величина постоянная (при неизменной температуре). Следовательно, должна возрастать величина $Q(\text{AgCl})$, представляющая собой фактическое произведение концентраций ионов $\text{Ag}^+_{(р)}$ и $\text{Cl}^-_{(р)}$.

Пример 2.8. Определим моляльную концентрацию CO_2 в водной фазе, находящейся в равновесии с газовой фазой, в которой в исходном состоянии содержание CO_2 составляло $1,5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*. Примем, что объем газа – 1 л, объем воды – 1 л. $T = 298 \text{ K}$, $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$.

Решение. Система является сложной, т.к. содержит две фазы (газовая смесь, водный раствор). В ходе реакции $\text{CO}_{2(г)} = \text{CO}_{2(р)}$ составы газовой смеси и водного раствора изменяются. Для решения поставленной задачи необходимо применить представления о химических потенциалах CO_2 в обеих фазах. Однако в начале вычислим значения ΔG_{298}° , ΔH_{298}° и $T \Delta S_{298}^\circ$.

Выпишем из справочной литературы термодинамические данные для $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{CO}_{2(\text{р})}$ при стандартных условиях

	ΔH_f° , кДж/моль	S° , Дж/(К·моль)	ΔG_f° , кДж/моль
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,5	214,0	-394,0
$\text{CO}_{2(\text{р})}$	-412,5	121,2	-386,0

Вычислим значения ΔH° , $T\Delta S^\circ$ и ΔG° для реакции. В итоге вычислений имеем:

$\Delta H^\circ = -19,0$ кДж/моль; $T\Delta S^\circ = -27,7$ кДж/моль и $\Delta G^\circ = +8,0$ кДж/моль. Следовательно, при стандартных условиях (включая стандартные концентрации CO_2 в обеих фазах) реакция не может идти в прямом направлении. Используем для решения этой задачи представления о химических потенциалах.

Энергия Гиббса двухфазной системы согласно уравнению

$$\Delta G = n_{\text{CO}_{2(\text{г})}}\mu_{\text{CO}_{2(\text{г})}} + n_{\text{CO}_{2(\text{р})}}\mu_{\text{CO}_{2(\text{р})}}$$

будет изменяться в зависимости от состава фаз. Но содержание воды в растворе можно считать величиной постоянной. Раствор будет очень разбавленный и, следовательно, $x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$, $a_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$ (чистый компонент); $x_{\text{CO}_{2(\text{р})}} \rightarrow 0$, $\gamma_{\text{CO}_{2(\text{р})}} \rightarrow 1$ и $m_{\text{CO}_{2(\text{р})}} \rightarrow a_{\text{CO}_{2(\text{р})}}$. Газовая смесь находится при низком общем давлении ($P_{\text{общ}} = 1$ атм) и ее можно принять в качестве идеального газа. Отсюда $\gamma_{\text{CO}_{2(\text{г})}} \rightarrow 1$ и $f_{\text{CO}_{2(\text{г})}} \rightarrow P_{\text{CO}_{2(\text{г})}}$. Поскольку обе фазы можно принять за идеальные, то химические потенциалы допустимо определять с помощью уравнений

$$\mu_{\text{CO}_{2(\text{г})}} = \mu^\circ_{\text{CO}_{2(\text{г})}} + RT \ln P_{\text{CO}_{2(\text{г})}},$$

$$\mu_{\text{CO}_{2(\text{р})}} = \mu^\circ_{\text{CO}_{2(\text{р})}} + RT \ln m_{\text{CO}_{2(\text{р})}}.$$

Для вычисления величин $P_{\text{CO}_{2(\text{г})}}$ воспользуемся зависимостью $P_{\text{CO}_{2(\text{г})}} \cdot V_{(\text{г})} = n_{\text{CO}_{2(\text{г})}} \cdot RT$. Объемы обеих фаз равны 1 л, что упрощает расчеты для раствора:

$$m_{\text{CO}_{2(\text{р})}} \rightarrow n_{\text{CO}_{2(\text{р})}},$$

где $m_{\text{CO}_{2(\text{р})}}$ – моляльность раствора $\text{CO}_{2(\text{р})}$.

Реакция пойдет, если возможно понижение энергии Гиббса при переходе системы из исходного состояния к последующим состояниям. Те составы фаз, при которых энергия Гиббса системы достигнет минимума, будут соответствовать равновесным условиям. В ходе реакции число молей реагента в системе будет понижаться, а число молей продукта взаимодействия – повышаться. Для характеристики изменений состава системы при химической реакции используем меру реакции $\Delta\xi$. Согласно уравнению (2.58б)

$$\Delta n_i = \nu_i \Delta\xi,$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент.

В данном примере $\nu_{\text{CO}_{2(\text{г})}} = \nu_{\text{CO}_{2(\text{р})}} = 1$. Поэтому $\Delta n_{\text{CO}_{2(\text{р})}}$ будет характеризоваться величиной $\Delta\xi$ моль, а $\Delta n_{\text{CO}_{2(\text{г})}}$ – величиной $(1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} - \Delta\xi \text{ моль})$.

Итак, будем проводить вычисление величин $\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta G - \Delta G_0$ при разных значениях $\Delta\xi$, где ΔG_0 – энергия Гиббса исходного состояния.

$$\Delta G_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} (-394,0) \text{ кДж/моль} = -591,0 \cdot 10^{-5} \text{ кДж}.$$

Величина ΔG_0 потребуется для вычислений значений $\Delta G - \Delta G_0$ при разных значениях $\Delta\xi$.

Приведем примеры вычислений величин $\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta G - \Delta G_0$ для некоторых значений $\Delta\xi$.

$\Delta\xi = 0$ (исходное состояние): $n_{\text{CO}_2(\text{r})} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль, $n_{\text{CO}_2(\text{p})} = 0$.

$$P_{\text{CO}_2(\text{r})} = \frac{n_{\text{CO}_2(\text{r})} RT}{V_{\text{CO}_2(\text{r})}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 298 \text{ К}}{1 \text{ л}} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ атм.}$$

$$\Delta G_{\text{CO}_2(\text{r})} = n_{\text{CO}_2(\text{r})} [-\Delta G^\circ_{\text{CO}_2(\text{r})} + RT \ln P_{\text{CO}_2(\text{r})}] =$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} [-394,0 \text{ кДж/моль} + 0,0083 \text{ кДж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К} \ln(3,7 \cdot 10^{-4})] = -620,3 \cdot 10^{-5} \text{ кДж.}$$

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta G - \Delta G_0 = (-620,3 + 591,0) \cdot 10^{-5} \text{ кДж} = 29,3 \cdot 10^{-5} \text{ кДж.}$$

$$\Delta\xi = 0,65 \cdot 10^{-5} \text{ моль: } n_{\text{CO}_2(\text{r})} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} - 0,65 \cdot 10^{-5} \text{ моль} = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль; } n_{\text{CO}_2(\text{p})} =$$

$$= 0,65 \cdot 10^{-5} \text{ моль.}$$

$$P_{\text{CO}_2(\text{r})} = \frac{n_{\text{CO}_2(\text{r})} RT}{V_{\text{CO}_2(\text{r})}} = \frac{0,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 298 \text{ К}}{1 \text{ л}} = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ атм.}$$

$$\Delta G_{\text{CO}_2(\text{r})} = n_{\text{CO}_2(\text{r})} [\Delta G^\circ_{\text{CO}_2(\text{r})} + RT \ln P_{\text{CO}_2(\text{r})}] =$$

$$= 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль} [-394,0 \text{ моль} + 0,0083 \text{ кДж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К} \ln(2,08 \cdot 10^{-4})] = -353 \cdot 10^{-5} \text{ кДж.}$$

$$\Delta G_{\text{CO}_2(\text{p})} = n_{\text{CO}_2(\text{p})} [\Delta G^\circ_{\text{CO}_2(\text{p})} + RT \ln m_{\text{CO}_2(\text{p})}] =$$

$$= 0,65 \cdot 10^{-5} \text{ моль} [-386,0 \text{ моль} + 0,0083 \text{ кДж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К} \ln(0,65 \cdot 10^{-5})] = -270,1 \cdot 10^{-5} \text{ кДж.}$$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{CO}_2(\text{r})} + \Delta G_{\text{CO}_2(\text{p})} = (-353 - 270,1) \cdot 10^{-5} \text{ кДж} = -623,1 \cdot 10^{-5} \text{ кДж.}$$

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta G - \Delta G_0 = (-623,1 \text{ кДж} + 591,0) \cdot 10^{-5} \text{ кДж} = -32,1 \cdot 10^{-5} \text{ кДж.}$$

$$\Delta\xi = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль (конечное состояние): } n_{\text{CO}_2(\text{r})} = 0; n_{\text{CO}_2(\text{p})} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль.}$$

$$\Delta G_{\text{CO}_2(\text{p})} = n_{\text{CO}_2(\text{p})} [-\Delta G^\circ_{\text{CO}_2(\text{p})} + RT \ln m_{\text{CO}_2(\text{p})}] =$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} [-386,0 \text{ кДж} + 0,0083 \text{ кДж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К} \ln(1,5 \cdot 10^{-5})] = -620,1 \cdot 10^{-5} \text{ кДж.}$$

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta G - \Delta G_0 = (-620,1 \text{ кДж} + 591) \cdot 10^{-5} \text{ кДж} = -29,1 \cdot 10^{-5} \text{ кДж.}$$

Аналогичные расчеты проведены для разных значений $\Delta\xi$. Результаты расчетов:

$\Delta\xi, 10^5 \text{ моль}$	0	...	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	...	1,00	...	1,50
$-\Delta G, 10^5 \text{ кДж}$	29,3	...	31,8	31,8	32,0	32,0	32,1	31,8	31,8	31,8	...	31,5	...	29,1

Минимальное значение $\Delta G_{\text{реакц}}$ отмечается вблизи $\Delta\xi \cong 0,65 \cdot 10^{-5}$ моль. В этих условиях $m_{\text{CO}_2(\text{p})} \approx 0,65 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Ответ: растворимость CO_2 в воде в заданных условиях составляет около $0,65 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2.4. Энергия Гиббса и константа равновесия

Норвежские ученые Гульдберг и Вааге определили химическое равновесие (1867) как равенство скоростей прямой и обратной реакций. Это положение было сформулировано на основе результатов изучения кинетики взаимодействия идеальных газов. Анализ равновесия в реальных системах требует термодинамического подхода. Но, как обычно, обсуждение проблемы начнем с зависимостей для идеальных газов.

Реакции в идеальных системах. В качестве исходного примем уравнение (2.46), выражающее зависимость энергии Гиббса от давления и температуры идеальных газов:

$$dG = VdP - SdT.$$

При постоянной T уравнение (2.46) имеет следующий вид:

$$dG = VdP.$$

Подставим в него зависимость $V = RT/P$ для 1 моль газа:

$$dG = \frac{RT}{P} dP. \quad (2.79)$$

После интегрирования этого уравнения:

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P^0}^P \frac{RT}{P} dP \quad (\text{при } T \text{ постоянной}),$$

получаем

$$G - G^0 = RT \ln \frac{P}{P^0}. \quad (2.80)$$

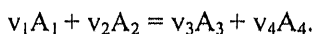
В стандартных условиях при $P = P^0 = 1 \text{ атм}$ $G = G^0$, т.е. G^0 является стандартной энергией Гиббса.

Отсюда для i -го компонента

$$G_i - G_i^0 = RT \ln P_i. \quad (2.81)$$

Входящие в это уравнение G_i и G_i^0 являются молярными величинами.

Рассмотрим энергию Гиббса реакции, представленной уравнением в общем виде



Величина ΔG для реакции при произвольных условиях определяется по обычной методике.

$$\Delta G = \nu_3 G(A_3) + \nu_4 G(A_4) - \nu_1 G(A_1) - \nu_2 G(A_2).$$

Заменим в этом уравнении величины G их выражениями согласно зависимости (2.81).

$$\begin{aligned} \Delta G &= [\nu_3 G^0(A_3) + \nu_4 G^0(A_4) - \nu_1 G^0(A_1) - \nu_2 G^0(A_2)] + \\ &+ \nu_3 RT \ln P_{A_3} + \nu_4 RT \ln P_{A_4} - \nu_1 RT \ln P_{A_1} - \nu_2 RT \ln P_{A_2} = \\ &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P_{A_3})^{\nu_3} \cdot (P_{A_4})^{\nu_4}}{(P_{A_1})^{\nu_1} \cdot (P_{A_2})^{\nu_2}}. \end{aligned}$$

В конечном итоге получаем уравнение

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q, \quad (2.82)$$

где

$$Q = \frac{(P_{A_3})^{v_3} \cdot (P_{A_4})^{v_4}}{(P_{A_1})^{v_1} \cdot (P_{A_2})^{v_2}}. \quad (2.83)$$

Q – отношение парциальных давлений продуктов реакции и реагентов.

Выражение (2.83) часто записывают в сокращенной форме:

$$Q = \prod_i (P_i)^{v_i}. \quad (2.84)$$

Напоминаем, что значения P_i в выражении (2.83) или (2.84) относятся к любому неравновесному состоянию системы и могут иметь произвольные значения.

В условиях равновесия согласно соотношению (2.48в) соблюдается равенство $\Delta G = 0$ и уравнение (2.82) преобразуется к виду

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Q_{\text{равн}}. \quad (2.85)$$

Но $Q_{\text{равн}} = K$, или в данном случае $Q_{\text{равн}} = K_P$, т.к. содержание газов задано через парциальные давления. Отсюда

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P, \quad (2.86)$$

$$K_P = \left(\frac{(P_{A_3})^{v_3} \cdot (P_{A_4})^{v_4}}{(P_{A_1})^{v_1} \cdot (P_{A_2})^{v_2}} \right)_{\text{равн}}, \quad (2.87)$$

или в сокращенной форме

$$K_P = \prod_i (P_i)_{\text{равн}}^{v_i}. \quad (2.88)$$

В выражениях (2.87) и (2.88) отношение значений P_i для данной реакции – величина постоянная при постоянной T .

Объединив уравнения (2.82) и (2.86), получим

$$\Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln Q,$$

или

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}. \quad (2.89)$$

Как неоднократно отмечалось, от соотношения Q и K зависит направление химической реакции, а при $Q = K$ $\Delta G = 0$, т.е. реакция находится в состоянии равновесия.

Перепишем уравнения (2.86) (для любой константы равновесия) в форме антилогарифма

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT}. \quad (2.90)$$

Если $\Delta G^\circ < 0$, то константа равновесия $K > 1$ и при этом, чем выше абсолютное значение ΔG° , тем больше величина K , и соответственно в выражении константы рав-

новесия числитель больше, чем знаменатель. В таких условиях реакция будет характеризоваться высоким выходом.

Величине $\Delta G^\circ = 0$ отвечает значение $K = 1$. В уравнении (2.90) величину ΔG° можно заменить ее значением, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, тогда получим

$$K = e^{-\Delta H^\circ/RT} \cdot e^{\Delta S^\circ/R}. \quad (2.91)$$

Это уравнение демонстрирует вклад величин ΔS° и ΔH° в константу равновесия K . Как видим, имеют значение знаки и абсолютные значения функций состояния системы.

Допустим, протекает экзотермическая реакция ($\Delta H < 0$). Согласно уравнению (2.91) с увеличением T величина K уменьшается. И наоборот, в случае эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) с увеличением T величина K увеличивается. Легко объяснимы и те варианты, которые будут наблюдаться в условиях понижения температуры.

Пример 2.9. Вычислим величину ΔG° для реакции $2\text{NO}_{2(g)} = \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$, если при $T = 298 \text{ K}$ константа равновесия $K_{p,298} = 6,8$. Допустим, что газы являются идеальными.

Решение. Применим уравнение (2.86).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p.$$

Подставим в него численные значения заданных величин и проведем вычисления.

$$\Delta G^\circ_{298} = -8,31 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 6,8 = -4,75 \text{ кДж/моль}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta G^\circ_{298} = -4,75 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 2.10. Поставим новое условие. Необходимо вычислить значение $K_{p,298}$ для химической реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$.

Решение. Приведенное уравнению характеризует другую (обратную) реакцию. Мы знаем, что для обратной реакции $\Delta G^\circ = 4,75 \text{ кДж/моль}$.

Применим уравнение

$$K = e^{-(\Delta G^\circ/RT)}.$$

Подставим в него численные значения известных величин и проведем вычисления.

$$K = e^{-4,75 \text{ кДж/моль} / (-8,31 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/(K}\cdot\text{моль)} \cdot 298 \text{ K})} = 0,147.$$

Комментарий. Для реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$ константа равновесия $K_{p,298} = 0,147$. Поскольку величина $K_p < 1$, то в условиях равновесия исходных веществ будет больше, чем продуктов реакции. Реакция характеризуется низкой полнотой прохождения в прямом направлении.

Обратим внимание еще на один результат. Как известно, константы прямой и обратной реакции связаны между собой соотношением:

$$K_{p,\text{прям}} = \frac{1}{K_{p,\text{обр}}}.$$

На примере рассматриваемой реакции это соотношение еще раз подтверждается.

$$K_{p,\text{обр}} = \frac{1}{0,147} = 6,80.$$

Полученное значение соответствует тому, которое задано в примере 2.9.

Пример 2.11. Еще раз рассмотрим реакцию $2\text{NO}_{2(\text{г})} = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$.

Вычислим значения энергии Гиббса при двух разных исходных состояниях системы:

а) $P_{\text{NO}_2} = 1 \text{ атм}$ и $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,5 \text{ атм}$,

б) $P_{\text{NO}_2} = 10 \text{ атм}$ и $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,1 \text{ атм}$.

В каждом случае по величине энергии Гиббса реакции оценим, насколько она далека от состояния равновесия. Величина $\Delta G^\circ_{298} = -4,75 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Применим уравнение (2.82).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \text{ где } Q = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2}.$$

Подставим в уравнение численные значения величин и проведем вычисления.

а) $\Delta G = -4,75 \text{ кДж/моль} + 8,314 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}} \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln \frac{0,5}{1^2} = -6,47 \text{ кДж/моль}$,

б) $\Delta G = -4,75 \text{ кДж/моль} + 8,314 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}} \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln \frac{0,1}{(10)^2} = -21,83 \text{ кДж/моль}$.

Комментарий. Уровень энергии Гиббса системы выше в варианте б. В этом случае запас реагента больше, чем в варианте а, т.е. система дальше отстоит от состояния равновесия.

Пример 2.12. Для реакции $\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ определим выходы Fe при температурах 525°C и 725°C (798 K и 998 K) и сделаем вывод о влиянии температуры на выход этой реакции. Расчеты проведем в приближении независимости величин ΔS° и ΔH° от T и поведение газов будем считать идеальным.

Решение. Составим выражение константы равновесия K_p для этой реакции.

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}.$$

Концентрация $\text{Fe}_{(\text{к})}$ не входит в это выражение, но из уравнения химической реакции следует, что на 1 моль CO_2 образуется 1 моль Fe. Поэтому нужную нам величину можно получить, вычислив парциальные давления P_{CO_2} и P_{CO} в условиях равновесия.

Величину K_p определим, используя зависимость $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ (см. уравнение (2.86)). Не будем излагать порядок вычисления величин ΔH° и ΔS° и запишем готовые результаты: $\Delta H^\circ = -16,53 \text{ кДж}$ и $\Delta S^\circ = -10,92 \text{ Дж/К}$. Используя их, вычислим значения ΔG°_{798} и ΔG°_{998} .

$$\Delta G^\circ_{798} = -16,53 \text{ кДж} - (-10,92 \text{ Дж/К} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}}) \cdot 798 \text{ К} = -7,82 \text{ кДж}.$$

$$\Delta G^\circ_{998} = -16,53 \text{ кДж} - (-10,92 \text{ Дж/К} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}}) \cdot 998 \text{ К} = -5,63 \text{ кДж}.$$

Далее вычислим значения $K_{p,798}$ и $K_{p,998}$.

$$K_{p,798} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{+\frac{7,82 \text{ кДж}}{0,00831 \text{ кДж/К}\cdot 798 \text{ К}}} = 3,25$$

$$K_{p,998} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{+\frac{5,63 \text{ кДж}}{0,00831 \text{ кДж/К}\cdot 998 \text{ К}}} = 1,97.$$

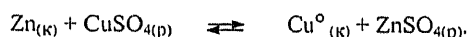
Определим выход реакции при заданных температурах. Для этого возвратимся к выражению $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$. Примем исходное давление CO за единицу, тогда в условиях равновесия $P_{\text{CO}} = 1 - x$ и $P_{\text{CO}_2} = x$. Выход реакции определяет отношение $x/1$. Зная величины K_p , вычислим значения x для заданных температур.

$$K_{p,798} = \frac{x}{1-x} = 3,25; \quad x_{798} = 0,76.$$

$$K_{p,998} = \frac{x}{1-x} = 1,97; \quad x_{998} = 0,66.$$

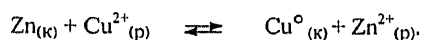
Комментарий. Выход реакции понижается с увеличением температуры. Это можно было ожидать, обратив внимание на отрицательное значение ΔS° . В расчетах использованы молярные величины (соответствуют 1 моль вещества) и единица «моль» при вычислениях не фигурирует.

Пример 2.13. Вычислим величину константы равновесия K_c для реакции в водном растворе



Допустим, что условия прохождения реакции близки к стандартным, а растворы являются идеальными.

Решение. Составим уравнение реакции в ионной форме.



Ионы $\text{SO}_4^{2-}_{(р)}$ исключены из уравнения, т.к. они не изменяются в ходе реакции.

Выражение константы равновесия K_c для реакции (с учетом гетерогенности системы) имеет вид

$$K_c = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}.$$

Вычислим величину ΔG° , что позволит определить значение K_c . Для вычисления используем справочные значения

	Zn _(к)	Cu ²⁺ _(р)	Cu _(к)	Zn ²⁺ _(р)
ΔH_f° , кДж/моль	0	64,39	0	-152,4
S° , Джс/(К·моль)	41,6	-98,7	33,1	-106,5

$$\Delta H^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ, \text{ продукты} - \sum m \cdot \Delta H_f^\circ, \text{ реагенты} =$$

$$= 1 \text{ моль} \cdot (-152,4 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (64,39 \text{ кДж/моль}) = -216,5 \text{ кДж}.$$

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ \text{ продукты} - \sum S^\circ \text{ реагенты} = 1 \text{ моль} \cdot 33,1 \text{ Джс/(К·моль)} + 1 \text{ моль} \cdot (-106,5 \text{ Джс/(К·моль)}) - 1 \text{ моль} \cdot 41,6 \text{ Джс/(К·моль)} - 1 \text{ моль} \cdot (-98,7 \text{ Джс/(К·моль)}) = -16,3 \text{ Джс/К}.$$

$$\Delta G^\circ = -216,5 \text{ кДж} - 298 \text{ К} (-16,3 \text{ Джс} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Джс}}) = -211,6 \text{ кДж}.$$

Вычислим величину K_c .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c.$$

$$K_c = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{211,6 \text{ кДж}}{0,00831 \text{ кДж/К} \cdot 298 \text{ К}}} = 10^{\frac{211,6 \text{ кДж}}{2,3 \cdot 0,008 \text{ кДж/К} \cdot 298 \text{ К}}} = 10^{37,2} = 1,6 \cdot 10^{37}.$$

Комментарий. Результаты расчетов справедливы для стандартных условий (1 М концентрации ионов $\text{Zn}^{2+}_{(р)}$ и $\text{Cu}^{2+}_{(р)}$ в равновесных условиях). Вычисленное значение K_c мало отличается от факти-

ческой величины ($K_{c,298} = 2 \cdot 10^{37}$). Поскольку $K_c > 1$, реакция идет в прямом направлении согласно уравнению. Обращает на себя внимание очень высокое абсолютное значение K_c , свидетельствующее о большой полноте прохождения реакции.

Реакции в системах с реальными газами и растворами. Расчеты для них можно проводить с помощью уравнений идеальных систем, но с учетом химических потенциалов компонентов.

Как показано ранее (см. уравнение (2.65)), для реакций при постоянных T и P

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (2.92)$$

Подставим в это выражение значения химических потенциалов компонентов, выраженные через активности, и получим

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i. \quad (2.93)$$

Это уравнение можно представить в форме, аналогичной уравнению (2.82).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q. \quad (2.94)$$

Но входящие в уравнение (2.94) величины имеют иной физический смысл:

$$\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \text{ и } Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i}.$$

В условиях равновесия, когда $\Delta G = 0$,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Q_{\text{равн}} = -RT \ln K \quad (2.95)$$

Следовательно,

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q, \quad (2.96)$$

или

$$\Delta G = -RT \ln \prod_i (a_i)_{\text{равн}}^{\nu_i} + RT \ln \prod_i (a_i)_{\text{исх}}^{\nu_i}. \quad (2.97)$$

При выполнении практических расчетов обычно активности заменяют произведениями концентраций на коэффициенты активности. При этом имеет значение используемая концентрационная шкала и выбор стандартных состояний. Так, переход на шкалу моляльностей приводит к уравнению

$$\Delta G = -RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{m_i}{m^\circ} \right)^{\nu_i} \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \right]_{\text{равн}} + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{m_i}{m^\circ} \right)^{\nu_i} \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \right]_{\text{исх}} \quad (2.98)$$

Если выбор стандартного состояния соответствует $m^\circ = 1 \text{ Мн}$, то уравнение (2.98) становится более простым по форме:

$$\Delta G = -RT \ln \left[\prod_i m_i^{v_i} \prod_i \gamma_i^{v_i} \right]_{\text{равн}} + RT \ln \left[\prod_i m_i^{v_i} \prod_i \gamma_i^{v_i} \right]_{\text{исх}}. \quad (2.99)$$

Для реакций в реальных газах и растворах справедливы уравнения

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} \quad (2.100)$$

и

$$K = e^{-\Delta G^0/RT}. \quad (2.101)$$

Они по форме соответствуют уравнениям (2.89) и (2.90), которые выведены для идеальных систем, но величины Q , K и ΔG в уравнениях (2.100) и (2.101) вычисляются с учетом активностей компонентов систем.

Пример 2.14. Для реакции $\text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{р})}$ составим выражения констант равновесия, используя два подхода: 1) принимая газ и раствор идеальными; 2) принимая состояния газа и раствора реальными, но общее давление сохраним на уровне 1 атм.

Решение. Представим решение в двух вариантах в соответствии с заданными условиями:

1. Если давление газа низкое, а раствор сильно разбавлен, то их состояния можно принять идеальными. Выразим парциальное давление $P_{\text{CO}_{2(\text{г})}}$ в атмосферах и концентрацию $[\text{CO}_{2(\text{р})}]$ – по шкале моляльных концентраций. Тогда константа равновесия

$$K = \frac{[\text{CO}_{2(\text{р})}]}{P_{\text{CO}_{2(\text{г})}}} \text{ (Мн} \cdot \text{атм}^{-1}\text{)}.$$

Константа равновесия имеет указанную в скобках размерность.

2. Будем исходить из реального состояния системы и выразим константу равновесия через активности, а далее перейдем от активности к парциальному давлению и концентрации (по моляльной шкале), используя соответствующие коэффициенты активности. В качестве стандартных состояний примем: $P^0 = 1 \text{ атм}$ и $m^0 = 1 \text{ Мн}$. Составим выражение константы равновесия:

$$K = \frac{a_{\text{CO}_{2(\text{р})}}}{f_{\text{CO}_{2(\text{г})}}} = \frac{(m_{\text{CO}_{2(\text{р})}} / m^0) \cdot \gamma_{\text{CO}_{2(\text{р})}}}{P_{\text{CO}_{2(\text{г})}} / P^0} = \frac{m_{\text{CO}_{2(\text{р})}} \gamma_{\text{CO}_{2(\text{р})}}}{P_{\text{CO}_{2(\text{г})}}}.$$

В этом варианте K – безразмерная величина.

Пример 2.15. Взаимное превращение CaSO_4 и BaSO_4 происходит в соответствии с уравнением реакции $\text{CaSO}_{4(\text{к})} + \text{Ba}^{2+}_{(\text{р})} \rightleftharpoons \text{BaSO}_{4(\text{к})} + \text{Ca}^{2+}_{(\text{р})}$.

Определим минимальную концентрацию ионов $\text{Ba}^{2+}_{(\text{р})}$, которая необходима для образования $\text{BaSO}_{4(\text{к})}$ в гидротермальных условиях при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (473 К). По экспериментальным данным концентрация ионов $\text{Ca}^{2+}_{(\text{р})}$ в растворе в этих условиях составляет около 4 г/л.

Решение. Составим выражение константы равновесия для заданной реакции

$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Ba}^{2+}}}.$$

Величину K_{473} вычислим, используя уравнение (2.90).

$$K = e^{-\Delta G_{473}^{\circ} / RT}$$

Вычисление предусматривает выполнение следующих этапов:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = n_{\text{BaSO}_4} \cdot \Delta G^{\circ}_{f,298}(\text{BaSO}_4) + n_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \Delta G^{\circ}_{f,298}(\text{Ca}^{2+}) - n_{\text{CaSO}_4} \cdot \Delta G^{\circ}_{f,298}(\text{CaSO}_4) - n_{\text{Ba}^{2+}} \times \\ \times \Delta G^{\circ}_{f,298}(\text{Ba}^{2+}) = 1 \text{ моль} \cdot (-1323) \text{ кДж/моль} + 1 \text{ моль} \cdot (-553,0) \text{ кДж/моль} - 1 \text{ моль} \cdot (-1320,3) \\ \text{кДж/моль} - 1 \text{ моль} \cdot (-560,7) \text{ кДж/моль} = -25 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = n_{\text{BaSO}_4} \cdot S^{\circ}_{298}(\text{BaSO}_4) + n_{\text{Ca}^{2+}} \cdot S^{\circ}_{298}(\text{Ca}^{2+}) - n_{\text{CaSO}_4} \cdot S^{\circ}_{298}(\text{CaSO}_4) - n_{\text{Ba}^{2+}} \cdot S^{\circ}_{298}(\text{Ba}^{2+}) = \\ = 1 \text{ моль} \cdot 132 \text{ Джс/(К·моль)} + 1 \text{ моль} \cdot (-55,2) \text{ Джс/(К·моль)} - 1 \text{ моль} \cdot 107 \text{ Джс/(К·моль)} - 1 \text{ моль} \times \\ \times 13 \text{ Джс/(К·моль)} = -43 \text{ Джс/К}$$

$$\Delta C_{P,298} = n_{\text{BaSO}_4} \cdot C_{P,298}(\text{BaSO}_4) + n_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{P,298}(\text{Ca}^{2+}) - n_{\text{CaSO}_4} \cdot C_{P,298}(\text{CaSO}_4) - n_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C_{P,298}(\text{Ba}^{2+}) = \\ = 1 \text{ моль} \cdot 101,6 \text{ Джс/(К·моль)} + 1 \text{ моль} \cdot 0,8 \text{ Джс/(К·моль)} - 1 \text{ моль} \cdot 99,5 \text{ Джс/(К·моль)} - 1 \text{ моль} \times \\ \times (34,7) \text{ Джс/(К·моль)} = +37,6 \text{ Джс/К}$$

Допустив независимость величины $\Delta C_{P,298}$ от температуры (изменение температуры не велико), вычисление ΔG°_{473} проведем по уравнению (2.55).

$$\Delta G^{\circ}_{473} = \Delta G^{\circ}_{298} - \Delta S^{\circ}_{298}(T - 298) + \Delta C_{P,298}(T \ln T - T - T \ln 298 + 298) = \\ = -25 \text{ кДж} - (-0,043 \text{ кДжс/К}) \cdot (473\text{К} - 298\text{К}) - 0,038 \cdot (473\text{К} \cdot \ln 473 - 473\text{К} - 473\text{К} \cdot \ln 298 + 298 \text{К}) = \\ = -21 \text{ кДж}$$

Вычислим величину K_{473} .

$$K_{473} = e^{-\Delta G^{\circ}_{473} / RT} = e^{-(-21) \text{ кДж·моль}^{-1} / (0,0083 \text{ кДж·К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} \cdot 473\text{К})} = e^{5,3} = 200$$

Следовательно, превращение CaSO_4 в BaSO_4 должно начинаться, когда

$$\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Ba}^{2+}}} = Q < K_{473}$$

или

$$\frac{a_{\text{Ba}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} > \frac{1}{200} > 0,005$$

Перейдем от активностей к концентрациям:

$$\frac{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} [\text{Ba}^{2+}]}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}]} > 0,005$$

Ионы $\text{Ca}^{2+}_{(р)}$ и $\text{Ba}^{2+}_{(р)}$ достаточно близки по термодинамическим характеристикам, что позволяет принять $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cong \gamma_{\text{Ca}^{2+}}$. Таким образом, приближенно

$$\frac{[\text{Ba}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]} > 0,005$$

Согласно условию задачи $[\text{Ca}^{2+}] = 4 \text{ г/л}$. При данной условии для начала превращения CaSO_4 в BaSO_4 концентрация ионов $\text{Ba}^{2+}_{(р)}$ должна быть не менее $0,02 \text{ г/л}$.

2.5. Влияние температуры и давления на равновесие

Рассмотрим влияние температуры на величину константы равновесия при постоянном давлении.

Будем исходить из уравнения Гиббса – Гельмгольца (2.53) для стандартных условий:

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

Заменим в уравнении (2.53) величину ΔS° ее значением при постоянном P согласно уравнению (2.64a).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + \frac{d\Delta G^\circ}{dT} T. \quad (2.102)$$

В результате преобразования этого уравнения получаем

$$d\Delta G^\circ \cdot T - \Delta G^\circ \cdot dT = -\Delta H^\circ \cdot dT. \quad (2.103)$$

Разделим левую и правую части уравнения на величину T^2 :

$$\frac{d\Delta G^\circ \cdot T - \Delta G^\circ \cdot dT}{T^2} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT. \quad (2.104)$$

Левую часть уравнения (2.104) можно представить в форме $d[\Delta G^\circ/T]$, и тогда это уравнение преобразуется к виду

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}. \quad (2.105)$$

Заменим величину ΔG° в уравнении (2.105) ее выражением согласно уравнению (2.86) и получим

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (2.106)$$

Эта зависимость называется *уравнением Вант-Гоффа*. Она устанавливает взаимосвязь между константой равновесия химической реакции и температурой (при постоянном P). Напоминаем, что для реакции $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ$.

Существует несколько вариантов использования уравнения (2.106) для решения практических задач. Один из них предполагает независимость величины ΔH° от температуры. Интегрирование уравнения (2.106) приводит к выражению

$$\ln K_p = \ln B - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2.107)$$

где $\ln B$ – постоянная интегрирования.

Зависимость $\ln K_p$ от $\frac{1}{T}$ (для K_p или K_c) выражается прямой. По ее наклону

$\left(\frac{\Delta \ln K}{\Delta(1/T)}\right)$ можно вычислить значение энтальпии реакции ΔH° . Уравнение (2.107)

справедливо только для узкого интервала температур, когда ΔH° можно приближенно считать постоянной величиной. Обратим также внимание на направление наклона прямой, которое зависит от знака ΔH° . Для экзотермического процесса ($\Delta H^\circ < 0$) с учетом отрицательного знака перед ΔH° в уравнении (2.107) ($-\Delta H^\circ/R$) наклон прямой будет положительным (рис.2.5, зависимость *a*).

Нужно обратить также внимание на то, что по оси абсцисс откладывается величина, обратная температуре, т.е. $1/T$. Следовательно, для экзотермического процесса (см. рис. 2.5, зависимость *a*) величина K уменьшается с ростом T . Для эндотермического процесса (рис.2.5, зависимость *б*) наклон прямой отрицательный, что указывает на увеличение величины K с ростом T . Кривые отсекают на оси ординат отрезки, равные $\ln B$.

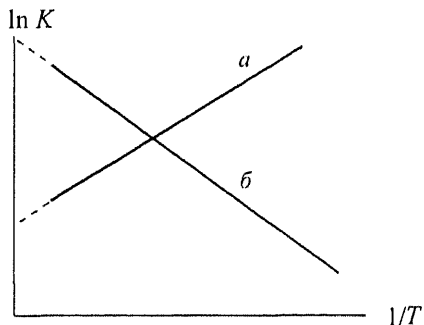


Рис.12.5. Зависимости $\ln K$ от $1/T$ для реакций при $\Delta H^\circ < 0$ (*a*) и $\Delta H^\circ > 0$ (*б*)

Проведем интегрирование уравнения (2.106) в пределах от T_1 до T_2 (при постоянном P):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT. \quad (2.108)$$

Принимая величину ΔH° постоянной, получим

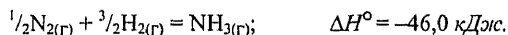
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.109)$$

или

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right). \quad (2.110)$$

Использование уравнения (2.110) для расчетов следует ограничивать возможно меньшими интервалами температур ($T_2 - T_1$).

Пример 2.16. Вновь обратим внимание на реакцию синтеза аммиака:



Значения константы равновесия для этой реакции при стандартных условиях $K_{p,298} = 812$. Необходимо определить значение константы равновесия при 300°C , т.е. $K_{p,373}$.

Решение. Воспользуемся для расчетов зависимостью константы равновесия от температуры (см. уравнение (2.110)):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right).$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{46,0 \text{ Джс}}{0,00831 \frac{\text{кДжс}}{\text{К}}} \cdot \left(\frac{573\text{К} - 298\text{К}}{298\text{К} \cdot 573\text{К}} \right) = -8,9.$$

$$\ln K_2 = \ln 812 - 8,9 = 6,7 - 8,9 = -2,2.$$

$$K_2 = e^{-2,2} = 0,11.$$

Комментарий. Константа равновесия реакции синтеза аммиака существенно понизилась за счет повышения температуры от 25 до 300 °С. Качественно эта зависимость может быть предсказана на основе принципа Ле Шателье. Реакция экзотермическая, и повышение T должно сдвигать равновесие такой реакции в обратную сторону, т.е. влево по уравнению реакции.

В другом варианте расчета учитывается изменение теплоемкости системы в ходе реакции ΔC_p° . Согласно этому варианту при повышении температуры от T_1 до T_2 изменение энтальпии реакции в соответствии с уравнением (2.16) составит

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta C_p^\circ (T_2 - T_1).$$

Если это выражение подставить в уравнение (2.106) и проинтегрировать его при постоянстве ΔC_p° , то получим выражение

$$\ln K = B - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \ln T, \quad (2.111)$$

где ΔH° – энтальпия реакции при исходной температуре; B – постоянная.

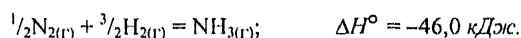
Интегрирование того же уравнения в пределах от T_1 до T_2 позволяет получить зависимость

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_1^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_2} \right). \quad (2.112)$$

Приближенные вычисления можно провести, допуская независимость величины ΔC_p° от T или принимая средние значения теплоемкостей веществ для температурного интервала от 298 К до T .

Для более точных вычислений используют зависимость ΔC_p° от T (см. уравнения (2.17), (2.18)).

Пример 2.17. Повторим вычисление величины $K_{P,573}$ для реакции синтеза аммиака



Для вычислений применим уравнение (2.112) и учтем зависимость ΔC_p° от T .

Решение. Для вычисления величины $K_{P,573}$ воспользуемся готовым значением $\Delta C_{P,573} = -26,1 \text{ Джс/(К·моль)}$ (см. пример 2.5). Подставим известные значения в уравнение (2.112) и проведем вычисления

$$\begin{aligned} \ln K_2 &= \ln K_1 + \frac{\Delta H_1^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_2} \right) = \\ &= \ln 812 - \frac{46,0 \text{ кДж/моль}}{0,00831 \frac{\text{кДж/моль}}{\text{К}}} \cdot \left(\frac{573 \text{ К} - 298 \text{ К}}{298 \text{ К} \cdot 573 \text{ К}} \right) - \frac{0,0261 \text{ кДж/моль/К}}{0,00831 \frac{\text{кДж/моль}}{\text{К}}} \cdot \left(\frac{298}{573} - 1 - \ln \frac{298}{573} \right) = 6,7 - 8,9 + 3,6 = +1,4. \end{aligned}$$

$$K_2 = K_{p,573} = e^{+1,4} = 4,1.$$

Комментарий. Введение поправки на зависимость ΔC_p° от T привело к изменению вычисленного значения $K_{p,573}$ от 0,11 до 4,1 (см. пример 2.16). Величина $K_{p,573}$, вычисленная при использовании средних значений C_p° для $N_{2(g)}$, $H_{2(g)}$ и $NH_{3(g)}$ (температурный интервал от 298 до 600 К), составляет 1,3.

Влияние давления на величину константы равновесия. Эта зависимость может быть выведена из уравнения (2.64б), адаптированного к реакции при стандартных условиях:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial P} \right)_T = \Delta V^\circ. \quad (2.113)$$

Используя равенство $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, уравнение (2.113) можно представить в виде

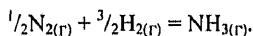
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V^\circ}{RT}. \quad (2.114)$$

При условии, что ΔV° не зависит от давления и $P_1 = 1 \text{ атм}$,

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta V^\circ (P_2 - 1)}{RT} \quad (2.115)$$

Качественную оценку величины ΔV° можно получить, если сравнить число молей газов справа и слева в уравнении реакции. Выводы получаются такие же, как и при использовании принципа Ле Шателье. При количественных расчетах необходимо знать зависимость фугитивностей газов от давления.

Пример 2.18. Дадим качественную оценку роли давления P при синтезе аммиака



Решение. В результате реакции число молей газа уменьшается и $\Delta V^\circ < 0$. Знак перед правой частью уравнения (2.115) становится положительным. С увеличением P должна возрастать величина $\ln(K_2/K_1)$. Поскольку величина K_1 постоянная (при стандартных условиях), то должна увеличиваться величина K_2 .

Однако необходимо вспомнить, что для идеальных газов величина K_p , выраженная через парциальные давления газов, не должна зависеть от давления. Поэтому будем рассматривать константу равновесия K_x , выраженную через молярные доли веществ, участвующих в реакции. Между константами K_p и K_x существует зависимость.

$$K_P = K_x P^{\Delta \nu}$$

где P – давление, *атм*; $\Delta \nu$ – изменение числа молей газов в результате реакции.

Для реакции синтеза аммиака $\Delta \nu = -1$ и поэтому

$$K_P = K_x \cdot \frac{1}{P}$$

Отсюда, при постоянстве величины K_P с ростом давления P должна увеличиваться величина K_x .

Список рекомендуемой литературы

1. Физическая химия. Учеб. для вузов: В 2 кн. Кн.1. Строение вещества. Термодинамика /К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др. М.: Высш.шк., 1995. 512 с.
2. Зайцев О.С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1973. 295 с.
3. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 326 с.
4. Полторак О.М. Основы химической термодинамики и кинетики в курсе неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1972. 165 с.
5. Эткинс П. Физическая химия: В 2 кн: Пер. с англ. М.: Мир, 1980. Кн.1. 580 с.
6. Бокштейн Б.С., Менделев М.М. Краткий курс физической химии: Учеб. пособие для вузов. М.: Че-Ро, 1999. 230 с.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для вузов. М.: Высш.шк., 1999. 527 с.

Вопросы к главе 2

- 2.1. Проанализируйте следующие определения, используемые в химической термодинамике: состояние системы, параметры и функции состояния системы, характеристические функции состояния системы, функции перехода, термодинамический процесс, состояние термодинамического равновесия. Что представляет собой в свете сказанного теплота и работа? Докажите, что работа термодинамически обратимых и необратимых процессов неодинакова. В котором из этих двух вариантов процессов работа больше? Если система переходит из одного состояния в другое разными путями и при этом теплота и работа имеют разные значения, то как такой результат можно объяснить с позиций первого закона термодинамики?
- 2.2. Что может приводить к изменению внутренней энергии закрытой системы? Чем отличается в этом отношении от других типов систем открытая система? Какое соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой выполняется для закрытых систем? Чем объясняется тот факт, что внутренняя энергия системы, связанная с теплотой и работой (функции перехода), является функцией состояния системы? Что происходит с величинами ΔU , q и w в изохорном, изотермическом и изобарном процессах?

- 2.3. Дайте определение энтальпии (см. уравнение (2.11) и (2.12)). Как можно измерить изменение энтальпии системы ΔH (как результат процесса в системе) с помощью калориметрического метода? В справочной литературе приводятся молярные стандартные энтальпии образования веществ $\Delta H_{f,298}^\circ$. Что означает молярный характер этой величины, каковы ее единицы СИ? Как вычисляют ΔH° реакции, используя молярные значения $\Delta H_{f,298}^\circ$? Приведите примеры других молярных величин. Какова методика вычисления ΔH° реакций, протекающих при температурах, отличных от 298 K?
- 2.4. Приведите частные формулировки второго закона термодинамики, позволяющие давать ответ на вопрос о возможности и направлении самопроизвольных процессов. Какие возможности для ответа на этот же вопрос дает энтропия как функция состояния системы? Как выражается зависимость между энтропией и термодинамической вероятностью существования системы согласно уравнению Больцмана? Каким образом осуществлен переход от энтропии как характеристики микросостояний к энтропии, которая является молярной функцией? Почему в отличие от величин ΔU и ΔH в химической термодинамике используются абсолютные значения энтропии? Как формулируется третий закон термодинамики?
- 2.5. Дайте термодинамическое определение энтропии. Что выражает термин «элементарная приведенная теплота» и как с этой величиной связана энтропия в термодинамически обратимых и необратимых процессах? Проанализируйте для изолированных систем соотношение $dS \geq 0$: в каких условиях выполняется равенство, а в каких – неравенство? Какое из этих условий соответствует самопроизвольным процессам? Сопоставьте по характеру изменения энтропии термодинамически обратимые процессы в изолированных и закрытых системах. Как вычисляют изменение энтропии ΔS° для химических реакций, протекающих в закрытых системах, и как при этом учитывают зависимость энтропии от температуры? Какие уравнения, включающие в себя одновременно величины dU и dS или dH и dS , можно получить за счет объединения первого и второго законов термодинамики?
- 2.6. Приведите уравнения, с помощью которых можно дать определение таким функциям состояния системы, как энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Для каких типов систем и процессов введена каждая из этих функций? Как данные функции связаны со способностью систем совершать полезную работу? Почему в химической термодинамике энергия Гиббса используется чаще, чем энергия Гельмгольца? Какой смысл вкладывают, называя энергию Гиббса свободной энергией системы? Охарактеризуйте энергию Гиббса как критерий направления, полноты прохождения и равновесия процессов в закрытых системах. Какие методики применяют для вычисления ΔG° химических реакций и какие справочные данные используют для этих расчетов? Каким образом учитывают в расчетах зависимость энергии Гиббса от температуры?
- 2.7. В каких системах их состояния задаются не только такими параметрами, как T и P , но и n_i , т.е. составом (через число молей каждого компонента)? Что такое

мера реакции $\Delta\xi$, в каких единицах она выражается? Дайте оценку возможности изменения в системе числа молей dn_i и массы dm_i для каждого компонента, а также $\sum dn_i$ и $\sum dm_i$, т.е. тех же величин для суммы всех компонентов. За счет каких процессов может происходить изменение числа молей компонентов в гомогенных системах, в гетерогенных системах?

- 2.8. Как можно выразить полный дифференциал функции $G = f(T, P, n_i)$ (через частные производные) для систем переменного состава? Что характеризует химический потенциал i -го компонента μ_i ? Что означает указание на парциальный молярный характер этой величины? Как изменяются известные уравнения для dG при переходе к системам переменного состава? Что выражает величина $\sum \nu_i \mu_i$ и как она используется в качестве критерия самопроизвольных процессов и химического равновесия?
- 2.9. Проанализируйте понятия «активность» и «фугитивность». Дайте определение активности. Какую роль играет величина a_i в уравнении (2.69) для μ_i ? Что выражает величина μ_i° ? Какое соотношение между μ_i и μ_i° выполняется для идеальных растворов, с одной стороны, и реальных, с другой? В чем сходство и каково различие между понятиями активности и фугитивности? Почему активность и фугитивность являются безразмерными величинами? Что представляют собой и для каких целей используются коэффициенты активности и фугитивности? Проанализируйте физический смысл соотношения $RT \ln a_i = RT \ln(x_i \cdot \gamma_{i,x}) = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_{i,x}$.
- 2.10. Как выбирают стандартные состояния для газов при низких давлениях (< 50 атм) и для растворов (разные модели)? Каковы особенности оценки активности ионов в водных растворах? Что выражает ионная сила растворов и как используют ее величину для оценки коэффициентов активности ионов в водных растворах?
- 2.11. Проанализируйте уравнение (2.82) $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ и уравнения (2.85) и (2.86). Объединив последние два уравнения, получаем $\Delta G^\circ = -RT \ln Q_{\text{равн}} = -RT \ln K_p$. В чем различие величин ΔG и ΔG° согласно приведенным уравнениям? Какая из этих величин характеризует состояние равновесия и чему она равна в условиях равновесия? Что означает равенство $\Delta G^\circ = 0$ и в каких условиях оно выполняется? Сопоставьте выражения для Q и K_p . В чем сходство и различие между этими величинами? Что характеризует выражение $\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$? Каким уравнением выражается соотношение между K , с одной стороны, и ΔH° и ΔS° , с другой? Каким образом, используя данное уравнение, можно определить характер влияния температуры T на величину K ?
- 2.12. Охарактеризуйте величины, входящие в уравнения (2.93) и (2.94), которые применяются для описания реакций в системах с реальными газами и растворами. Что выражают величины K и Q для реакций в таких системах? Проанализируйте возможности использования уравнения (2.97) для вычисления величины ΔG .

$$\Delta G = -RT \ln \prod_i (a_i)^{\nu_{i_{\text{равн}}}} + RT \ln \prod_i (a_i)^{\nu_{i_{\text{исх}}}}.$$

Значения каких величин необходимы для расчетов? Как выполнять расчеты если известны молярности в растворе веществ, участвующих в реакции?

- 2.13. Как выражается зависимость между величинами K_p и T согласно уравнению Вант-Гоффа? Какую роль при этом играют знак и величина ΔH° ? Почему зависимости $\ln K$ от $1/T$ для разных реакций могут иметь противоположный по отношению друг к другу характер наклона (см. рис.2.5)? Какие существуют варианты использования уравнения Вант-Гоффа для решения практических задач?
- 2.14. Как выражается зависимость константы химического равновесия от давления? Какую роль в этой зависимости играет уменьшение, увеличение или отсутствие изменения числа молей газов в ходе реакции?
- 2.15. В открытых системах изменение энергии Гиббса определяется уравнением $dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$, или, что то же самое, $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$. Его называют главным уравнением химической термодинамики.

Проанализируйте это выражение, выявите его основное отличие от уравнения $dG = VdP - SdT$. Какие выводы можно сделать на основе каждого из этих уравнений, если температура и давление системы поддерживаются постоянными?

Задачи для самостоятельного решения к главе 2

- 2.16. 1 моль идеального газа при постоянной температуре медленно расширился и его объем увеличился от V_1 до V_2 . В процессе расширения газа соблюдалось условие $P_{\text{внутр}} \cong P_{\text{внеш}}$. С помощью какого уравнения можно вычислить работу расширения газа? Как изменится уравнение для вычисления величины w , если работа расширения газа совершается против внешнего давления в условиях, при которых $P_{\text{внутр}} \neq P_{\text{внеш}}$.
- 2.17. Вычислите ΔE процесса, который произошел в воздушном шаре при его дополнительном нагревании. В шар поступило $4,60 \cdot 10^4$ кДж энергии в виде теплоты, и его объем увеличился с $1,3 \cdot 10^3$ до $1,5 \cdot 10^3$ м³ при постоянном давлении $P_{\text{внеш}} = 1$ атм. Фактор пересчета 101,3 Дж/(л·атм).
- 2.18. В закрытом сосуде проведена химическая реакция между 14 г $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и 8 г $\text{O}_{2(\text{г})}$. Реакция протекала при постоянной температуре 25 °С и постоянном давлении 1 атм. Вычислите значения ΔH , w и ΔE . Поведение газов примите идеальным.
- 2.19. Сопоставьте следующие состояния воды и соответствующие им значения стандартных энтропий: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $S^\circ = 69,94$ Дж/(К·моль) и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $S^\circ = 188,72$ Дж/(К·моль). Вычислите, во сколько раз термодинамическая вероятность второго состояния выше, чем первого.

- 2.20. Вычислите энтропию испарения четыреххлористого углерода $\text{CCl}_4(\text{ж})$, если известны следующие величины: $\Delta H_{\text{исп}}(\text{CCl}_4) = 30,0 \text{ кДж/моль}$ и $T_{\text{кип}}(\text{CCl}_4) = 76,7 \text{ }^\circ\text{C}$ (при $P = 1 \text{ атм}$).
- 2.21. Химическая реакция $\text{Mg}_{(\text{к})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{р})} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}_{(\text{р})} + \text{Cu}_{(\text{к})}$ произошла в гальваническом элементе при соблюдении условий, которые позволяют принять ее приближенно за термодинамически обратимую. Вычислите величину максимальной работы, которую можно получить, если известно, что в ходе реакции израсходован 1 моль $\text{Mg}_{(\text{к})}$. Температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 2.22. Человек массой 75 кг поднялся по вертикали на 5 м . Вычислите массу глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, которая необходима для совершения такой работы. При выполнении расчетов примите, что энергия полного окисления глюкозы ($\Delta H^\circ = -2808 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\circ = 182,4 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$) расходуется только на полезную работу, а человек при подъеме совершает также только полезную работу. Напоминаем: $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н}\cdot\text{м} = 1 \text{ кг}\cdot\text{м}/\text{с}^2\cdot\text{м}$; ускорение силы тяжести $g = 9,80 \text{ м}/\text{с}^2$.
- 2.23. Для реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ вычислите значения ΔG° и ΔS° и далее – значение ΔG_T° при $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, используя известные значения теплоемкости при постоянном давлении ($P = 1 \text{ атм}$): $C_p(\text{H}_{2(\text{г})}) = 28,8$; $C_p(\text{O}_{2(\text{г})}) = 29,4$ и $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 75,3 \text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$. Дайте оценку абсолютной поправки для величины ΔG_T за счет учета теплоемкости участников реакции.
- 2.24. Для реакции $\text{SO}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(\text{г})}$ вычислите ΔG° и ΔH° и далее, используя полученные значения, определите $\Delta G_{373\text{К}}$, принимая величину ΔH независимой от T .
- 2.25. Раствор этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воде, массовая доля спирта в котором равна $40,0 \%$, характеризуется следующими значениями давления пара: $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2,76$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,96 \text{ кПа}$ (при $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Вычислите активность и коэффициент активности каждого компонента в растворе. За стандартные состояния каждого компонента примите состояние чистых веществ, для которых $P^\circ_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 5,81$ и $P^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 2,33 \text{ кПа}$ (при $20 \text{ }^\circ\text{C}$).
- 2.26. Химический потенциал сильного электролита МХ, для которого можно принять допущение о полной диссоциации, равен сумме химических потенциалов ионов M^+ и X^- , т.е. $\mu_{\text{MX}} = \mu_{\text{M}^+} + \mu_{\text{X}^-}$. Докажите, что в этих условиях для активностей выполняется соотношение $a_{\text{MX}} = (a_{\text{M}^+})(a_{\text{X}^-}) = \gamma_{\pm}^2 m^2$, где γ_{\pm} – средний коэффициент активности электролита M^+X^- , m – моляльная концентрация электролита.
- 2.27. Растворимость BaSO_4 в $0,01 \text{ М}$ водном растворе NaCl составляет $2,50\cdot 10^{-5} \text{ М}$ (при $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Исходя из фактической растворимости BaSO_4 , вычислите средний ионный коэффициент активности. Повторите вычисление его величины, ис-

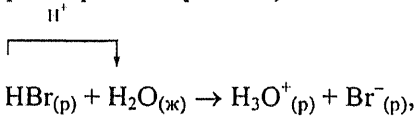
пользуя предельный закон Дебая – Хюккеля, и сравните между собой полученные значения. $PP(\text{BaSO}_4) = 1,10 \cdot 10^{-10}$.

- 2.28. Для химической реакции, выраженной уравнением в общем виде $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, в условиях равновесия выполняется равенство $a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$. Исходя из этого равенства, выведите выражение константы равновесия $K = (a^c \cdot a^d_D) / (a^a_A \cdot a^b_B)$, где a_C , a_D , a_A и a_B – равновесные значения активностей продуктов реакции и реагентов.
- 2.29. Для химической реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ вычислите значения энергии Гиббса при условиях, что каждый из участвующих в реакции газов находится под давлением: а) $P_i = 10 \text{ атм}$; б) $P_i = 1 \text{ атм}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Используя результаты расчетов, сделайте выводы о направлении реакции при заданных условиях. При каком значении Q наступит состояние химического равновесия реакции? Определите значение константы равновесия реакции при $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 2.30. Для реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{SO}_{3(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(г)} + \text{SO}_{2(г)}$ вычислите значения ΔG_{398} и $K_{P,398}$, предположив, что в интервале температур от 298 до 398 K $\Delta C_P = 0$.
- 2.31. Для реакции $\text{PCl}_{5(г)} = \text{PCl}_{3(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$ при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ и общем давлении $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$ степень диссоциации $\text{PCl}_{5(г)}$ составляет 80% . Вычислите величину K_P .

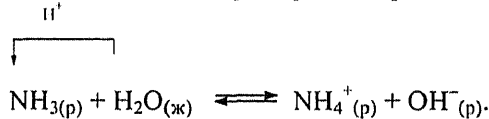
Ионные равновесия в растворах

3.1. Равновесия в водных растворах кислот, оснований, комплексов

Согласно протолитической теории Бренстеда и Лоури кислоты и основания в водных растворах соответственно теряют или приобретают протоны. Так, кислота HBr теряет протоны ($p^+ = H^+$):

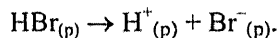


а основание NH_3 приобретает протоны:



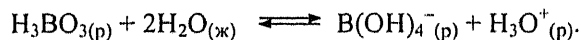
Кислоты и основания называются *протолитами*. В протолитическом равновесии всегда принимают участие две сопряженные пары «кислота и основание». В первой из приведенных реакций сопряженные пары представляют HBr – Br^- и H_3O^+ – H_2O , а во второй – NH_3 – NH_4^+ и H_2O – OH^- . Кислота HBr передает протоны основанию H_2O , а основание NH_3 принимает протоны от кислоты H_2O .

Казалось бы, ионизацию кислоты проще представить уравнением



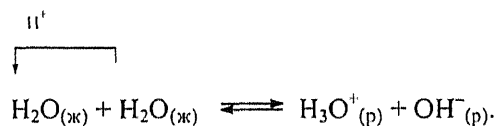
Однако такое упрощение не всегда возможно.

Н а п р и м е р:



В результате ионизации ортоборной кислоты ионы H_2BO_3^- не образуются.

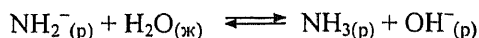
Вода является амфолитом и может как присоединять, так и отдавать протоны. Как амфолит, вода способна к автопротолизу (самоионизации):



Постоянство величин $K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$ (22 °C) позволяет ввести водородный (рН) и гидроксильный (рОН) показатели, которые количественно характеризуют кислую, нейтральную и щелочную среду растворов.

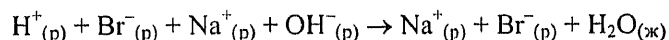
Чем сильнее кислота, тем в большей мере она проявляет способность отдавать протоны. Поскольку НВг является сильной кислотой, в водном растворе она существует, в основном, в виде ионов H_3O^+ и Вг^- и в уравнении, описывающем процесс ее ионизации, оставлена только одна стрелка (для прямого направления). Вода выступает по отношению к сильной кислоте как слабое основание.

Аммиак в растворе проявляет себя как слабое основание. Реакция взаимодействия NH_3 с H_2O происходит в ограниченной степени, и наступает состояние равновесия, что выражается в уравнении двумя противоположно направленными стрелками. Ион OH^- является более сильным основанием, чем NH_3 . Поэтому равновесие реакции взаимодействия NH_3 с H_2O сдвинуто в левую сторону. Амид-ион NH_2^- – более сильное основание, чем NH_3 , и реакция

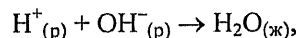


достаточно полно протекает в прямом направлении.

Взаимодействие кислоты и основания представляет собой *реакцию нейтрализации*. Реакция нейтрализации между сильной кислотой НВг и сильным основанием NaOH , которая описывается уравнением в ионной форме



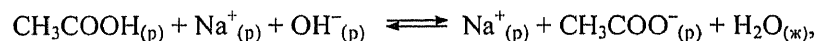
или сокращенным ионным уравнением



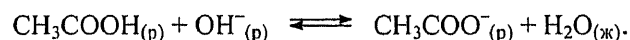
практически полностью протекает в прямом направлении. Если раствор содержал ионы H^+ и OH^- в эквивалентных количествах, то после реакции нейтрализации среда раствора оказывается нейтральной.

Однако раствор не становится нейтральным, если в реакции нейтрализации участвуют эквивалентные количества слабой кислоты и сильного основания или сильной кислоты и слабого основания.

Допустим, взаимодействует слабая уксусная кислота CH_3COOH и сильное основание KOH . Реакция их нейтрализации описывается уравнением в ионной форме:

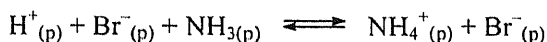


или сокращенным ионным уравнением:

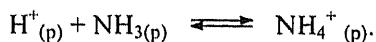


Ацетат-ион CH_3COO^- представляет собой сопряженное основание слабой уксусной кислоты, и поэтому его основные свойства должны быть выражены достаточно сильно. Ионы CH_3COO^- способны отнимать протоны от воды, что должно приводить к образованию ионов OH^- . После реакции нейтрализации среда раствора остается щелочной.

Проведем аналогичный анализ реакции нейтрализации сильной кислоты НВг и слабого основания NH_3 , которая выражается уравнением в ионной форме:

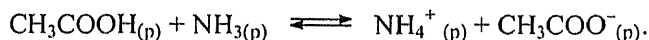


или сокращенным ионным уравнением:



Ион аммония NH_4^+ является сопряженной сильной кислотой слабого основания NH_3 и как кислота стремится к отщеплению протонов. Поэтому после реакции нейтрализации среда раствора остается кислой.

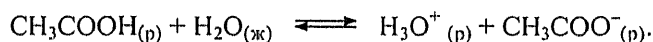
Рассмотрим также вариант реакции нейтрализации между слабой кислотой и слабым основанием



Поскольку в данной конкретной реакции взаимодействуют примерно равные по силе слабая кислота и слабое основание, то после реакции нейтрализации среда раствора становится близкой к нейтральной.

Константа кислотности K_k и константа основности K_o . Они количественно характеризуют силу слабых кислот и слабых оснований.

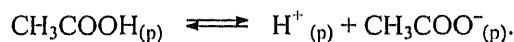
Слабые кислоты только частично ионизируются в водных растворах. Реакция ионизации уксусной кислоты:



Равновесие реакции характеризуется концентрационной константой равновесия, которая в данном варианте называется *константой кислотности K_k* и выражается уравнением

$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Величина $[\text{H}_2\text{O}]$ не входит в выражение константы кислотности, т.к. в ходе реакции ионизации слабой кислоты она остается практически постоянной. Поскольку концентрация воды не влияет на величину K_k (активность воды принимается равной единице), то уравнение ионизации кислоты можно упростить и записать в виде



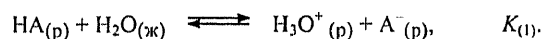
и отсюда

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

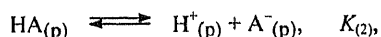
Оба выражения K_k можно рассматривать как идентичные друг другу.

К такому же выводу можно прийти, если на процесс ионизации кислоты взглянуть с термодинамической точки зрения.

В общем виде процесс ионизации описывается уравнением



Разделим процесс ионизации условно на две стадии:



В термодинамике принято считать, что $K_{(3)} = 1$. Отсюда следует, что $K_{(1)} = K_{(2)}$, и это позволяет принять

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sum_a [\text{H}(\text{H}_2\text{O})_a^+].$$

Приведенное равенство учитывает и тот факт, что в растворе образуются не только простые ионы гидрония (гидроксония) типа H_3O^+ , но и более сложные по составу – $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_a^+$, где $a \geq 1$.

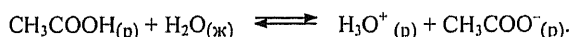
Из сказанного следует: **константа кислотности есть константа равновесия реакции ионизации (диссоциации) слабой кислоты K_K .**

Значения K_K для ряда слабых кислот приведены в приложении 11. Наряду со значениями K_K в справочной литературе нередко приводятся значения $pK_K = -\log K_K$. Так, для CH_3COOH $K_K = 1,70 \cdot 10^{-5}$ и $pK_K = 4,77$. Поскольку сильные кислоты практически полностью ионизированы в водных растворах, то значения K_K оказываются очень большими по величине, трудно поддаются измерению и в справочной литературе обычно не приводятся.

Значения K_K слабых кислот определяют экспериментально. Для этого используют два метода. Согласно одному из них в начале определяют степень ионизации кислоты (процент ионизации), измеряя какое-либо коллигативное свойство раствора, т.е. свойство обусловленное концентрацией частиц растворенного вещества. Затем, зная степень ионизации и моляльную (или молярную) концентрацию раствора, вычисляют значения K_K . Другой метод основан на измерении pH раствора слабой кислоты, что позволяет вычислить значение K_K . Рассмотрим методы вычисления K_K более детально на конкретных примерах.

Пример 3.1. Установлено, что для 0,010 М раствора CH_3COOH степень ионизации составляет 4,2 % (25 °С). Определим величину K_K уксусной кислоты.

Решение. Ионизация уксусной кислоты происходит в соответствии с уравнением реакции



Константа кислотности уксусной кислоты

$$K_K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Исходное и равновесное состояния системы характеризуются следующими концентрациями веществ:

	Исходные концентрации, М	Изменение концентрации, М	Равновесные концентрации, М
CH_3COOH	0,010	- x	0,010 - x
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	0,000	+ x	x
$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	0,000	+ x	x

Зная исходную концентрацию кислоты C_0 и процент ее ионизации, вычислим величину x.

$$x = C_0 \cdot 4,2/100 = 0,010 \text{ М} \cdot 4,2/100 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Подставим значения равновесных концентраций веществ в выражение константы кислотности и вычислим величину K_K .

$$K_K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}}{(0,010 - 4,2 \cdot 10^{-4}) \text{ M}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Комментарий. Величину K_K принимают за безразмерную. Вычисленное значение K_K соответствует справочным данным.

Пример 3.2. Раствор $0,010 \text{ M}$ CH_3COOH имеет $\text{pH} = 3,4$. Вычислим величину K_K уксусной кислоты.

Решение. Повторно используем исходные и равновесные концентрации веществ, приведенные в предыдущем примере.

Величина

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Концентрацию $[\text{H}_3\text{O}^+]$ вычислим, исходя из величины pH раствора.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,4.$$

Отсюда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Вычислим величину K_K .

$$K_K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}}{0,010 \text{ M}} = 1,7 \cdot 10^{-5}.$$

Комментарий. Результат вычисления величины K_K содержит некоторую ошибку (примерно 6%). Для уменьшения ошибки необходимо повысить точность измерения pH раствора. Кстати, замена разности $(0,010 - 4,2 \cdot 10^{-4})$ в знаменателе выражения K_K величиной $0,010$ не повлияла на ошибку вычислений, т.к. $4,2 \cdot 10^{-4}$ выходит за пределы значащих цифр величины $0,010$.

Пример 3.3. Для раствора $0,10 \text{ M}$ CH_3COOH при 25°C вычислим значения pH и степени ионизации кислоты. Величина $K_K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Запишем исходные и равновесные концентрации веществ:

	Исходные концентрации, M	Изменение концентрации, M	Равновесные концентрации, M
CH_3COOH	0,10	$-x$	$0,10 - x$
$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$\approx 0 (10^{-7})$	$+x$	x
$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	0	$+x$	x

Подставим равновесные концентрации веществ в выражение K_K .

$$K_K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,10 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Величина K_K для уксусной кислоты характеризуется достаточно низким значением и величина x должна быть значительно меньше $0,10$. Поэтому примем $(0,10 - x) \approx 0,10$. Сделанное допущение упрощает методику вычисления величины x .

$$x = \sqrt{0,10 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Следовательно, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,3 \cdot 10^{-3}) = 2,9.$$

Зная величину x , можно проверить, какая допущена ошибка за счет принятого упрощения методики расчета. Для этого определим отношение:

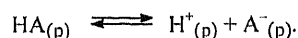
$$\frac{x}{0,10} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{0,10} = 1,3 \cdot 10^{-2}.$$

Ошибка вычисления не превышает 1,5 %. Однако при $[\text{CH}_3\text{COOH}] \leq 0,010 \text{ M}$ пренебрежение величиной x по сравнению с концентрацией кислоты становится недопустимым. При вычислении величины x необходимо решить квадратное уравнение.

Вычислим величину степени ионизации уксусной кислоты в 0,10 M растворе:

$$\alpha = \frac{x}{0,10} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{0,10} = 0,013.$$

Комментарий. Величина x не является постоянной и зависит от концентрации раствора. Степень ионизации слабой кислоты (слабого основания) возрастает по мере разбавления раствора. Эту зависимость продемонстрируем в общем виде на примере ионизации слабой кислоты НА.



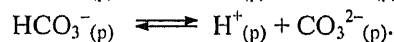
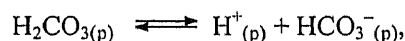
Если $[\text{НА}]_0$ – исходная концентрация кислоты, то в условиях равновесия концентрация кислоты составит $[\text{НА}]_0 - x$. Однако x – малая величина и $[\text{НА}] \cong [\text{НА}]_0$. В то же время $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = x$. Составим выражение константы равновесия:

$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{НА}]} \cong \frac{x \cdot x}{[\text{НА}]_0}.$$

Допустим, что концентрацию всех веществ уменьшили в 10 раз. Но в числителе x^2 , и числитель уменьшится в 100 раз. Чтобы выйти на прежнее значение $K_{\text{к}}$ (постоянная величина), реакция должна дополнительно протекать в прямом направлении до установления нового состояния равновесия, что приведет к увеличению степени ионизации кислоты НА.

Ионизация многоосновных кислот. Реакцию ионизации многоосновной кислоты можно подразделить на ступени, каждая из которых характеризуется собственным значением константы кислотности: $K_{\text{к1}}$, $K_{\text{к2}}$... $K_{\text{кi}}$. Поскольку формулы многоосновных кислот включают два или более протона, способных к отщеплению при ионизации кислот в растворах, такие кислоты называются также *полипротонными*.

Примером двухосновной кислоты является угольная кислота H_2CO_3 . Ее ионизация происходит ступенчато, что выражается двумя уравнениями:



Для реакций ионизации в состоянии равновесия могут быть составлены выражения констант ионизации:

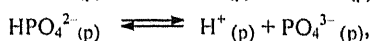
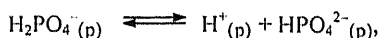
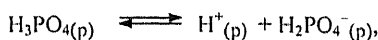
$$K_{\text{к1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,3 \cdot 10^{-7},$$

$$K_{к2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

Для полипротонных кислот всегда наблюдается уменьшение величин K_{ki} по мере отщепления от молекулы каждого последующего протона. Это связано с ростом отрицательного заряда аниона, что усиливает притяжение к нему протонов.

Пример 3.4. Вычислим значение pH раствора 1,00 М H_3PO_4 .

Решение. Составим уравнения ионизации H_3PO_4 с учетом последовательного отщепления трех протонов, выпишем из справочной таблицы (приложение 11) значения соответствующих констант ионизации. В итоге получим уравнения:



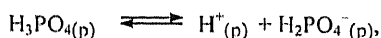
и выражения констант ионизации:

$$K_{к1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3},$$

$$K_{к2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{к3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13}.$$

Введем обозначение концентраций для первой стадии ионизации. Концентрации указаны под формулами соответствующих веществ:



Концентрация (М):

исходная	1,00	$\sim 0 (10^{-7})$	0
изменение	-x	+x	+x
равновесная	1,00 - x	x	x

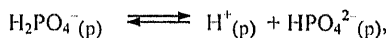
Подставим концентрации веществ в выражение константы ионизации:

$$K_{к1} = \frac{x^2}{1,00 - x} = 7,5 \cdot 10^{-3}.$$

Решив квадратное уравнение, получим

$$x = [H^+] = [H_2PO_4^-] = 0,08 \text{ М}.$$

Проведем аналогичные вычисления для второй стадии ионизации:



Концентрация (М):

исходная	0,08	0,08	0
изменение	-x	+x	+x
равновесная	0,08 - x	0,08 + x	x

$$K_{к2} = \frac{(0,08 + x) \cdot x}{(0,08 - x)} = 6,2 \cdot 10^{-8}.$$

Учитывая малую величину $K_{к2}$, можно прогнозировать, что величина x также будет иметь очень низкое значение и ею можно пренебречь в выражениях $(0,08 + x)$ и $(0,08 - x)$. Отсюда $x = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ М}$. Эта величина слишком мала по сравнению с $[H^+] = 0,08 \text{ М}$. Тем более не имеет смысла вычислять величину $[H^+]$ для третьей стадии ионизации.

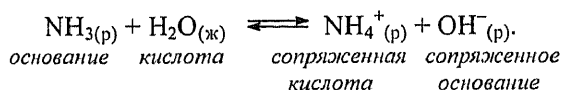
Следовательно,

$$pH = -\log[H^+] = -\log 0,08 = 1,10.$$

Ответ: степень ионизации 1,00 М H_3PO_4 за счет первой стадии достигает 8 % и $[H^+] = 0,08 \text{ М}$. По этим показателям H_3PO_4 можно отнести к кислотам средней силы.

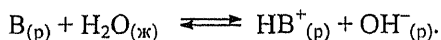
Ионизация слабых оснований. Поведение слабых оснований в водных растворах во многом аналогично ионизации слабых кислот. Если кислотные свойства связывают с наличием в растворе ионов H^+ , то основные свойства – с наличием ионов OH^- . Согласно теории Бренстеда – Лоури основания не обязательно должны содержать ионы OH^- в своем составе. Такие ионы могут образоваться в растворе в результате взаимодействия основания с водой: основание присоединяет протон, отрывая его от воды, и в растворе остаются ионы OH^- .

Рассмотрим ионизацию основания на примере раствора NH_3 :



Поскольку основание является слабым, равновесие реакции его ионизации сдвинуто в левую сторону по уравнению.

Составим уравнение ионизации слабого основания в общем виде:



Концентрационная константа ионизации основания

$$K_c = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B][H_2O]}.$$

Полагая величину $[H_2O]$ постоянной, упростим уравнение и вместо K_c введем величину константы ионизации основания или *константу основности* K_o .

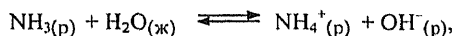
$$K_o = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}.$$

Значения K_o для некоторых слабых оснований приведены в приложении 11.

Величина K_o позволяет решать примерно тот же круг задач, которые связаны с величиной K_k .

Пример 3.5. Вычислим значения $[OH^-]$, pOH и pH в водном растворе 0,15 М NH_3 при 25 °С, величина $K_o = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Составим уравнение реакции ионизации NH_3 в водном растворе и определим концентрации основных участников реакции в исходном и равновесном состояниях



Концентрации (M):

исходная	0,15	0	$\approx 0 (10^{-7})$
изменение	-x	+x	+x
равновесная	0,15 - x	x	x

Подставим величины концентраций в выражение K_0 .

$$K_0 = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x \cdot x}{0,15 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Примем $(0,15 - x) \approx 0,15$ с последующей проверкой этого допущения

$$x = (0,15 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Сопоставляя величины $0,15$ и $1,6 \cdot 10^{-3}$, можно убедиться, что величина x составляет лишь 1,1 % от $[\text{NH}_3]_0$. Следовательно, использованное нами допущение вполне оправдано.

Далее вычислим искомые величины $[\text{OH}^-]$, pOH и pH.

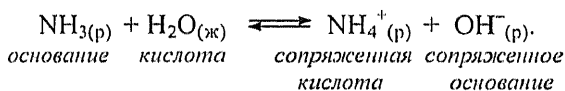
$$[\text{OH}^-] = x = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 2,8.$$

$$\text{pH} = 14,0 - \text{pOH} = 14,0 - 2,8 = 11,2.$$

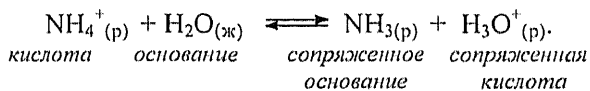
Раствор основания является щелочным, $\text{pH} > 7$.

Взаимосвязь между величинами K_K и K_0 . Для выявления взаимосвязи между константами кислотности и основности еще раз проанализируем реакцию ионизации слабого основания в водном растворе.

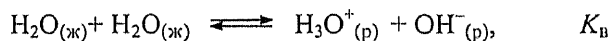
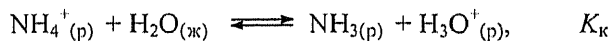
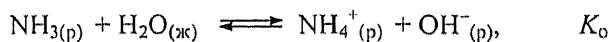


Основанию соответствует в правой части уравнения сопряженная кислота, а кислоте – сопряженное основание.

Рассмотрим реакцию взаимодействия кислоты NH_4^+ с водой, она выражается уравнением



Просуммируем эти два уравнения:



Вспомним, что при сложении уравнений соответствующие им константы равновесия перемножаются.

Следовательно,

$$K_{\text{к}} \cdot K_{\text{о}} = K_{\text{в}}. \quad (3.1)$$

Несмотря на то, что ионизацию слабых кислот удобно характеризовать величиной $K_{\text{к}}$, а ионизацию слабых оснований – величиной $K_{\text{о}}$, для каждого из этих типов электролитов могут быть вычислены обе величины: константа кислотности $K_{\text{к}}$ и константа основности $K_{\text{о}}$.

Пример 3.6. Вычислим значение $K_{\text{к}}$ для $\text{NH}_3(\text{p})$, если известно значение $K_{\text{о}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

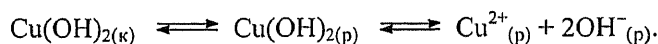
Решение.

$$K_{\text{к}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{о}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

Ответ: для $\text{NH}_3(\text{p})$ $K_{\text{к}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$. NH_3 проявляет в водном растворе свойства основания, и для него $K_{\text{о}} \gg K_{\text{к}}$.

Гидроксиды и оксиды металлов. Гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, а именно LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, являются хорошо растворимыми сильными основаниями. Умеренно растворим $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидроксиды других металлов, например $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, обладают малой растворимостью в воде, но в пределах растворенной части хорошо диссоциируют на ионы. Однако они не могут создать высокую концентрацию ионов OH^- в растворе из-за низкой растворимости.

На примере $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuO рассмотрим равновесие процессов диссоциации малорастворимых гидроксидов и оксидов металлов в воде.

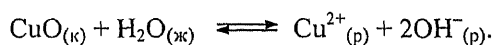


Для малорастворимого сильного электролита обеспечивается постоянство произведения растворимости (см. раздел 3.11):

$$\text{ПР}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4,8 \cdot 10^{-20}.$$

Величина $\text{ПР}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ позволяет вычислить равновесные концентрации ионов Cu^{2+} и OH^- в растворе, pH раствора. Но если установить новое значение pH раствора, то можно определить растворимость $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при заданном значении pH, вычислив величину $[\text{Cu}^{2+}]$.

CuO также проявляет основные свойства:



Выражение концентрационной константы равновесия для этой реакции:

$$K_{\text{с}} \cdot [\text{CuO}][\text{H}_2\text{O}] = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \text{ПР}(\text{CuO}).$$

Все постоянные величины собраны в левой части уравнения. CuO – конденсированная фаза, чистое вещество. Его концентрация (лучше сказать, активность) является постоянной величиной. Концентрация H_2O практически не изменяется из-за малого количества образующихся ионов. Поэтому произведение трех постоянных величин также остается постоянной величиной, которая является произведением растворимости, $\text{PR}(\text{CuO}) = 4,5 \cdot 10^{-21}$.

Пример 3.7. Определим, какое вещество, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или CuO , более растворимо в воде при 25°C , если известны значения: $\text{PR}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 4,8 \cdot 10^{-20}$ и $\text{PR}(\text{CuO}) = 4,5 \cdot 10^{-21}$.

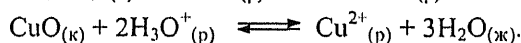
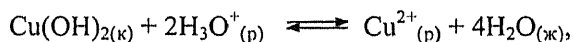
Решение. Выражения $\text{PR}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ и $\text{PR}[\text{CuO}]$ одинаковы (совпадают правые части уравнений их диссоциации). Поэтому при сравнении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuO по растворимости можно сопоставить непосредственно значения их PR :

$$\text{PR}[\text{CuO}] < \text{PR}[\text{Cu}(\text{OH})_2],$$

что свидетельствует о меньшей растворимости CuO .

Ответ: CuO – менее растворимое соединение по сравнению с $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

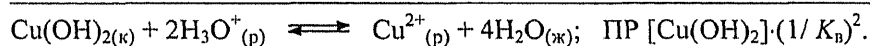
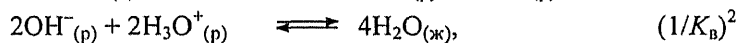
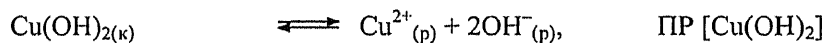
Гидроксиды и оксиды металлов, проявляющие основные свойства, могут реагировать с ионами H_3O^+ в водных растворах. Так, на примере $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuO соответствующие реакции выражаются уравнениями



Выражение концентрационной константы равновесия для обеих реакций одинаково:

$$K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}.$$

Покажем связь K_c с PR и K_b на примере $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Проведем суммирование двух уравнений:



Отсюда

$$K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{\text{PR}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{K_b^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-20}}{(1,0 \cdot 10^{-14})^2} = 4,8 \cdot 10^8.$$

Высокое значение K_c свидетельствует о хорошо выраженных основных свойствах $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Гидроксиды и оксиды некоторых металлов проявляют **амфотерные** свойства. Это означает, что они должны взаимодействовать с ионами H_3O^+ и OH^- в водных растворах. Для каждого из этих процессов можно вычислить значение K_c . Сравнение значений K_c для реакций взаимодействия гидроксида или оксида с ионами H_3O^+ и OH^- позволяет сделать вывод о том, какие свойства у данного соединения выражены сильнее.

Пример 3.8. Определим для ZnO, какие свойства выражены сильнее – основные или кислотные. $PP(ZnO) = 2,2 \cdot 10^{-17}$.

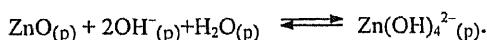
Решение. Основные свойства ZnO проявляются в ходе реакции



Воспользуемся выражением K_c , выведенным выше для аналогичной реакции с участием $Cu(OH)_2$, и применим его для данной реакции.

$$K_{c(осн)} = \frac{[Zn^{2+}]}{[H_3O^+]^2} = \frac{PP(ZnO)}{K_b^2} = \frac{2,2 \cdot 10^{-17}}{(1,0 \cdot 10^{-14})^2} = 2,2 \cdot 10^{11}.$$

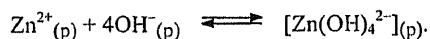
Кислотные свойства ZnO проявляются в ходе реакции:



В результате реакции растворения образуются гидроксокомплексный ион цинка (см. главу 1). Концентрационная константа равновесия для этой реакции

$$K_{c(кис)} = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2}.$$

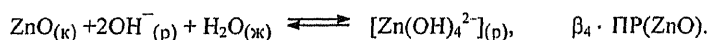
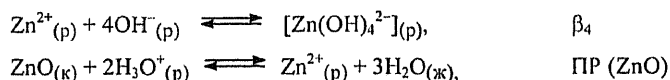
Из справочной литературы (приложение 14) выпишем значение β_4 – константы образования комплексного иона $[Zn(OH)_4^{2-}]$. Его образование происходит по реакции:



Отсюда

$$\beta_4 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][OH^-]^4} = 2,8 \cdot 10^{15}.$$

Чтобы получить нужное нам уравнение, просуммируем два уравнения:

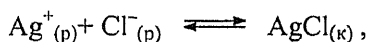


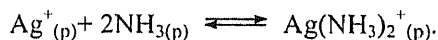
Отсюда следует:

$$K_{c(кис)} = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2} = \beta_4 [Zn(OH)_4^{2-}] \cdot PP(ZnO) = 2,8 \cdot 10^{15} \cdot 2,2 \cdot 10^{-17} = 6,2 \cdot 10^{-2}.$$

Ответ: $K_{c(осн)} \gg K_{c(кис)}$. Следовательно, у ZnO основные свойства выражены значительно сильнее, чем кислотные.

Растворимость осадков при образовании комплексов. За счет образования комплексов растворимость осадков может резко возрастать. Допустим, в раствор ввели ионы Ag^+ , Cl^- и NH_3 , причем последние из них в большом избытке. В таком растворе возможны химические реакции

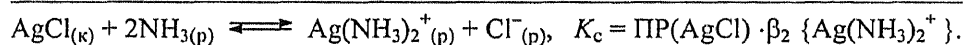
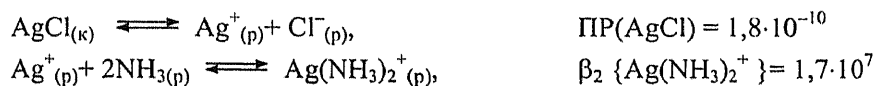




Первая из реакций приводит к образованию осадка AgCl, а вторая – растворимого комплекса $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Что же будет происходить в действительности? Для получения ответа необходимо провести расчеты.

Фактически идет конкуренция процессов образования осадка AgCl и комплексных ионов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ за связывание свободных ионов Ag^+ . Составим уравнение реакции, включающее в себя оба эти вещества. Константа равновесия такой реакции и будет показывать, какое из этих веществ сильнее связывает ионы Ag^+ .

Просуммируем уравнения реакций:



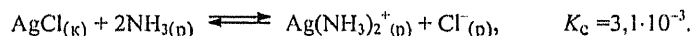
Отсюда, концентрационная константа равновесия суммарной реакции

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,7 \cdot 10^7 = 3,1 \cdot 10^{-3}.$$

Поскольку $K_c < 1$, равновесие реакции сминуто в сторону образования AgCl. Однако соотношение между AgCl и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ будет определяться конкретными концентрациями NH_3 и Cl^- в растворе.

Пример 3.9. Определим растворимость AgCl в 0,50 М водном растворе NH_3 . Дадим оценку того, как присутствие NH_3 в растворе влияет на растворимость AgCl по сравнению с его растворимостью в чистой воде. $\text{IP}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Будем исходить из составленного ранее уравнения суммарной реакции, в соответствии с которым определим концентрации реагентов и продуктов реакции.



Концентрации (М):

исходные	0,50	0	0
изменение	-2x	+x	+x
равновесные	0,50-2x	x	x

Используем для расчета выражение константы равновесия

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{x \cdot x}{(0,50 - 2x)^2} = 3,1 \cdot 10^{-3}.$$

Методику вычисления величины x можно упростить, если извлечь квадратные корни из левой и правой частей равенства.

$$\frac{x^2}{(0,50 - 2x)^2} = 3,1 \cdot 10^{-3}.$$

В итоге получим:

$$\frac{x}{0,50 - x} = (3,1 \cdot 10^{-3})^{1/2} = 0,056. \quad x = 0,025 \text{ М.}$$

Эта величина характеризует растворимость AgCl в $0,50 \text{ M}$ водном растворе NH_3 .

В чистой воде растворимость AgCl составляет

$$x = (\text{ПР}(\text{AgCl}))^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Растворимость AgCl возросла более чем в 1000 раз.

Ответ: растворимость AgCl в присутствии NH_3 возрастает за счет комплексообразования. Растворимость AgCl в $0,50 \text{ M NH}_3$ достигает $0,025 \text{ M}$.

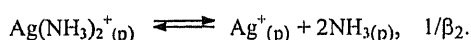
Пример 3.10. Определим, произойдет ли образование осадка AgCl при добавлении $0,10 \text{ моль NaCl}$ к $1,0 \text{ л}$ раствора $0,01 \text{ M AgNO}_3$ и $1,00 \text{ M NH}_3$. $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Для образования осадка AgCl необходимо, чтобы в исходном растворе произведение концентраций ионов $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ могло быть не менее $\text{ПР}(\text{AgCl})$. Поэтому вычислим значение

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

и сравним его со значением $\text{ПР}(\text{AgCl})$.

Если в растворе большой избыток NH_3 , то серебро практически полностью переходит в ионную форму $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Рассмотрим реакцию диссоциации этого комплексного иона.



Концентрации (M):

<i>исходные</i>	0,01	0	1,00
<i>изменение</i>	-x	+x	+2x
<i>равновесные</i>	0,01-x	x	1,00+2x

Составим выражение константы равновесия данной реакции и подставим в него равновесные концентрации веществ.

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{x(1,00 + 2x)^2}{(0,01 - x)} = \frac{1}{\beta_2} = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

Учитывая низкое значение K_c , можно принять $(1,00 + 2x) \cong 1,00$ и $(0,01 - x) \cong 0,01$.

Тогда

$$\frac{x}{0,01} \cong 5,9 \cdot 10^{-8} \quad \text{и} \quad x = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ M} \quad \text{или} \quad [\text{Ag}^+] = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ M}.$$

Вычислим величину Q (произведение концентраций ионов Ag^+ и Cl^- в растворе).

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 5,9 \cdot 10^{-10} \cdot 0,10 = 5,9 \cdot 10^{-11}.$$

$$Q(\text{AgCl}) < \text{ПР}(\text{AgCl}).$$

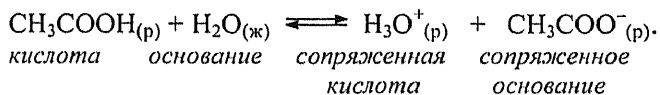
Ответ: осадок AgCl в заданных условиях не образуется.

3.2. Буферные растворы

Буферные растворы отличаются способностью поддерживать рН на примерно постоянном уровне. В состав буферного раствора входит смесь слабой кислоты и ее соли или смесь слабого основания и его соли. Небольшие добавки кислоты или щелочи почти не изменяют рН буферных растворов, т.к. взаимодействуют с одним из компонентов буферной смеси.

Чистая вода не является буферным раствором. Если к 1 л H_2O добавить 10 мл 1 М HCl , то pH понижается с 7 до 2. Буферный раствор при такой же добавке кислоты изменит pH примерно на 0,1 единицы. Хорошим буферным раствором является кровь. Ее pH поддерживается в интервале 7,0–7,9. В желудочном соке pH сохраняется в интервале от 1,6 до 1,8, отклонение от него вызывает заболевания.

Природу буферного раствора рассмотрим более подробно на примере смеси уксусной кислоты и ее соли. В водном растворе CH_3COOH устанавливается равновесие:

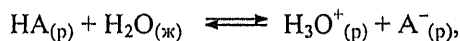


Буферный раствор представляет собой смесь слабой кислоты CH_3COOH и сопряженного основания CH_3COO^- . Можно приготовить его, смешав растворы CH_3COOH и $NaCH_3COO$. Соль диссоциирует с образованием ионов Na^+ и CH_3COO^- . Ионы Na^+ не играют роли в установлении равновесия. Имеет значение только соотношение концентраций CH_3COO^- и CH_3COOH .

Если к буферному раствору указанного состава добавить кислоту, например HCl , то концентрация ионов H_3O^+ вначале повысится. Но согласно принципу Ле Шателье равновесие реакции сдвинется влево, и концентрация H_3O^+ понизится почти до того уровня, который был в исходном буферном растворе.

Другой вариант: добавим к раствору щелочь, например $NaOH$. Произойдет взаимодействие: $H_3O^+_{(p)} + OH^-_{(p)} \rightarrow 2H_2O_{(ж)}$. Концентрация ионов H_3O^+ в растворе должна бы снизиться, но она восстанавливается за счет смещения равновесия реакции вправо. Таким путем буферный раствор компенсирует отклонение концентрации ионов H_3O^+ в растворе от заданного уровня.

Равновесие в буферном растворе можно описать количественно следующим образом:



$$K_K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (3.2)$$

Отсюда

$$[H_3O^+] = K_K \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (3.3)$$

Следовательно, постоянство величины $[H_3O^+]$ определяется постоянством отношения $[HA] / [A^-]$. Если прологарифмировать уравнение (3.3), то получим

$$\log [H_3O^+] = \log K_K \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (3.4)$$

Поменяем знаки всех величин на обратные и введем обозначения: $-\log [H_3O^+] = \text{pH}$ и $-\log K_K = \text{p}K_K$.

Тогда

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.5)$$

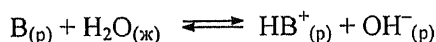
Полученная зависимость называется *уравнением Гендерсона – Хассельбаха*.

При приготовлении буферного раствора отношение $[\text{A}^-] / [\text{HA}]$ можно задавать готовыми реагентами, например путем дозировки в раствор CH_3COOH и NaCH_3COO . Но можно использовать и другой путь – ввести в раствор определенное количество CH_3COOH и затем частично нейтрализовать кислоту раствором NaOH , создавая необходимое отношение $[\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$. В последнем случае при выполнении расчетов учитывают изменение в ходе реакции нейтрализации содержания в растворе как CH_3COOH , так и CH_3COO^- :

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} &= n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}, \\ n_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= (c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} - c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) \cdot 10^{-3}, \end{aligned}$$

где n – число молей; c – концентрация, M ; V – объем, $мл$; 10^{-3} $л/мл$ – фактор пересчета; соответствующие вещества указаны подстрочными индексами.

Рассмотрим буферные растворы, включающие в свой состав слабые основания и сопряженные с ними кислоты. В соответствии с уравнением реакции



получаем зависимость

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{o}} + \log \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]} \quad (3.6)$$

которая является еще одним вариантом уравнения Гендерсона – Хассельбаха.

Таким образом, отношение $[\text{A}^-] / [\text{HA}]$ или $[\text{HB}^+] / [\text{B}]$ задает величину pH буферного раствора. Если изменять концентрации указанных веществ, но оставлять без изменения их молярное отношение, то величина pH сохраняется. Однако концентрации $[\text{A}^-]$ и $[\text{HA}]$ или $[\text{HB}^+]$ и $[\text{B}]$ определяют *емкость буферного раствора*. Чем выше концентрации компонентов, образующих буферный раствор, тем большее количество ионов H^+ или OH^- он может принять без существенного изменения величины pH .

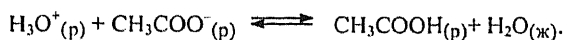
Применим полученные уравнения для решения некоторых задач.

Пример 3.11. Вычислим pH буферного раствора, содержащего $0,70 M$ CH_3COOH и $0,60 M$ NaCH_3COO . Определим, как изменится pH буферного раствора при добавлении к $1,000$ л такого раствора 10 $мл$ $1,00 M$ HCl . $K_{\text{к}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Для решения задачи применим уравнение Гендерсона – Хассельбаха (3.5).

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,60}{0,70} = 4,74 - 0,07 = 4,67.$$

Оценим результат добавки HCl к буферному раствору, руководствуясь уравнением реакции



Равновесие реакции должно быть сдвинуто вправо по причине образования слабой кислоты CH_3COOH . Будем исходить из полного протекания этой реакции. При добавлении 10 мл HCl к 1000 мл буферного раствора изменением его объема можно пренебречь. Если добавлено 10 мл 1,00 М HCl , то в расчете на 1 л буферного раствора это составит

$$1,00 \text{ M} \cdot 10 \text{ мл} \cdot \frac{1 \text{ л}}{1000 \text{ мл}} = 0,01 \text{ M}.$$

Следовательно, концентрации CH_3COOH и CH_3COO^- изменятся следующим образом:

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 0,70 \text{ M} + 0,01 \text{ M} = 0,71 \text{ M}, \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 0,60 \text{ M} - 0,01 \text{ M} = 0,59 \text{ M}. \end{aligned}$$

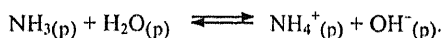
Подставим полученные значения концентраций в уравнение Гендерсена – Хассельбаха и вычислим рН буферного раствора после добавки к нему HCl .

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,59}{0,71} = 4,74 - 0,08 = 4,66.$$

Ответ: несмотря на добавку к буферному раствору достаточно концентрированной 1 М HCl , его водородный показатель рН остался почти без изменения: величина рН понизилась с 4,67 до 4,66.

Пример 3.12. Приготовим буферный раствор с рН = 9,20 в количестве 1 л, используя растворы 0,500 М NH_3 и 0,500 М NH_4Cl . Определим необходимые для приготовления объемы растворов NH_3 и NH_4Cl .

Решение. Равновесие в заданном буферном растворе устанавливается в соответствии с уравнением реакции



Для расчета применяем уравнение Гендерсона – Хассельбаха (3.5):

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{о}} + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}.$$

Отсюда

$$\text{pOH} = 14,00 - 9,20 = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

или

$$\log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 4,80 - 4,74 = 0,06.$$

Следовательно, отношение концентраций в буферном растворе

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^{0,06} = 1,15.$$

Поскольку концентрации $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{NH}_3]$ в исходных растворах равны, то справедливо следующее отношение объемов этих растворов, необходимых для смешения:

$$V(\text{NH}_4^+) : V(\text{NH}_3) = 1,15.$$

В то же время

$$V(\text{NH}_4^+) + V(\text{NH}_3) = 1,000 \text{ л.}$$

Решая эти два уравнения с двумя неизвестными, получаем объемы растворов:

$$V(\text{NH}_3) = 0,460 \text{ л} \text{ и } V(\text{NH}_4^+) = 0,540 \text{ л.}$$

Смешав их, получаем буферный раствор с $\text{pH} = 9,20$.

Дополнительно можно проверить расчетным путем, действительно ли смешанный раствор должен иметь $\text{pH} = 9,20$. Для этого вычислим концентрации $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{NH}_3]$ в смешанном растворе:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,500 \text{ моль / л} \cdot 0,460 \text{ л}}{1,000 \text{ л}} = 0,230 \text{ М.}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0,500 \text{ моль / л} \cdot 0,540 \text{ л}}{1,000 \text{ л}} = 0,270 \text{ М.}$$

Подставим эти значения в уравнение Гендерсона – Хассельбаха и вычислим величину pOH .

$$\text{pOH} = 4,74 + \log \frac{0,270}{0,230} = 4,74 + 0,07 = 4,81.$$

Отсюда

$$\text{pH} = 14,00 - 4,81 = 9,19.$$

Отличие от заданной величины pH остается в пределах ошибки вычислений.

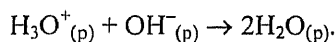
Ответ: для приготовления 1 л буферного раствора с $\text{pH} = 9,20$ необходимо смешать 0,460 л раствора 0,500 М NH_3 и 0,540 л раствора 0,500 М NH_4Cl .

3.3. Кислотно-основное титрование

В химическом анализе широко используется метод кислотно-основного титрования, позволяющий определять концентрацию в растворе кислоты или щелочи. **Титрование** основано на измерении количества титранта, т.е. раствора кислоты или щелочи с точно известной их концентрацией, необходимого для нейтрализации анализируемого раствора. В ходе титрования обычно определяют *точку эквивалентности*, т.е. объем титранта, содержащий количество реагента, эквивалентное количеству определяемой кислоты или щелочи в соответствии со стехиометрией реакции между ними. Точку эквивалентности определяют по изменению окраски индикатора, вводимого в титруемый раствор или по излому или скачку на *кривой титрования*, представляющей собой экспериментальную зависимость pH анализируемого (титруемого) раствора от объема добавленного к нему титранта. Наша задача состоит в том, чтобы определить, как сила кислот и оснований проявляется в ходе кислотно-основного титрования.

Титрование сильной кислоты сильным основанием. Это наиболее простой вариант процесса титрования.

Пусть к определенному объему сильной кислоты, например HCl , медленно добавляется раствор сильного основания NaOH . В растворе протекает реакция нейтрализации



В титруемом растворе вначале сохраняется избыток ионов H^+ , $\text{pH} < 7$. По мере добавления щелочи pH раствора постепенно возрастает. В эквивалентной точке происходит

скачкообразное повышение величины рН (на несколько единиц). Дальнейшее добавление раствора щелочи создает избыток ионов OH^- в титруемом растворе, но изменение рН приобретает более плавный характер. Форма кривой титрования показана на рис. 3.1, а.

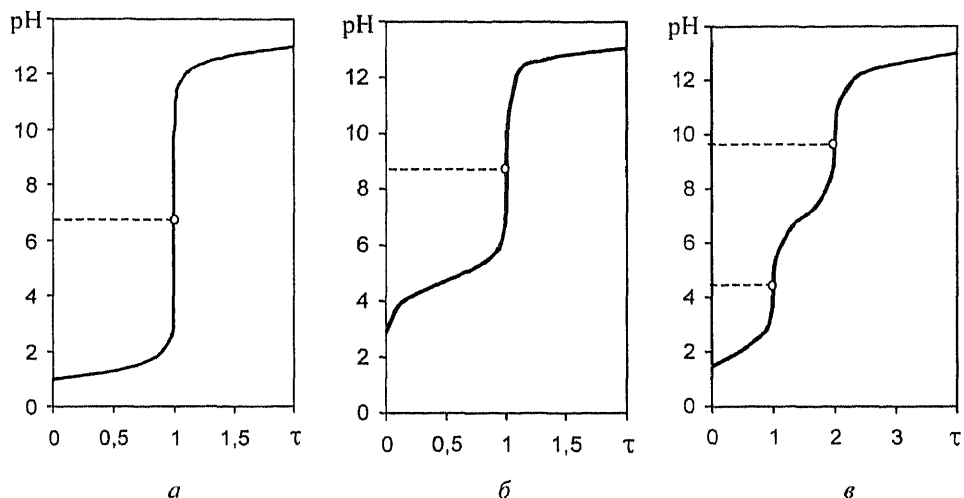


Рис.3.1. Кривые титрования: $\text{HCl}-\text{NaOH}$ (а), $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{NaOH}$ (б), $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{NaOH}$ (в) (масштаб по оси абсцисс выражен в относительных единицах – степени оттитрования τ)

При титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности располагается в середине скачка на кривой титрования и соответствует $\text{pH} = 7$. Если в раствор введен индикатор, цвет которого изменяется вблизи этого значения рН, то он укажет на достижение точки эквивалентности. В аналитической процедуре после достижения точки эквивалентности титрование заканчивается.

Эквивалентность реакции нейтрализации выражается равенством

$$\text{количество молей } \text{H}^+ = \text{количество молей } \text{OH}^-.$$

Этот же баланс можно записать в форме

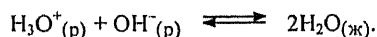
$$V_a \cdot c_a = V_T \cdot c_T, \tag{3.7}$$

где V_a и V_T – объемы растворов – анализируемого и титранта, соответствующие точке эквивалентности, л; c_a и c_T – концентрации растворов – анализируемого и титранта, моль/л.

Из четырех величин неизвестной является c_a , которую вычисляют по результатам титрования.

Пример 3.13. Определим изменение рН раствора 0,100 М HCl по мере добавления к нему порциями раствора 0,100 М NaOH . Для расчета примем: объем исходного раствора 0,100 М HCl – 25,0 мл; порции раствора 0,100 М NaOH – 12,5; 24,9; 25,1 и 26,0 мл.

Решение. Реакция нейтрализации протекает в соответствии с уравнением



Зная концентрацию раствора кислоты ($c_k = 0,100 \text{ M}$), его объем ($V_k = 25,0 \text{ мл}$), а также концентрацию раствора основания ($c_o = 0,100 \text{ M}$) и объем его порции V_o (в л), взятый для реакции нейтрализации, будем вычислять количество молей кислоты, оставшихся в растворе после проведения каждого очередного этапа нейтрализации, используя соотношение:

$$\text{моль } \text{H}_3\text{O}^+ = c_k \cdot V_k - c_o \cdot V_o = 0,100 \text{ моль/л} \cdot 0,0250 \text{ л} - 0,100 \text{ моль/л} \cdot V_o.$$

Для вычисления величины pH смешанного раствора составим уравнение

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \\ &= -\log \left(\frac{\text{моль } \text{H}_3\text{O}^+}{0,0250 \text{ л} + V_o} \right) = -\log \left(\frac{0,100 \text{ моль/л} \cdot 0,0250 \text{ л} - 0,100 \text{ моль/л} \cdot V_o}{0,0250 \text{ л} + V_o} \right). \end{aligned}$$

Вычислим значения pH для разных ступеней проведения реакции нейтрализации, когда к раствору кислоты добавлены разные по объему порции раствора щелочи. Следует обратить внимание на то, что уравнение для вычисления pH справедливо только при условии $c_k V_k > c_o V_o$, т.е. до эквивалентной точки. При наступлении стадии, когда $c_k V_k < c_o V_o$, уравнение нужно привести к следующему виду:

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 + \log \left(\frac{c_o V_o - c_k V_k}{0,0150 \text{ л} + V_o} \right).$$

Общие результаты расчетов сведем в табл.3.1

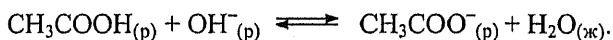
Т а б л и ц а 3.1. Титрование 25,0 мл раствора 0,100 М HCl раствором 0,100 М NaOH

$V_o, \text{мл}$	pH	$V_o, \text{мл}$	pH
0	1,00	25,0	7,00
12,5	1,48	25,1	11,30
24,0	1,69	26,0	12,31
24,9	2,70		

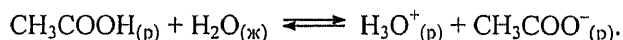
Выводы. Результаты расчетов подтверждают, что изменение pH происходит резко вблизи точки эквивалентности. Последующая добавка всего лишь 0,2 мл титранта приводит к изменению pH на 8,6 единицы.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. Этот процесс характеризуется кривой титрования с менее выраженным скачком.

Рассмотрим пример нейтрализации слабой кислоты CH_3COOH сильным основанием NaOH, которая протекает согласно уравнению реакции



В отличие от сильной кислоты слабая кислота не диссоциирует полностью в водном растворе и pH определяется степенью прохождения реакции



Выражение концентрационной константы равновесия, или константы кислотности

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

позволяет вычислить величину $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в растворе слабой кислоты:

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

Далее приходим к уравнению Гендерсена – Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Количество молей образующихся ионов CH_3COO^- равно количеству молей добавленного к раствору основания (согласно уравнению реакции нейтрализации). Кислота CH_3COOH при этом расходуется на взаимодействие с NaOH (1 моль кислоты на 1 моль щелочи). Объем раствора изменяется как сумма объемов кислоты (исходный объем $V_{\text{к}}$) и основания ($V_{\text{о}}$). Отсюда можно записать выражение:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{(\text{иониз})} \cdot V_{\text{к}} + c_{\text{о}} V_{\text{о}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{о}}}$$

В правой части этого уравнения в числителе суммируется количество молей ионов CH_3COO^- , образующихся в результате ионизации кислоты, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{(\text{иониз})} \cdot V_{\text{к}}$, и за счет взаимодействия кислоты с основанием, $c_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}}$. До проведения реакции нейтрализации $V_{\text{о}} = 0$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{(\text{иониз})}$, т.е. концентрация ионов CH_3COO^- определяется только уравнением реакции ионизации кислоты. Но при добавлении щелочи $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{(\text{иониз})} \cdot V_{\text{к}} \ll c_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}}$ и можно принять

$$\{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{(\text{иониз})} \cdot V_{\text{к}} + c_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}}\} \cong c_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}}$$

Отсюда

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cong \frac{c_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{о}}}$$

Уравнение для вычисления концентрации CH_3COOH в растворе на разных стадиях титрования можно представить в виде

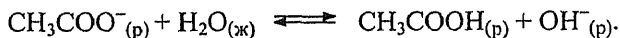
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{c_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} - c_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{о}}}$$

Подставим полученные выражения в уравнение Гендерсена–Хассельбаха и получим

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} + \log \frac{c_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}}}{c_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} - c_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}}}, \quad (3.8)$$

где $c_{\text{к}}$, $c_{\text{о}}$ – концентрации растворов кислоты и основания; $V_{\text{к}}$, $V_{\text{о}}$ – объемы растворов кислоты и основания.

Полученное уравнение (3.8) применимо для вычислений вплоть до эквивалентной точки. Значение pH раствора в эквивалентной точке при титровании слабой кислоты требует специального обсуждения. В результате титрования образуются ионы CH_3COO^- , которые проявляют основные свойства согласно уравнению реакции



Константа равновесия для этой реакции согласно соотношению (3.1) выражается зависимостью

$$K_0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_b}{K_k} \quad (3.9)$$

Отсюда можно вычислить величину $[\text{OH}^-]$ и, следовательно, pH раствора, который будет выше 7.

После точки эквивалентности в растворе начинают накапливаться ионы OH^- , вводимые в избытке в раствор в виде NaOH . Основные свойства ионов OH^- значительно выше, чем ионов CH_3COO^- . Ионы OH^- будут определять pH раствора, и кривая титрования слабой кислоты сильным основанием далее повторит кривую титрования сильной кислоты (рис.3.1,б).

Используем полученные уравнения для конкретных расчетов.

Пример 3.14. Определим изменение pH раствора 0,100 М CH_3COOH по мере добавления к нему порциями раствора 0,100 М NaOH . Для расчета примем: объем исходного раствора 0,100 М $\text{HCl} - 25,0$ мл; суммарные по объему порции добавленного раствора 0,100 М $\text{NaOH} - 12,5; 24,0; 24,9; 25,1$ и $26,0$ мл. $K_k(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Вычислим pH исходного раствора CH_3COOH , используя выражение

$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,100 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Примем $(0,100 - x) \cong 0,100$ и вычислим величину x .

$$x = (1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,100)^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Отсюда

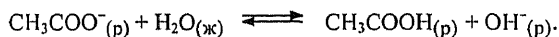
$$\text{pH} = -\log(1,3 \cdot 10^{-3}) = 2,9$$

Далее проведем вычисление значений pH раствора по мере добавления к нему заданных порций 0,100 М NaOH вплоть до эквивалентной точки. Расчеты проведем по уравнению (3.9). Результаты расчетов обобщим в табл. 3.2.

Рассчитаем значение pH в эквивалентной точке, когда к 25 мл 0,100 М CH_3COOH добавлено 25 мл 0,100 М NaOH .

$$K_0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_b}{K_k} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Если допустить, что в точке эквивалентности произошла полная нейтрализация CH_3COOH раствором сильного основания, то для обратной реакции можно рассмотреть равновесие:



Концентрации (М):

исходные	0,100	0	0
изменение	-x	+x	+x
равновесные	$0,100 \cdot \frac{25 \text{ мл}}{50 \text{ мл}} - x$	x	x

Объем раствора возрос до 50 мл, т.е. увеличился в 2 раза, что потребовало ввести фактор пересчета: 25 мл/50 мл.

Зная величину K_0 , определим значение x :

$$K_0 = \frac{x \cdot x}{0,050 - x} \cong \frac{x^2}{0,050} \cong 5,6 \cdot 10^{-10},$$

$$x = 5,3 \cdot 10^{-6} M, \quad [\text{OH}^-] = 5,3 \cdot 10^{-6} M, \quad \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log\left(\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,3 \cdot 10^{-6}}\right) = 8,72.$$

Внесем значение pH для эквивалентной точки в табл. 3.2.

Далее вычисления проведены точно так же как в примере титрования раствора сильной кислоты сильным основанием (с учетом разбавления раствора).

Результаты этих расчетов также включены в табл. 3.2.

Т а б л и ц а 3.2. Титрование 25,0 мл раствора 0,100 М CH_3COOH раствором 0,100 М NaOH

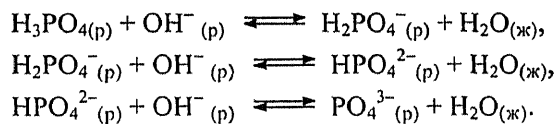
$V_0, \text{мл}$	pH	$V_0, \text{мл}$	pH
0	2,9	25,0	8,72
12,5	4,74	25,1	11,30
24,0	6,12	26,0	12,31
24,9	7,14		

Вывод. При титровании слабой кислоты сильным основанием скачок значений pH вблизи точки эквивалентности оказался меньшим, чем при титровании сильной кислоты сильным основанием. Но он достаточен для идентификации окончания титрования.

Возможны также другие варианты при титровании. Так, титрование сильного основания сильной кислотой полностью повторяет уже рассмотренный нами ранее случай титрования сильной кислоты сильным основанием. Самостоятельно можно проанализировать титрование слабого основания сильной кислотой. Кривая титрования приобретает «перевернутый» характер по сравнению с той, которая получена при титровании слабой кислоты сильным основанием. Особый случай составляет титрование многоосновных кислот. Рассмотрим его более подробно.

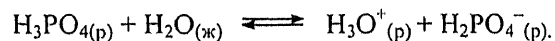
Титрование многоосновной кислоты. Процесс титрования можно подразделить на ступени, каждая из которых характеризуется своим значением константы кислотности.

Примером многоосновной (полипротонной) кислоты может быть H_3PO_4 . Титрование ее сильным основанием, например NaOH, протекает в три последовательные стадии:



Однако для построения полной кривой титрования необходимо рассмотреть значительно большее число этапов, вычисляя для них значения pH раствора.

Первый этап – до начала титрования. В растворе присутствует H_3PO_4 и продукты ее диссоциации по первой стадии:



Следовательно,

$$K_{к1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

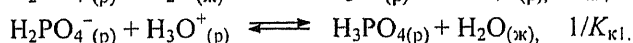
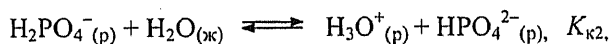
и отсюда

$$[H_3O^+] = \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} K_{к1}.$$

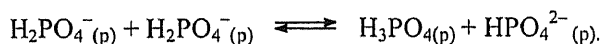
Ранее было показано, что при определении $[H_3O^+]$ в растворе H_3PO_4 второй и третьей стадиями ионизации кислоты можно пренебречь (см. пример 3.4).

Второй этап – до первой точки эквивалентности. В растворе присутствуют H_3PO_4 и те же ионы, которые были до начала титрования. Поэтому для расчета величины рН можно использовать выражение для $K_{к1}$, проводя корректировку концентраций H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$ с учетом количества добавленного NaOH и разбавления при этом раствора. Уравнения для расчета даны в предыдущих примерах.

Третий этап – первая точка эквивалентности. В растворе будут присутствовать ионы $H_2PO_4^-$, которые могут вести себя и как кислота, и как основание (амфотерные свойства), что выражается уравнениями



Суммарное уравнение:



Такую реакцию называют *реакцией диспропорционирования*. Константа равновесия для неё выражается уравнением

$$K_{э1} = \frac{[H_3PO_4][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]^2} = \frac{K_{к2}}{K_{к1}}.$$

Если содержание в растворе H_3PO_4 и HPO_4^{2-} определяется равновесием указанной выше реакции, то можно принять $[HPO_4^{2-}] = [H_3PO_4]$ и провести соответствующую замену в выражении для $K_{э1}$, что дает в итоге

$$K_{э1} = \frac{[H_3PO_4]^2}{[H_2PO_4^-]^2} = \frac{K_{к2}}{K_{к1}}.$$

Это уравнение можно сопоставить с выражением для $K_{к1}$:

$$K_{к1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]},$$

которое можно представить в виде:

$$\frac{[H_3O^+]}{K_{к1}} = \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]}.$$

Из сопоставления уравнений следует, что

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{к1}}^2} = \frac{K_{\text{к2}}}{K_{\text{к1}}}.$$

После преобразования этого выражения получаем зависимость для вычисления рН:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(K_{\text{к1}}K_{\text{к2}})^{1/2} = -\log K_{\text{к1}}^{1/2} - \log K_{\text{к2}}^{1/2},$$

или

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{к1}} + \text{p}K_{\text{к2}}}{2}. \quad (3.10)$$

Четвертый этап – интервал между первой и второй точками эквивалентности. По аналогии со вторым этапом получаем

$$K_{\text{к2}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

Пятый этап – вторая точка эквивалентности. Для вычисления рН используем выражение

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{к2}} + \text{p}K_{\text{к3}}}{2}. \quad (3.11)$$

Шестой этап – интервал между второй и третьей эквивалентными точками, для которого

$$K_{\text{к3}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}.$$

Седьмой этап – третья точка эквивалентности. Для вычисления константы основности используем выражение:

$$K_{\text{о1}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к3}}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}. \quad (3.12)$$

Восьмой этап – после третьей точки эквивалентности. Величина рН определяется избыточной концентрацией ионов OH^- в растворе.

Кривая титрования раствора 0,1 М H_3PO_4 показана на рис. 3.1, в. Первая точка эквивалентности характеризуется скачком рН от 4,1 до 5,2. У второй точки эквивалентности скачок обнаруживается в интервале от 9,2 до 10,4. У третьей точки эквивалентности скачок рН не проявляется, что обусловлено логарифмической зависимостью $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$.

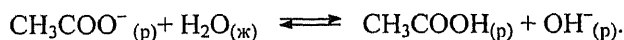
3.4. Равновесия реакций гидролиза солей

Соли как ионные соединения испытывают ионизацию в водных растворах. Далее ионы соли могут вступать во взаимодействие с водой, проявляя кислотно-основные свойства. Этот процесс называется гидролизом солей. Иными словами, *гидролиз соли* представляет собой взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к накоплению в растворе ионов H_3O^+ или OH^- . На качественном уровне гидролиз солей рассмотрен в любом учебнике химии. Перейдем к обсуждению количественных аспектов равновесия реакций гидролиза.

Как было известно, если катионы соли не обладают кислотными, а анионы – основными свойствами, то реакция гидролиза не происходит и раствор остается нейтральным. Примеры таких солей: NaCl , KNO_3 , KClO_4 . Гидролизу подвергаются анионы слабых кислот и катионы слабых оснований. Согласно теории Бренстеда – Лоури они способны взаимодействовать с водой, отнимая у нее или отдавая ей протоны, что и приводит к гидролизу.

Гидролиз соли, образованной катионами сильного основания и анионами слабой кислоты. Примером соли такого типа является NaCH_3COO . Рассмотрим гидролиз этой соли.

С водой взаимодействуют только анионы CH_3COO^- , обладающие основными свойствами. Это взаимодействие выражается уравнением реакции



В результате реакции в растворе накапливаются ионы OH^- и раствор становится щелочным. Равновесие этой реакции характеризуется константой равновесия, которая для данного аниона выступает как константа основности:

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

Поскольку данное уравнение рассматривается в связи с гидролизом соли, то соответствующую константу равновесия можно назвать *константой гидролиза* (K_r).

Значения K_o для кислот не всегда приводятся в справочной литературе. Поэтому воспользуемся значением константы кислотности K_k . Для данного примера

$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Как было показано ранее, см. уравнение (3.1),

$$K_k K_o = K_w.$$

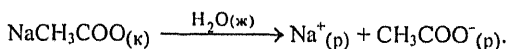
Отсюда

$$K_o = \frac{K_w}{K_k(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

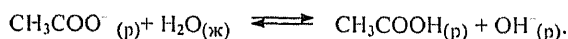
Зная величину K_o (K_r) и используя выражение константы равновесия, можно вычислить величину pH раствора, который устанавливается в ходе реакции гидролиза.

Пример 3.15. Вычислим pH водного раствора 0,10 M NaCH₃COO при 25 °C.

Решение. В водном растворе данная соль подвергается практически полной ионизации:



Ионы Na⁺ не вступают в реакцию с водой (происходит только их гидратация) и не влияют на величину pH раствора. С водой взаимодействуют анионы слабой кислоты CH₃COO⁻. Составим уравнение реакции гидролиза и определим концентрации веществ.



Концентрации (M):

исходные	0,100	0	0
изменение	-x	+x	+x
равновесные	0,100 - x	x	x

Составим выражение константы равновесия реакции и введем в него значения равновесных концентраций.

$$K_0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x \cdot x}{(0,10 - x)} = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

Учитывая низкие значения K_0 и, следовательно, малую степень прохождения реакции, примем $(0,10 - x) \cong 0,10$.

Тогда

$$x = (5,6 \cdot 10^{-10} \cdot 0,10)^{1/2} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}.$$

Принятое допущение оправдано, т.к. действительно $x \ll 0,10$.

Поскольку

$$[\text{OH}^-] = x = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ M},$$

то

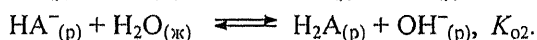
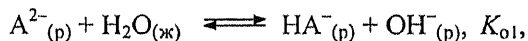
$$\text{pOH} = -\log(7,5 \cdot 10^{-6}) = 5,1$$

или

$$\text{pH} = 14,0 - 5,1 = 8,9.$$

Ответ: раствор 0,10 M NaCH₃COO при 25 °C имеет pH = 8,9. Из выражения K_0 следует, что величина pH раствора зависит от концентрации соли.

Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами многоосновных (полипротонных) слабых кислот, гидролизуют в водных растворах ступенчато в соответствии с числом протонов в формуле кислоты. Так, гидролиз соли Na₂A подразделяется на две ступени и выражается уравнениями



Первая ступень гидролиза соответствует второй ступени ионизации HA⁻ как кислоты ($K_{к2}$). В соответствии с уравнением (3.1) можно получить зависимость

$$K_{01} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к2}}}.$$

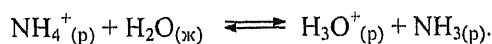
Для второй ступени гидролиза аналогичный вывод приводит к зависимости

$$K_{02} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к1}}}.$$

Поскольку константы равновесия реакции ионизации многоосновных слабых кислот на каждой последующей ступени уменьшаются в $10^4 \div 10^6$ раз, то вторая и последующие стадии гидролиза мало влияют на pH растворов. Но при сильном разбавлении раствора их роль начинает возрастать.

Гидролиз соли, образованной катионами слабого основания и анионами сильной кислоты. Примером солей такого типа может служить NH_4Cl .

При гидролизе соли NH_4Cl с водой взаимодействуют только катионы NH_4^+ , обладающие кислотными свойствами. Они реагируют с водой согласно уравнению реакции:



В результате реакции гидролиза в растворе накапливаются ионы H_3O^+ и раствор становится кислым. Величину pH раствора вычисляют, используя значение $K_{\text{к}}$ и выражение константы равновесия, которое имеет вид:

$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

Методика вычисления величины pH раствора аналогична той, которая рассмотрена в предыдущем примере.

Применительно к данной реакции гидролиза величину $K_{\text{к}}$ можно назвать константой гидролиза. Поскольку в справочной литературе обычно приводится значение $K_{\text{о}}$ для реакции взаимодействия NH_3 с H_2O , то для вычисления константы гидролиза приходится использовать зависимость

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{о}}}.$$

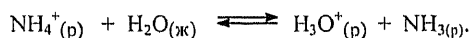
Проверим справедливость этой зависимости для гидролиза иона NH_4^+ . $K_{\text{о}}(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Результат расчета

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{о}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

показывает, что значения $K_{\text{к}}$ и $K_{\text{г}}$ равны.

Пример 3.16. Вычислим pH и степень гидролиза водного раствора 0,20 M NH_4Cl при 25 °C.

Решение. Составим уравнение реакции гидролиза и определим концентрации веществ.



Концентрации (M):

исходные	0,20	0	$\cong 0 (10^{-7})$
изменение	-x	+x	+x
равновесные	0,20 - x	x	x

Составим выражение константы равновесия и проведем вычисления.

$$K_K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{(0,20 - x)} \cong \frac{x^2}{0,20} \cong 5,6 \cdot 10^{-10}, \quad x = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}, \quad [\text{H}^+] = x = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M},$$

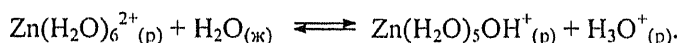
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 5,0.$$

В результате гидролиза соли NH_4Cl раствор становится слабокислым.
Вычислим степень (процент) гидролиза соли:

$$\alpha_r = \frac{x}{c_0} = \frac{1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}}{0,20 \text{ M}} = 5,5 \cdot 10^{-5}, \text{ или } 0,006 \text{ \%}.$$

Выводы. В водном растворе 0,20 M NH_4Cl при 25 °C за счет гидролиза соли pH понижается до 5,0, степень гидролиза составляет 0,006 %. Несмотря на низкую степень гидролиза соли, результат этого процесса легко обнаруживается по изменению pH раствора.

К этому же типу относятся *соли металлов, образующих слабые основания*. Гидролиз ионов Zn^{2+} (ионов гексааквацинка) может быть представлен уравнением реакции



Катион гексааквацинка переходит в катион гидроксопентааквацинка, и раствор становится кислым.

Гидролизу подвергаются в большей мере катионы тех металлов, у которых меньше размер катиона и больше его заряд.

Выражение константы равновесия для реакции гидролиза имеет следующий вид:

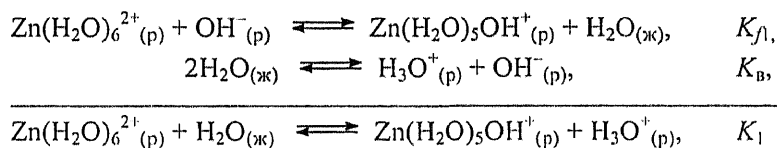
$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}.$$

Это выражение часто записывают в более простой форме:

$$K_1 = \frac{[\text{ZnOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]}.$$

Поскольку катион гексааквацинка является полипротонной кислотой, то в обозначении константы равновесия указывают номер ступени реакции гидролиза, к которой она относится.

Значения констант равновесия для реакций гидролиза не всегда приводятся в справочной литературе, что затрудняет выполнение расчетов. Но эти же реакции могут быть рассмотрены с позиций образования гидроксокомплексов. Для этого потребуется просуммировать два уравнения:

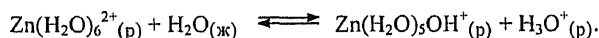


где $K_1 = K_{f1} \cdot K_B$ и K_{f1} – константа образования гидроксокомплекса цинка по первой ступени. Значения констант образования комплексных соединений обычно приводятся в справочной литературе.

Вторую ступень гидролиза ионов Zn^{2+} можно рассматривать по аналогии с первой. Но учитывая большое различие констант гидролиза K_1 и K_2 , при определении pH раствора можно ограничиться учетом только первой ступени.

Пример 3.17. Приготовлен водный раствор 0,10 M $ZnSO_4$ при 25 °C. Вычислим величину константы равновесия K_1 для реакции гидролиза ионов Zn^{2+} и pH раствора. $K_{f1}\{Zn(H_2O)_5OH^+\} = 2,5 \cdot 10^4$.

Решение. Составим уравнение реакции гидролиза ионов Zn^{2+} по первой ступени:



Напишем выражение константы равновесия для этой реакции и вычислим ее значение:

$$K_1 = \frac{[Zn(H_2O)_5OH^+] \cdot [H_3O^+]}{[Zn(H_2O)_6^{2+}]} = K_{f1} \cdot K_B = 2,5 \cdot 10^4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14} = 2,5 \cdot 10^{-10}.$$

Вычислим pH раствора 0,10 M $ZnSO_4$. Для этого подставим значения равновесных концентраций веществ в выражение константы равновесия (по аналогии с методиками решения других примеров).

$$K_1 = \frac{[Zn(H_2O)_5OH^+] \cdot [H_3O^+]}{[Zn(H_2O)_6^{2+}]} = \frac{x \cdot x}{0,10 - x} \cong \frac{x^2}{0,10} \cong 2,5 \cdot 10^{-10}.$$

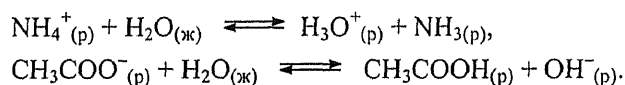
Отсюда

$$x = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \quad [H_3O^+] = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \quad \text{pH} = -\log[H_3O^+] = 5,3.$$

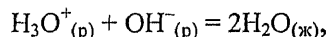
Ответ. Для первой ступени реакции гидролиза ионов $Zn(H_2O)_6^{2+}$ при 25 °C $K_1 = 2,5 \cdot 10^{-10}$ и pH водного раствора 0,10 M $ZnSO_4$ равен 5,3. За счет гидролиза ионов $Zn(H_2O)_6^{2+}$ раствор $ZnSO_4$ имеет кислую реакцию среды.

Гидролиз соли, образованный катионами слабого основания и анионами слабой кислоты. Гидролиз рассмотрим на примере соли NH_4CH_3COO .

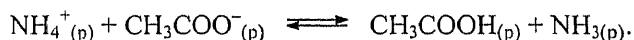
Оба вида ионов, и катионы и анионы, взаимодействуют с водой, что выражается уравнениями



Просуммируем эти уравнения с учетом прохождения реакции нейтрализации:



и получим

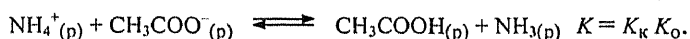
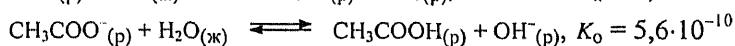
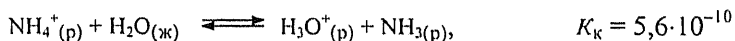


В результате реакции гидролиза соли NH_4CH_3COO образуется слабая кислота и слабое основание. Возникает вопрос о pH этого раствора. Казалось бы, при гидролизе соли такого типа раствор должен быть нейтральным. Но это имеет место только в том случае,

если величины констант равновесия для реакций взаимодействия катиона и аниона соли с водой будут равны. В случае их неравенства раствор не останется нейтральным.

Пример 3.18. Вычислим pH водного раствора 0,50 М $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ при 25 °С.

Решение. Составим уравнения реакций взаимодействия катионов и анионов соли с водой, суммарное уравнение реакции гидролиза и соответствующее ей выражение константы равновесия. В итоге получим:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{\text{к}}(\text{NH}_4^+) \cdot K_{\text{o}}(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Для выполнения расчетов значения констант равновесия приведем к одной шкале: $K_{\text{к}}$. Для этого поступим формально: умножим числитель и знаменатель выражения $K_{\text{o}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ на $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и получим известное соотношение (3.1):

$$K_{\text{o}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Отсюда константа кислотности

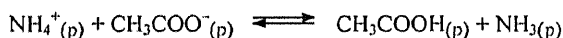
$$K_{\text{к}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,6 \cdot 10^{-10}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Реакция ионизации CH_3COOH при суммировании уравнений записана в обратном направлении. Поэтому при вычислении величины общей константы равновесия K константу равновесия $K_{\text{к}}$ используем в виде обратной величины:

$$K = K_{\text{к}}(\text{NH}_4^+) \cdot \frac{1}{K_{\text{к}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 3,1 \cdot 10^{-5}$$

Величина константы равновесия реакции гидролиза соли $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ существенно возросла по сравнению с константами равновесия гидролиза солей NaCH_3COO и NH_4Cl .

Вычислим pH 0,50 М раствора $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$. Применим неоднократно использованную методику.



Концентрации (М):

исходные	0,50	0,50	0	0
изменение	-x	-x	+x	+x
равновесные	0,50 - x	0,50 - x	x	x

Подставим значение равновесных концентраций веществ в выражение константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{(0,50 - x)^2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$$

Упростим это выражение путем извлечения квадратного корня из обеих частей равенства:

$$\frac{x^2}{(0,50 - x)^2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$$

В итоге получаем простое соотношение:

$$\frac{x}{0,50 - x} = 5,6 \cdot 10^{-3}.$$

Отсюда

$$x = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M, где } x = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3] \quad \text{и} \quad (0,50 - x) = [\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Таким образом, определены концентрации всех веществ, входящих в выражение константы равновесия суммарной реакции. Но в это выражение не входят концентрации ионов H_3O^+ и OH^- , которые необходимы для вычисления величины pH раствора. Значения $[\text{H}_3\text{O}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ можно вычислить на основе равновесий реакций ионизации CH_3COOH или NH_3 . Используем выражение

$$K_{\text{к}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](0,50 - 2,8 \cdot 10^{-3})}{2,8 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

В итоге вычисления получаем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \quad \text{или} \quad \text{pH} = 7.$$

Раствор нейтральный.

Проверим результаты вычисления pH раствора на основе реакции ионизации NH_3 . Согласно выражению

$$K_{\text{о}}(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0,50 - 2,8 \cdot 10^{-3})[\text{OH}^-]}{2,8 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

получаем:

$$[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}, \quad \text{pOH} = 7,0, \quad \text{pH} = 14,0 - 7,0 = 7,0.$$

Вывод о нейтральности раствора можно было бы сделать, зная, что $K_{\text{к}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_{\text{о}}(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Сила кислоты CH_3COOH равна силе основания NH_3 .

Общий вывод: если $K_{\text{к}} > K_{\text{о}}$, то раствор кислый; если $K_{\text{к}} = K_{\text{о}}$, то раствор нейтральный, и если $K_{\text{о}} > K_{\text{к}}$, то раствор щелочной.

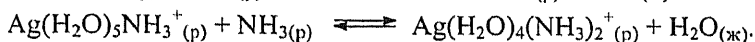
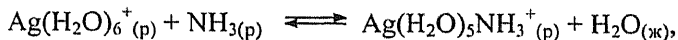
3.5. Равновесия комплексообразования

Комплексообразование в растворах, как правило, протекает ступенчато и одновременно могут сосуществовать несколько разных по составу форм комплексов одного и того же металла. Так, если речь идет о комплексных ионах, образуемых Ag^+ и NH_3 , то обычно приводится их состав – $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Но комплексные ионы такого состава образуются только при условии большого избытка NH_3 в растворе. Если же это условие не выполняется, то в растворах одновременно присутствуют в тех или иных соотношениях комплексные ионы AgNH_3^+ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Кроме того, в равновесии с ними всегда находятся ионы Ag^+ . В других случаях число форм существования ионов металла в одном и том же растворе может еще более возрастать.

Между разными формами ионов металла в растворе устанавливается равновесие. В условиях равновесия можно определить расчетным путем как отношения между разными формами ионов, так и концентрацию каждого из них в растворе. Можно получить также зависимость доли определенной формы ионов в растворе от concentra-

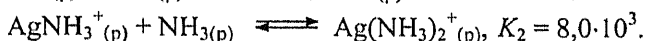
ции в нем лиганда. Рассмотрим эти положения на примере образования комплексных ионов, включающих в себя Ag^+ и NH_3 .

При комплексообразовании ионов серебра протекают реакции



Замещение следующих молекул воды в комплексном ионе обычно не происходит в водных растворах. Только в жидком NH_3 возможно образование ионов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_6^+$.

С учетом относительно малого изменения концентрации воды в растворе в ходе процесса комплексообразования указанные уравнения допустимо представлять в упрощенной форме:

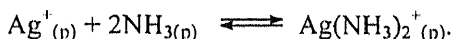


Реакция комплексообразования протекает в две стадии, и для каждой стадии можно составить выражение константы равновесия:

$$K_1 = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]} = 2,0 \cdot 10^3,$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+] \cdot [\text{NH}_3]} = 8,0 \cdot 10^3.$$

Константы равновесия, характеризующие образование комплексных ионов, имеют название – **константы образования комплексов**. Величины K_1, K_2 относятся к отдельным ступеням процесса комплексообразования и называются **ступенчатыми константами образования комплекса**. Если необходимо подчеркнуть, что речь идет о константе образования комплекса, то вводят обозначение K_f (от англ. formation) или для ступеней: $K_{f1}, K_{f2} \dots K_{fn}$. Суммируя уравнения реакций, относящихся к первой и второй стадиям образования комплексного иона, получаем



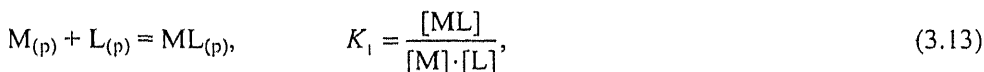
Выражение константы равновесия для суммарной реакции

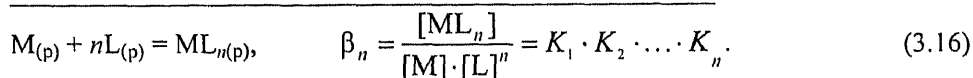
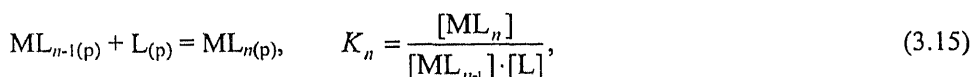
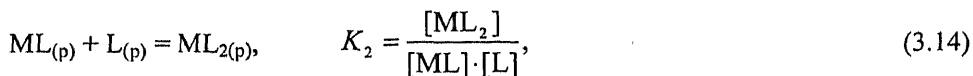
$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = K_1 \cdot K_2.$$

Величина β_2 называется **общей константой образования комплекса**.

Очевидно, $\beta_1 = K_1, \quad \beta_2 = K_1 \cdot K_2$.

В общем виде образование комплексов выражается уравнениями реакций и соответствующими им константами образования:



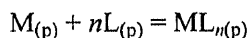


В справочной литературе нередко приводятся значения **констант нестойкости комплексов k** . Это – величина, обратная константе образования. Так, для первой степени образования комплекса ML :

$$k_1 = 1 / K_1, \quad (3.17)$$

где k_1 – константа нестойкости; K_1 – константа образования комплекса.

Для суммарной реакции образования комплекса



общие константы равновесия имеют соотношение

$$k_n = 1 / \beta_n, \quad (3.18)$$

где k_n – общая константа нестойкости; β_n – общая константа образования комплекса.

Продолжим рассмотрение комплексов серебра. Водный раствор соли серебра в присутствии растворенного NH_3 содержит ионы Ag^+ , $AgNH_3^+$ и $Ag(NH_3)_2^+$. Следовательно, общая концентрация серебра в растворе $[Ag]_{\text{общ}}$ определяется суммой концентраций всех его ионов в растворе:

$$[Ag]_{\text{общ}} = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+].$$

Молярная доля каждого вида ионов серебра в растворе составляет

$$x_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{[Ag]_{\text{общ}}}, \quad x_{AgNH_3^+} = \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag]_{\text{общ}}}, \quad x_{Ag(NH_3)_2^+} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag]_{\text{общ}}}.$$

Используя выражения констант образования комплексов серебра K_1 и K_2 , уравнение для $[Ag]_{\text{общ}}$ можно переписать в форме

$$[Ag]_{\text{общ}} = [Ag^+] \cdot (1 + K_1[NH_3] + K_1 \cdot K_2[NH_3]^2).$$

Отсюда молярные доли ионов серебра:

$$x_{Ag^+} = \frac{1}{1 + K_1[NH_3] + K_1 \cdot K_2[NH_3]^2},$$

$$x_{AgNH_3^+} = \frac{K_1 \cdot [NH_3]}{1 + K_1[NH_3] + K_1 \cdot K_2[NH_3]^2},$$

$$x_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \frac{K_1 \cdot K_2 [\text{NH}_3]^2}{1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 \cdot K_2 [\text{NH}_3]^2}.$$

Таким образом, полученные уравнения выражают зависимости молярной доли каждого вида ионов серебра в растворе от концентрации растворенного NH_3 .

В общем виде эти зависимости выражаются уравнением

$$x_i = \frac{\beta_i [\text{L}]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i [\text{L}]^i}, \quad (3.19)$$

где $\beta_0 = 1$, $\beta_1 = K_1$, $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$, ..., $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$; i характеризует текущее содержание лигандов в комплексе ML_i ; n – максимальное содержание лигандов в комплексе ML_n .

Пример 3.19. Вычислим молярные доли ионов Ag^+ , AgNH_3^+ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ в водном растворе при следующих концентрациях NH_3 в растворе: $1,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$, $1,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ и $1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$. Результаты расчетов представим в виде таблицы и в форме графиков.

Решение. Вычисления x_i проведем для всех значений $[\text{NH}_3]$. Методика расчета однотипна, и в тексте решения оставим описание расчета только для первого заданного значения концентраций NH_3 .

Результаты вычисления значений x_i при $[\text{NH}_3] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$ следующие:

$$x_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 \cdot K_2 [\text{NH}_3]^2} =$$

$$= \frac{1}{1 + 2,0 \cdot 10^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} + 2,0 \cdot 10^3 \cdot 8,0 \cdot 10^3 [1,0 \cdot 10^{-6}]^2} = 0,998,$$

$$x_{\text{AgNH}_3^+} = \frac{K_1 \cdot [\text{NH}_3]}{1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 \cdot K_2 [\text{NH}_3]^2} =$$

$$= \frac{2,0 \cdot 10^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-6}}{1 + 2,0 \cdot 10^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} + 2,0 \cdot 10^3 \cdot 8,0 \cdot 10^3 [1,0 \cdot 10^{-6}]^2} = 0,002,$$

$$x_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \frac{K_1 \cdot K_2 [\text{NH}_3]^2}{1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 \cdot K_2 [\text{NH}_3]^2} =$$

$$= \frac{2,0 \cdot 10^3 \cdot 8,0 \cdot 10^3 (1,0 \cdot 10^{-6})^2}{1 + 2,0 \cdot 10^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} + 2,0 \cdot 10^3 \cdot 8,0 \cdot 10^3 [1,0 \cdot 10^{-6}]^2} < 0,001.$$

Результаты расчетов значений x_i для $[\text{NH}_3] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$ и других заданных значений $[\text{NH}_3]$ перенесем в табл. 3.3.

Т а б л и ц а 3.3. Зависимости молярных долей ионов Ag^+ , AgNH_3^+ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ в водных растворах от концентрации NH_3 в растворах

Молярная доля иона	Концентрация NH_3 в растворе, M				
	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
x_{Ag^+}	0,998	0,978	0,735	0,005	< 0,001
$x_{\text{AgNH}_3^+}$	0,002	0,020	0,147	0,105	0,012
$x_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$	< 0,001	0,002	0,118	0,890	0,988

Графики зависимости x_{Ag^+} , $x_{\text{AgNH}_3^+}$ и $x_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$ от $\log[\text{NH}_3]$ приведены на рис. 3.2.

Выделим на графике точку пересечения кривых, выражающих зависимости x_{Ag^+} и $x_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$ от $[\text{NH}_3]$. В этой точке $[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$. Вычислим величину $x_{\text{AgNH}_3^+}$, соответствующую этой точке.

Исходя из равенства $[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$, выражение β_2 преобразуется к форме, позволяющей легко вычислить величину $[\text{NH}_3]$:

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{[\text{NH}_3]^2} = K_1 \cdot K_2 = 1,6 \cdot 10^7.$$

Отсюда

$$[\text{NH}_3] = (6,25 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Подставим это значение в выражение для молярной доли и проведем вычисление:

$$x_{\text{AgNH}_3^+} = \frac{K_1 \cdot [\text{NH}_3]}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 \cdot K_2[\text{NH}_3]^2} = \frac{2,0 \cdot 10^3 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4}}{1 + 2,0 \cdot 10^3 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4} + 2,0 \cdot 10^3 \cdot 8,0 \cdot 10^3 [2,5 \cdot 10^{-4}]^2} = 0,20.$$

Это значение также можно использовать для построения графика, выражающего зависимость $x_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$ от $\log[\text{NH}_3]$.

Комментарий. Молярная доля ионов AgNH_3^+ в растворах остается низкой во всем рассмотренном интервале концентраций NH_3 . Такой результат можно предвидеть, если принять во внимание величину константы равновесия для реакции:

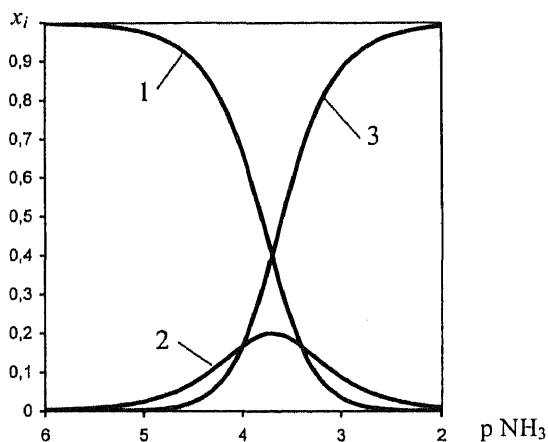
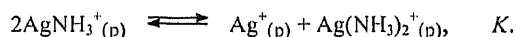
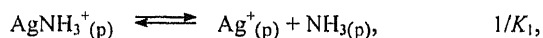


Рис.3.2. Зависимость молярных долей ионов x_{Ag^+} (1), $x_{\text{AgNH}_3^+}$ (2) и $x_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$ (3) от концентрации NH_3 в растворе. $\text{pNH}_3 = -\log [\text{NH}_3]$



Это уравнение получается после суммирования уравнений реакций:



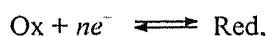


$$\text{Отсюда } K = K_1 / K_2 = \frac{8,0 \cdot 10^3}{2,0 \cdot 10^3} = 4,0.$$

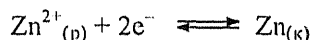
Поскольку $K > 1$, то реакция протекает полнее в сторону диспропорционирования ионов AgNH_3^+ .

3.6. Окислительно-восстановительные равновесия

Окислительно-восстановительные реакции количественно характеризуются значениями стандартных ЭДС (E°). Если рассматриваются полуреакции, например, восстановления



то в качестве характеристики используют значения стандартных электродных потенциалов φ° . Фактически величина электродного потенциала измеряется как ЭДС гальванического элемента, включающего в себя два электрода: один из них тот, на котором протекает соответствующая полуреакция, а второй – электрод сравнения, в качестве которого принят стандартный водородный электрод. Так, для полуреакции



$\varphi^\circ = -0,76 \text{ В}$ и ЭДС ячейки элемента, в которой протекает данная полуреакция, равна $+0,76 \text{ В}$, (в паре со стандартным водородным электродом).

Зная величину E° (или φ°), можно вычислить значение константы равновесия окислительно-восстановительной реакции. Зависимость K от E° при 25°C имеет следующую форму:

$$\log K = \frac{n \cdot E^\circ}{0,0590}.$$

Если концентрации ионов, составляющих редоксипару, отличаются от стандартной величины ($1,00 \text{ М}$), то для вычисления значения E используют *уравнение Нернста*, которое может быть представлено в общем виде:

$$E = E^\circ + \frac{0,0590}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^\circ - \frac{0,0590}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}.$$

Выбор одной из двух форм этого уравнения может быть произвольным.

Рассматривая равновесие окислительно-восстановительных реакций, предполагают, что они не осложнены дополнительными реакциями. Но в действительности ионы, составляющие редоксипары, могут участвовать в образовании осадков, взаимодействовать с водой или ионами H_3O^+ , OH^- , входить в состав комплексных ионов. Соответственно приходится анализировать равновесие суммарных реакций, сочетающих не только окислительно-восстановительные, но и другие виды взаимодействий. При этом дополнительные реакции оказывают влияние на величины

ЭДС или электродных потенциалов. Для подтверждения сказанного приведем несколько типичных примеров.

Влияние на электродный потенциал реакции образования осадка. Рассмотрим его на примере раствора, в котором состояние ионов Ag^+ осложнено образованием осадка AgCl .

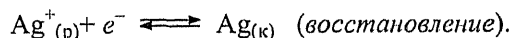
Составим гальванический элемент, оба электрода которого изготовлены из серебра и опущены в растворы, содержащие ионы Ag^+ . Добавим в один из растворов ионы Cl^- в избытке по отношению к ионам Ag^+ . Произойдет осаждение AgCl , и концентрация ионов Ag^+ в равновесном растворе будет определяться величиной произведения растворимости:

$$P(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}).$$

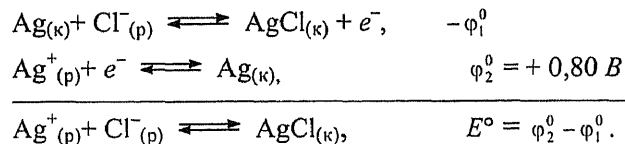
Полуреакция в этой ячейке элемента выражается уравнением



В другом сосуде протекает полуреакция

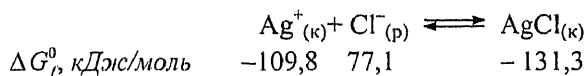


Примем, что обе полуреакции протекают при стандартных условиях: $[\text{Ag}^+] = 1,00 \text{ M}$ и $[\text{Cl}^-] = 1,00 \text{ M}$. Просуммируем полуреакции и их электродные потенциалы:



Направление полуреакций выбрано таким образом, чтобы оправдать направление суммарной реакции (связывание ионов с образованием осадка). Вычислив величину ΔG° этой реакции и используя зависимость $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$, можно определить E° .

Вычислим величину ΔG° реакции:



$$\Delta G^\circ = 1 \text{ моль}(\text{AgCl}) \cdot \Delta G_f(\text{AgCl}) - 1 \text{ моль}(\text{Ag}^+) \cdot \Delta G_f(\text{Ag}^+) - 1 \text{ моль}(\text{Cl}^-) \times \Delta G_f(\text{Cl}^-) = -131,3 \text{ кДж} - (-109,8 \text{ кДж} + 77,1 \text{ кДж}) = -55,6 \text{ кДж}.$$

Используем зависимость $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ для вычисления величины E° .

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{-55600 \text{ Дж}}{1 \cdot 96500 \text{ Дж/В}} = +0,58 \text{ В}.$$

Зная величину E° , вычислим значение φ_1^0 :

$$\varphi_1^0 = \varphi_2^0 - E^\circ = 0,80 \text{ В} - 0,58 \text{ В} = 0,22 \text{ В}.$$

Таким образом, если серебряный электрод опущен в раствор, содержащий ионы Cl^- с концентрацией $1,00 \text{ M}$, то электродный потенциал составит $0,22 \text{ В}$.

Исходя из величины E° , можно вычислить константу равновесия суммарной реакции:

$$\log K = \frac{nE^\circ}{0,059} = \frac{1 \cdot 0,58}{0,059} = 9,8$$

или

$$K = 6,8 \cdot 10^9.$$

Отметим, что

$$1 / K = 1 / 6,8 \cdot 10^9 = 1,5 \cdot 10^{-10}$$

и эта величина должна соответствовать значению $\text{PP}(\text{AgCl})$. Справочное значение $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ при 25°C , что близко к величине, вычисленной нами с помощью термодинамических данных.

Влияние на электродный потенциал реакции комплексообразования. Рассмотрим это влияние на примере раствора, в котором происходит образование комплексных ионов между Ag^+ и NH_3 . В комплексообразовании участвует окисленная форма серебра, а именно Ag^+ , и в общем случае происходит образование комплексных ионов двух видов: AgNH_3^+ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Восстановленная форма серебра $\text{Ag}_{(\text{к})}$ не образует комплексов.

Примерно такая же ситуация повторяется и в тех случаях, когда окисленная и восстановленная формы (обе) представляют собой ионы в растворе. Обычно катион с более высоким зарядом образует комплексный ион, значительно более устойчивый по сравнению с тем, который возможен для его восстановленной формы (меньше заряд катиона).

Вновь составим гальванический элемент, оба электрода которого изготовлены из серебра. Один электрод поместим в раствор, содержащий ионы Ag^+ с концентрацией $1,00 \text{ M}$ ($\varphi^\circ = 0,80 \text{ В}$), а второй – в раствор, содержащий ионы Ag^+ и NH_3 . Потенциал второго электрода можно вычислить с помощью уравнения Нернста

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \varphi^\circ + \frac{0,059}{1} \log [\text{Ag}^+].$$

Величину $[\text{Ag}^+]$ вычислим с учетом комплексообразования. Ранее было показано (см. раздел 3.5), что молярная доля свободных ионов Ag^+ в растворе в присутствии NH_3 определяется уравнением

$$x_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]_{\text{общ}}} = \frac{1}{1 + K_1 \cdot [\text{NH}_3] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{NH}_3]^2},$$

где $[Ag]_{\text{общ}}$ – общая (аналитическая) концентрация серебра в растворе, M ; K_1 и K_2 – константы образования комплексных ионов серебра по первой и второй ступеням; $[NH_3]$ – концентрация NH_3 в растворе.

Пусть $[NH_3] = 0,10 M$ и $[Ag]_{\text{общ}} = 0,01 M$. При этих условиях

$$x_{Ag^+} = \frac{1}{1 + 2,0 \cdot 10^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-1} + 2,0 \cdot 10^3 \cdot 8,0 \cdot 10^3 \cdot (1,0 \cdot 10^{-1})^2} = 6,2 \cdot 10^{-6}.$$

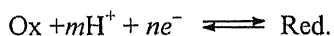
$$[Ag^+] = [Ag]_{\text{общ}} \cdot x_{Ag^+} = 0,01 \cdot 6,2 \cdot 10^{-6} = 6,2 \cdot 10^{-8} M.$$

Подставим эту величину в уравнение Нернста и вычислим величину φ . В итоге получим:

$$\varphi = \varphi^\circ(Ag) + \frac{0,059}{1} \log[Ag^+] = +0,80 B + \frac{0,059 B}{1} \log(6,2 \cdot 10^{-6}) = 0,80 B - 0,31 B = 0,49 B.$$

Полученная величина более отрицательная, чем потенциал стандартного электрода. За счет комплексообразования концентрация ионов Ag^+ в растворе понижается, что приводит к смещению электродного потенциала в сторону более отрицательных значений.

Влияние на электродный потенциал рН растворов. Роль рН проявляется в тех случаях, когда в полуреакции участвуют ионы H^+ или OH^- , как, например:



Соответственно уравнение Нернста приобретает форму:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{Q} = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox] \cdot [H^+]^m}{[Red]} = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{RT}{nF} \cdot m \ln[H^+]. \quad (3.20)$$

Перейдем к десятичным логарифмам и подставим в уравнение постоянные величины, включая $T = 298 K$:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{m}{n} \cdot 0,059 \cdot \log[H^+] = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[Ox]}{[Red]} - \frac{m}{n} \cdot 0,059 \cdot pH. \quad (3.21)$$

В итоге получили зависимость электродного потенциала φ от рН, которую часто изображают в форме *диаграмм «потенциал – рН» (диаграммы Пурбе)*. Такие диаграммы суммируют информацию о термодинамической устойчивости различных состояний элемента по отношению к окислительно-восстановительным и кислотно-основным реакциям в зависимости от φ и рН. Диаграммы φ – рН составлены для многих элементов. В качестве примера рассмотрим диаграмму φ – рН для железа, которая изображена на рис. 3.3.

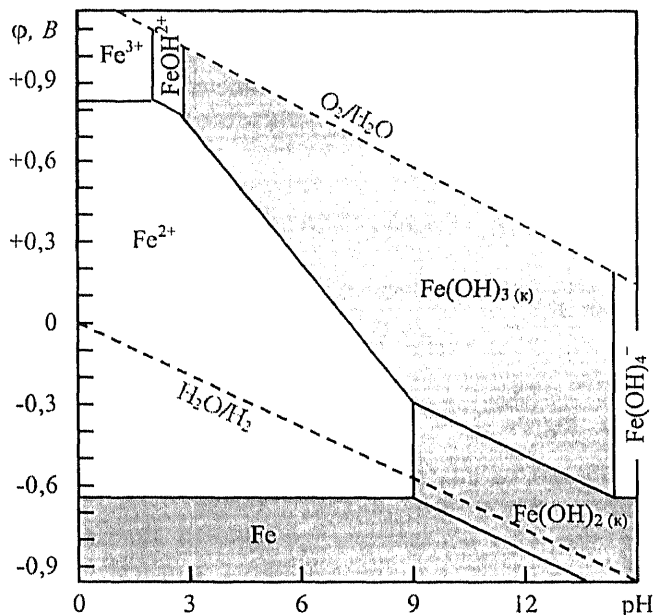


Рис.3.3. Диаграмма φ -pH для системы Fe-H₂O

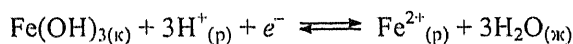
Особого внимания на диаграмме заслуживают линии и поля между ними. Начнем с полей. В пределах каждого поля определенное состояние элемента (ионы, молекулы, твердое вещество) оказывается наиболее термодинамически устойчивым. Иными словами, в пределах каждого поля доминирует только одно состояние элемента. Так, на рассматриваемой в качестве примера диаграмме показаны поля устойчивости ионов: Fe²⁺, Fe³⁺, FeOH²⁺, Fe(OH)₄⁻, твердофазных веществ: Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ и Fe. Линии на диаграмме изображают равновесие пар состояний элемента.

Если концентрации всех ионов в растворе отвечают, кроме ионов H⁺, стандартным условиям (1,00 M концентрации), то уравнение Нернста для систем при 25 °C приобретает вид

$$\varphi = \varphi^{\circ} - 0,0592 (m/n) \text{pH}, \quad (3.22)$$

где m – число ионов H⁺ в суммарном уравнении окислительно-восстановительной реакции; n – число электронов, участвующих в электродном процессе.

Зная значение φ° для полуреакции, получаем зависимость φ от pH, которая изображается в виде линии на диаграмме, выражающей равновесие окисленной и восстановленной форм. Например, для полуреакции



получаем

$$\varphi = \varphi^{\circ} - 0,059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^3} = 1,057 - 0,059 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}] - 0,177 \cdot \text{pH}. \quad (3.23a)$$

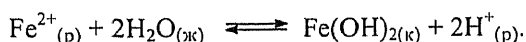
На диаграмме приведена соответствующая линия – граница полей устойчивости ионов Fe^{2+} и твердой фазы $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{к})}$. Напоминаем, что изображенная на диаграмме линия соответствует стандартному значению концентрации ионов Fe^{2+} . При понижении концентрации ионов в растворе линия смещается параллельно в сторону верхнего правого угла диаграммы:

На диаграмме имеются горизонтальные линии, выражающие равновесие пар состояний $\text{Fe}^{2+}_{(\text{р})} - \text{Fe}^{3+}_{(\text{р})}$ и $\text{Fe}_{(\text{к})} - \text{Fe}^{2+}_{(\text{р})}$. Эти равновесия характеризуются следующими уравнениями:



Вертикальные линии на диаграмме означают, что равновесие пар частиц устанавливается при определенном значении pH раствора.

Н а п р и м е р:



Степень окисления железа в ходе этой реакции не изменяется. Реакция имеет кислотно-основной характер. Поэтому граница между ионами Fe^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ определяется величиной pH раствора. Выражение константы равновесия для этой реакции:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Отсюда

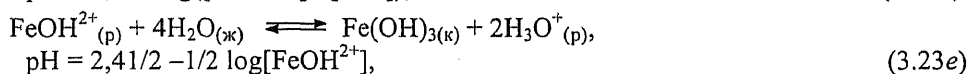
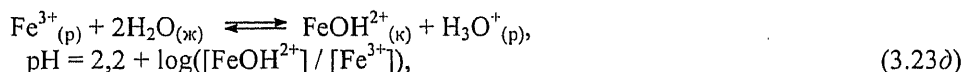
$$\log[\text{Fe}^{2+}] = \text{p}K - 2\text{pH} = 18,0 - 2\text{pH}. \quad (3.23\text{г})$$

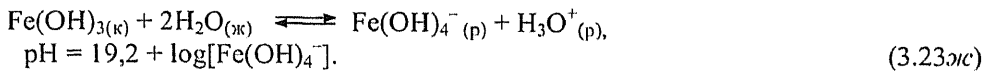
При стандартных условиях $[\text{Fe}^{2+}] = 1,00 \text{ M}$ и

$$\text{pH} = \frac{18,0}{2} = 9,0.$$

Следует отметить, что при образовании $\text{Fe}(\text{OH})_2$ концентрация ионов Fe^{2+} понижается и согласно зависимости (3.23г) величина pH, при котором сохраняется равновесие между Fe^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, будет смещаться в сторону более высоких значений. Реально осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется, если концентрация ионов Fe^{2+} в растворе превышает уровень $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

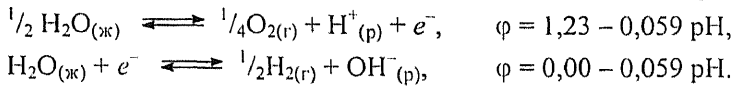
Другие вертикальные линии выражают кислотно-основное равновесие для реакций:





Поскольку диаграммы $\varphi - \text{pH}$ отражают химию *водных растворов* элементов, на них целесообразно нанести линии, изображающие зависимости потенциалов окисления и восстановления воды от pH растворов.

Окисление и восстановление воды выражают уравнения реакций



Зависимости φ от pH для воды нанесены в виде штриховых линий на диаграмму $\varphi - \text{pH}$ для системы $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 3.3). В области между этими линиями на диаграмме сохраняется устойчивость тех состояний железа, которые указаны. При выходе за пределы этой области возможно или восстановление указанных состояний железа (верхняя линия), или их окисление (нижняя линия). При этом в качестве восстановителя или окислителя выступает вода. Однако существуют эффекты (перенапряжение), за счет которых область устойчивости тех или иных состояний элемента в водных растворах расширяется по величинам φ . В практических условиях интервал устойчивости составляет примерно от $-1,2$ до $1,7 \text{ В}$.

3.7. Равновесия в растворах малорастворимых ионных соединений

Использование величины произведения растворимости для характеристики равновесия в растворах малорастворимых ионных соединений ограничивается рядом условий. Во-первых, вещество в растворе должно вести себя как сильный электролит, т.е. растворенная его часть полностью распадается на ионы. Во-вторых, образующиеся при диссоциации ионы не должны участвовать во вторичных реакциях. И, в-третьих, раствор должен сохранять свойства бесконечно разбавленного. В реальных растворах эти условия часто не выполняются, например, из-за гидролиза ионов растворенной соли или комплексообразования. На протяжении данной главы неоднократно говорилось о влиянии указанных факторов на ионное равновесие в растворах. Обобщим некоторые из рассмотренных теоретических положений применительно к растворам малорастворимых ионных соединений. Но прежде чем это сделать, уточним понятия *произведения растворимости* ПР и *растворимости* S .

Для малорастворимого ионного соединения $M_m A_n$, растворение которого в воде описывается уравнением реакции (заряды ионов опущены)



выражение произведения растворимости представляется уравнением

$$\text{ПР} (M_m A_n) = [M]^m [A]^n. \quad (3.25)$$

Растворимость соединения $M_m A_n$, обозначим ее символом $S(M_m A_n)$, выражается в молях на литр. На 1 моль растворенного соединения $M_m A_n$ в растворе образуется

m моль M и n моль A . Если обозначить их растворимости соответственно через $S(M)$ и $S(A)$, то концентрации ионов будут равны:

$$[M] = mS(M) \quad (3.26a)$$

и

$$[A] = nS(A). \quad (3.26б)$$

Отсюда

$$\text{ПР}(M_m A_n) = [M]^m \cdot [A]^n = [mS(M)]^m [nS(A)]^n. \quad (3.27)$$

Если в раствор не вводили дополнительно ионы M и A , то $S(M) = S(A) = S$.

Уравнение (3.27) позволяет вычислить величину растворимости S . Для этого представим его в форме

$$S = \left(\frac{\text{ПР}(M_m A_n)}{m^m \cdot n^n} \right)^{1/(m+n)}. \quad (3.28)$$

Используя соотношения (3.26a и 3.26б), можно вычислить концентрации $[M]$ и $[A]$.

Влияние гидролиза ионов на равновесие процесса растворения малорастворимого ионного соединения. Рассмотрим это влияние на примере соли MA_n , включающей в себя катион сильного основания и анион слабой одноосновной кислоты.

При растворении соли MA_n в воде протекают химические реакции



Выражение произведения растворимости соли принимает форму

$$\text{ПР}(MA_n) = [M^{n+}][A^{-}]^n. \quad (3.31)$$

Если c_A – общая (аналитическая) концентрация частиц A в растворе, т.е. $c_A = [A^{-}] + [HA]$, то

$$[A^{-}] = \alpha_{A^{-}} \cdot c_A, \quad (3.32)$$

где

$$\alpha_{A^{-}} = \frac{[A^{-}]}{[A^{-}] + [HA]}. \quad (3.33)$$

Поставим значение $[A^{-}]$ согласно соотношению (3.32) в выражение произведения растворимости и получим:

$$\text{ПР}(MA_n) = [M^{n+}](\alpha_{A^{-}} \cdot c_A)^n. \quad (3.34)$$

Составим выражение константы равновесия (кислотности) для реакции, выраженной уравнением (3.30):

$$K_k = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Отсюда

$$[A^-] = \frac{K_k [HA]}{[H^+]}. \quad (3.35)$$

Проведем замену величины $[A^-]$ в уравнении (3.33) ее выражением и получим

$$\alpha_{A^-} = \frac{K_k}{K_k + [H^+]}. \quad (3.36)$$

Выражение (3.36) позволяет вычислять величину α_{A^-} .

Пример 3.20. Вычислим растворимость BaF_2 в 0,10 М НСl. Известно, что $K_k(HF) = 7,2 \cdot 10^{-4}$ и $ПР(BaF_2) = 2,4 \cdot 10^{-5}$ (25 °С).

Решение. Кислота HF не является сильной, и в растворе BaF_2 возможно образование HF, что должно повлиять на равновесие процесса растворения соли. По аналогии с уравнением (3.34) выражение $ПР(BaF_2)$ приобретает следующий вид:

$$ПР(BaF_2) = [Ba^{2+}] \cdot (\alpha_{F^-} \cdot c_F)^2 = [Ba^{2+}] \cdot \alpha_{F^-}^2 \cdot c_F^2.$$

В соответствии с выражениями (3.26а и 3.26б) перейдем от концентраций ионов к растворимостям:

$$[Ba^{2+}] = S(Ba^{2+}) \quad \text{и} \quad c_F = 2S(F^-) \quad \text{при условии, что} \quad S(Ba^{2+}) = 2S(F^-).$$

Тогда

$$ПР(BaF_2) = S(Ba^{2+}) \cdot [2S(F^-)]^2 \cdot \alpha_{F^-}^2 = 4S^3 \cdot \alpha_{F^-}^2.$$

Отсюда

$$4S^3 = \frac{ПР(BaF_2)}{\alpha_{F^-}^2}.$$

Вычислим значение α_{F^-} согласно уравнению (3.36):

$$\alpha_{F^-} = \frac{K_k(HF)}{K_k(HF) + [H^+]} = \frac{7,2 \cdot 10^{-4}}{7,2 \cdot 10^{-4} + 0,10} = 7,2 \cdot 10^{-3}.$$

Используя значение α_{F^-} , вычислим величину S:

$$S^3 = \frac{ПР(BaF_2)}{4 \cdot \alpha_{F^-}^2} = \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{4(7,2 \cdot 10^{-3})^2} = 0,12. \quad S = 0,48 \text{ М}.$$

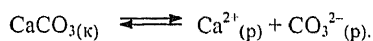
Ответ: растворимость BaF_2 составляет 0,48 М. Растворимость BaF_2 резко возрастает в 0,10 М НСl по сравнению с чистой водой.

Растворимость карбонатов и сульфидов. Растворимость указанных и некоторых других соединений металлов существенно зависит от растворимости в водных растворах $CO_{2(r)}$ и $H_2S_{(r)}$ и последующего их перехода в форму анионов HCO_3^- и HS^- .

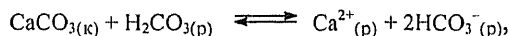
Рассмотрим эту проблему на примере растворимости $\text{CaCO}_3(\text{к})$ в воде в присутствии растворенного диоксида углерода.

Пример 3.21. Вычислим растворимость CaCO_3 в воде, насыщенной CO_2 из воздуха при 25°C , и значение pH полученного раствора.

Решение. Растворимость CaCO_3 в чистой воде описывается уравнением реакции:

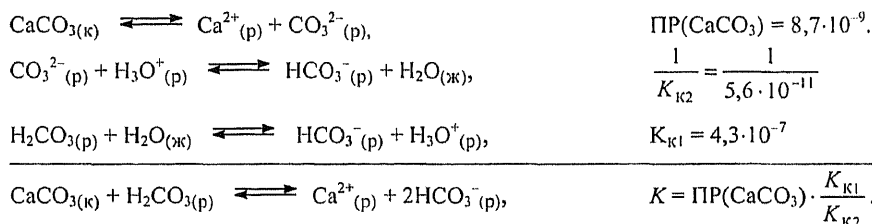


Однако в присутствии H_2CO_3 идет реакция



за счет которой растворимость CaCO_3 возрастает.

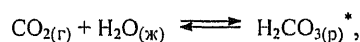
Для выполнения расчетов представим растворение CaCO_3 в присутствии H_2CO_3 суммой уравнений реакций, для которых известны значения констант равновесия, и получим



Отсюда

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{ПР}(\text{CaCO}_3) \cdot \frac{K_{\text{к}1}}{K_{\text{к}2}} = 6,7 \cdot 10^{-5}.$$

Для решения этого уравнения необходимо знать величину $[\text{H}_2\text{CO}_3]$. При растворении $\text{CO}_2(\text{г})$ в воде происходит реакция



константа равновесия для которой

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} = 3,39 \cdot 10^{-2}, \quad (3.37)$$

где $K_{\text{г}}$ – константа Генри; P_{CO_2} – парциальное давление CO_2 в воздухе, $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-4}$ атм.

Отсюда

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{г}} \cdot P_{\text{CO}_2}.$$

Подставим это выражение в уравнение для K :

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{K_{\text{г}} P_{\text{CO}_2}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{3,39 \cdot 10^{-2} \cdot 3,16 \cdot 10^{-4}} = 6,7 \cdot 10^{-5},$$

и получим

* Эта величина фактически включает в себя формы $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{р})$ и $\text{CO}_2(\text{р})$, одновременно присутствующие в растворе.

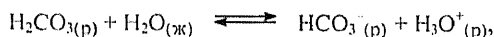
$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 = 7,2 \cdot 10^{-10}.$$

Если принять, что в воде ионы HCO_3^- являются основной ионной формой растворенного CO_2 , то согласно стехиометрии реакции растворения CaCO_3 можно обозначить: $[\text{Ca}^{2+}] = x$ и $[\text{HCO}_3^-] = (2x)^2$, что позволяет провести вычисления:

$$x = \left(\frac{7,2 \cdot 10^{-10}}{4} \right)^{1/3} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Таким образом, растворимость CaCO_3 в воде в присутствии растворенного CO_2 (парциальное давление CO_2 в воздухе $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$) при 25°C достигает $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. В чистой воде растворимость CaCO_3 составляет $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Растворимость CaCO_3 в присутствии CO_2 возросла примерно в 6 раз.

Величину pH раствора вычислим с помощью уравнения первой ступени ионизации H_2CO_3 :



используя выражение константы равновесия

$$K_{\text{к1}} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,3 \cdot 10^{-7}.$$

При $P_{\text{O}_2} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$ согласно уравнению (3.37)

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3,39 \cdot 10^{-2} \cdot 3,16 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Подставив в выражение константы равновесия $K_{\text{к1}}$ значение $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ и обозначив $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$, получим

$$x = (4,3 \cdot 10^{-7} \cdot 1,1 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

или

$$\text{pH} = -\log(2,2 \cdot 10^{-6}) = 5,7.$$

Вывод. Результаты расчета показывают, что «гидрокарбонатная» вода является слабокислой. Одновременное присутствие в растворе H_2CO_3 (кислота) и HCO_3^- (сопряженное основание) сообщает раствору буферные свойства.

Комментарий. Парциальное давление CO_2 для подземных вод может достигать 10^{-2} атм . Нетрудно показать, что растворимость CaCO_3 в этих условиях повышается до $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Влияние комплексообразования на растворимость малорастворимых соединений. Пример растворимости $\text{AgCl}_{(\text{к})}$ в воде в присутствии $\text{NH}_3_{(\text{p})}$ уже рассматривался (см. пример 3.9). Но в ряде случаев осаждение и комплексообразование происходят с участием одного и того же вида анионов.

Рассматривая задачу в общем виде, представим реакцию образования осадка:

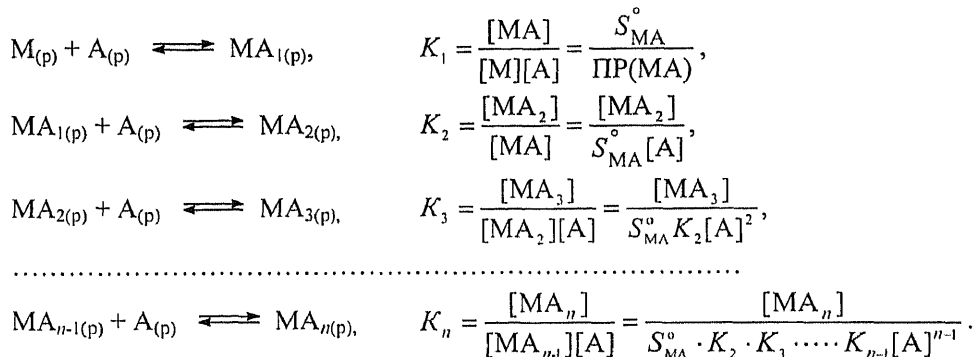


Приведенное уравнение составлено для условий, когда в растворе присутствуют только простые ионные формы $\text{M}_{(\text{p})}$ и $\text{A}_{(\text{p})}$. Однако в растворе могут образоваться комплексы типа MA_n , которые являются участниками равновесий и вносят вклад

в общую растворимость соединения. Необходимо учитывать также *собственную растворимость* соединения MA, т.е. концентрацию недиссоциированной формы MA_(р). Обозначим эту величину символом S_{MA}° , т.е. примем

$$[MA]_{(p)} = S_{MA}^{\circ}.$$

Комплексообразование имеет ступенчатый характер, и его можно выразить рядом последовательных реакций и охарактеризовать соответствующими им выражениями ступенчатых констант образования:



Общая растворимость осадка S определяется суммой концентраций всех растворимых форм, содержащих M:

$$S_{MA} = [M] + [MA] + [MA_2] + [MA_3] + \dots + [MA_n]. \quad (3.39)$$

Подставим в это уравнение значения концентраций каждой из форм, используя выражения ступенчатых констант образования:

$$\begin{aligned} S_{MA} &= \frac{\text{ПР}(MA)}{[A]} + S_{MA}^{\circ} + S_{MA}^{\circ} \cdot K_2[A] + S_{MA}^{\circ} K_2 \cdot K_3 \cdot [A]^2 + \dots + \\ &+ S_{MA}^{\circ} K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n \cdot [A]^{n-1}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Поскольку

$$S_{MA}^{\circ} = K_1 \cdot \text{ПР}(MA),$$

то

$$\begin{aligned} S_{MA} &= \frac{\text{ПР}(MA)}{[A]} + K_1 \cdot \text{ПР}(MA) + K_1 \cdot K_2 \cdot \text{ПР}(MA) \cdot [A] + \\ &+ K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \text{ПР}(MA) \cdot [A]^2 + \dots + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n \cdot \text{ПР}(MA) \cdot [A]^{n-1}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Заменим ступенчатые константы равновесия на общие:

$$S_{MA} = \text{ПР}(MA) \left(\frac{1}{[A]} + \beta_1 + \beta_2[A] + \beta_3[A]^2 + \dots + \beta_n[A]^{n-1} \right). \quad (3.42)$$

Компактная форма записи этого уравнения:

$$S_{MA} = \text{ПР}(MA) \sum_{i=0}^{i=n} \beta_i [A]^{i-1}. \quad (3.43)$$

Растворимость соединения, имеющего состав MA_m , вычисляют по аналогичному уравнению

$$S_{MA_m} = \text{ПР}(MA) \sum_{i=0}^{i=n} \beta_i [A]^{i-m}. \quad (3.44)$$

Минимальную растворимость соединения MA можно определить путем приравнивания производной $\frac{dS_{MA}}{dA}$ к нулю. Так, если образуется комплекс MA_2 , то после дифференцирования уравнений (3.42) (с учетом только первых трех членов уравнения) получим

$$-\frac{1}{[A]^2_{\text{опт}}} + \beta_2 = 0. \quad (3.45)$$

Отсюда оптимальная концентрация $[A]_{\text{опт}}$, которой соответствует минимальная растворимость соединения MA , определяется соотношением

$$[A]_{\text{опт}} = \frac{1}{\sqrt{\beta_2}}. \quad (3.46)$$

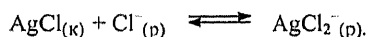
Подставим значения $[A]_{\text{опт}}$ в уравнение (3.42) и для условий образования комплексов не выше MA_2 получим уравнение:

$$S_{MA(\text{мин})} = \text{ПР}(MA) \cdot (\beta_1 + 2\sqrt{\beta_2}). \quad (3.47)$$

Уравнение (3.47) позволяет вычислить величину $S_{MA(\text{мин})}$, т.е. минимальную растворимость соединения MA в условиях действия одноименного иона A (уменьшение растворимости) и того же иона A , выступающего в качестве лиганда и приводящего к образованию комплексных форм MA_1 и MA_2 (увеличение растворимости).

Пример 3.22. Вычислим величину минимальной растворимости $AgCl$ в растворе $NaCl$ и величину концентрации ионов Cl^- , которая обеспечит минимальную растворимость хлорида серебра. Необходимые для расчета значения констант: $\text{ПР}(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $\beta_1(AgCl) = 2,3 \cdot 10^3$, $\beta_2(AgCl_2^-) = 1,6 \cdot 10^5$.

Решение. Известно, что при растворении $AgCl$ в растворе, содержащем ионы Cl^- , происходит образование преимущественно иона $AgCl_2^-$:



Для вычисления минимальной растворимости $AgCl$ можно использовать уравнение (3.47).

$$S^{\circ}_{MA(\text{мин})} = \text{ПР}(AgCl) \cdot (\beta_1 + 2\sqrt{\beta_2}) = 1,8 \cdot 10^{-10} (2,3 \cdot 10^3 + \sqrt{1,6 \cdot 10^5}) = 5,6 \cdot 10^{-7} M.$$

Минимальная растворимость AgCl будет проявляться при следующей концентрации ионов Cl⁻ в растворе:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{опт}} = \frac{1}{\sqrt{\beta_2}} = \frac{1}{\sqrt{1,6 \cdot 10^5}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Ответ: минимальная растворимость AgCl в растворе NaCl составляет $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ при концентрации ионов Cl⁻ в растворе, равной $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Растворимость амфотерных гидроксидов металлов. В растворах, содержащих избыток ионов OH⁻, растворимость амфотерных гидроксидов повышается и ее можно вычислить, используя уравнение (3.44). Для гидроксидов состава M(OH)_m это уравнение записывают в следующей форме:

$$S_{\text{M(OH)}_m} = \text{ПР}\{\text{M(OH)}_m\} \cdot \sum_{i=0}^{i=m} \beta_i [\text{OH}^-]^{i-m}, \quad (3.48)$$

где *n* – число лигандов в составе комплекса M(OH)_m.

Рассмотрим растворимость амфотерных гидроксидов на примере Zn(OH)₂. При решении примера 3.8 было принято условие, что цинк находится в растворе преимущественно в форме комплекса [Zn(OH)₄]²⁻. Но в общем случае в растворе могут присутствовать различные его ионные и молекулярные формы. Поэтому растворимость Zn(OH)₂ определяется суммой концентраций ряда ионных и молекулярных форм цинка:

$$S_{\text{Zn(OH)}_2} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn(OH)}_2] + [\text{Zn(OH)}_3^-] + \\ + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] + 2[\text{Zn}_2\text{OH}^{3+}] + [\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2-}].$$

Равновесие реакций образования каждой из этих форм цинка характеризуется величиной общей константы равновесия: β₁, β₂, β₃, β₄, β₁₂ и β₆₂, соответственно. Среди ионных форм цинка в растворе отметим многоядерные комплексные ионы Zn₂OH³⁺ и Zn₂(OH)₆²⁻. Они образуются путем связывания катионов «мостиковыми» группами –OH– (оловые группы). В других случаях в качестве таковых могут выступать группы –O– (оксо-группы).

Общую константу образования многоядерного комплексного иона Zn₂(OH)₆²⁻ записывают в форме

$$\beta_{62} = \frac{[\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^6}.$$

В символе β₆₂ первая цифра выражает число лигандов в составе комплексного иона, вторая цифра – число ионов комплексообразователя.

Для некоторых других металлов известны более сложные по составу многоядерные комплексные ионы. Например, для алюминия Al₃(OH)₄⁵⁺, Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺.

Пример 3.23. Осадок Zn(OH)₂ находится в равновесии с раствором, в котором присутствуют следующие формы цинка: Zn²⁺, ZnOH⁺, Zn(OH)₂, Zn(OH)₃⁻ и Zn(OH)₄²⁻. Определим общую растворимость осадка Zn(OH)₂ при pH = 9,0 и зависимости концентрации каждой из форм цинка в растворе от pH. Необходимые для расчетов справочные данные: 1/β_{1}{ZnOH⁺} = 4,0 · 10⁻⁵; 1/β_{2}{Zn(OH)₂} = 7,7 · 10⁻¹²; 1/β_{3}{Zn(OH)₃⁻} = 4,3 · 10⁻¹⁵; 1/β_{4}{Zn(OH)₄²⁻} = 3,6 · 10⁻¹⁵; ПР{Zn(OH)₂} = 4,5 · 10⁻¹⁷.}}}}

Решение. Вычислим общую растворимость $Zn(OH)_2$ при $pH = 9,0$. Для расчета используем уравнение (3.48). При $pH = 9$ $[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-5} M$.

$$S_{Zn(OH)_2} = \text{ПР}\{Zn(OH)_2\} \cdot \sum_{i=0}^{i=4} \beta_i \cdot [OH^-]^{i-2} = 4,5 \cdot 10^{-17} \cdot \left\{ \frac{1}{(1,0 \cdot 10^{-5})^2} + \frac{0,25 \cdot 10^5}{1,0 \cdot 10^{-5}} + 1,3 \cdot 10^{11} + \right. \\ \left. + 0,23 \cdot 10^{15} \cdot 1,0 \cdot 10^{-5} + 0,28 \cdot 10^{16} \cdot (1,0 \cdot 10^{-5})^2 \right\} = 5,9 \cdot 10^{-6} M.$$

Определим зависимости концентраций разных форм цинка в растворе от pH .

Для $[Zn^{2+}]$

$$\text{ПР}\{Zn(OH)_2\} = [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 4,5 \cdot 10^{-17},$$

$$[Zn^{2+}] = \frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{[OH^-]^2}.$$

Введем обозначения:

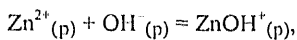
$$p[Zn^{2+}] = -\log[Zn^{2+}]; \quad p\text{ПР}\{Zn(OH)_2\} = -\log(4,5 \cdot 10^{-17}) = 16,3, \quad pOH = -\log[OH^-].$$

Отсюда

$$p[Zn^{2+}] = p\text{ПР}\{Zn(OH)_2\} - 2pOH = 16,3 - 2pOH.$$

Концентрация ионов Zn^{2+} понижается с увеличением pH растворов.

Для $[ZnOH^+]$



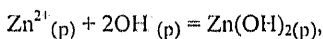
$$\beta_1 = \frac{[ZnOH^+]}{[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]}, \quad [ZnOH^+] = \beta_1 [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]$$

или

$$p[ZnOH^+] = p\beta_1 + p[Zn^{2+}] + pOH - 2pOH + pOH = p\text{ПР}\{Zn(OH)_2\} + p\beta_1 - pOH = \\ = 16,3 - 4,4 - pOH = 11,9 - pOH.$$

Концентрация ионов $[ZnOH^+]$ понижается с увеличением pH растворов.

Для $[Zn(OH)_2]$



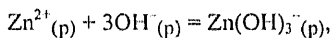
$$\beta_2 = \frac{[Zn(OH)_2]}{[Zn^{2+}] [OH^-]^2}, \quad [Zn(OH)_2] = \beta_2 [Zn^{2+}] [OH^-]^2$$

или

$$p[Zn(OH)_2] = p\text{ПР}\{Zn(OH)_2\} + p\beta_2 = 16,3 - 11,1 = +5,2.$$

Величина $[Zn(OH)_2]$ не зависит от pH растворов.

Для $[Zn(OH)_3^-]$



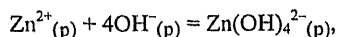
$$\beta_3 = \frac{[Zn(OH)_3^-]}{[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^3}, \quad [Zn(OH)_3^-] = \beta_3 \cdot [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^3$$

или

$$p[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = p\text{ПР}\{\text{Zn}(\text{OH})_2\} + p\beta_3 + p\text{ОН} = 16,3 - 14,4 + p\text{ОН} = 1,9 + p\text{ОН}.$$

Концентрация ионов $[\text{Zn}(\text{OH})_3^-]$ возрастает с увеличением pH растворов.

Для $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$



$$\beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4}, \quad [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = \beta_4 \cdot [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4$$

или

$$p[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = p\text{ПР}\{\text{Zn}(\text{OH})_2\} + p\beta_4 + 2p\text{ОН} = 16,3 - 15,4 + 2p\text{ОН} = 0,9 + 2p\text{ОН}.$$

Концентрация ионов $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$ возрастает с увеличением pH растворов.

Ответ. Растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} = 9,0$ согласно результатам расчета составляет $5,9 \cdot 10^{-6} \text{M}$. Полученные зависимости концентраций Zn^{2+} ; ZnOH^+ ; $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ в растворах от pH имеют различный характер.

Комментарий. Образование многоатомных ионов $\text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$ и $\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2-}$ исключено из рассмотрения. Образование ионов $\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2-}$ реально начинается при $\text{pH} > 12$.

3.8. Ионные равновесия с учетом активностей ионов

В литературе можно встретить уравнения для расчетов ионных равновесий, включающие в себя как концентрации, так и активности ионов. При одних условиях вполне можно ограничиться использованием для расчетов значений концентраций, но при других условиях переход к активностям ионов становится неизбежным. Рассмотрим более подробно проблему использования при проведении расчета активностей ионов и их химического потенциала.

Как уже отмечалось ранее (раздел 2.3), понятие активности введено в химическую термодинамику для корректировки отклонений свойств реальных систем от идеальных, а химического потенциала – в связи с необходимостью учитывать изменение числа молей веществ в ходе реакции. Химический потенциал i -го компонента в реальной системе – μ_i , выражается уравнением (2.69):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i,$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал; a_i – активность i -го компонента в смеси (растворе).

Химический потенциал можно рассматривать как парциальную молярную энергию Гиббса i -го компонента смеси, он отражает способность компонента к взаимодействию. В условиях равновесия

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i = 0, \tag{3.49}$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент.

Таким образом, в равновесной системе все ее части и, следовательно, все ее фазы изопотенциальны, т.е. характеризуются одинаковыми значениями химического потенциала.

Химический потенциал любого вещества можно измерять только относительно некоторого условного уровня, в качестве которого выбирают химический потенциал данного вещества в стандартном состоянии, т.е. стандартный химический потенциал μ° . Фактически измеряют разность $\mu - \mu^\circ$. Именно с этой разностью активность связана следующим образом:

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT}\right). \quad (3.50)$$

Кстати, экспоненциальный характер уравнения отражает более сильную зависимость a_i от T , чем μ_i от T .

Поскольку согласно соотношению (2.74) существует зависимость

$$a_{i,x} = \gamma_{i,x} \cdot x_i$$

где x_i – молярная доля i -го компонента в растворе (форма выражения концентрации); $\gamma_{i,x}$ – коэффициент активности, то уравнение (2.69) можно записать в форме

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_{i,x}. \quad (3.51)$$

Выражение $RT \ln x_i$ отражает энергию Гиббса процесса смешения компонентов, а $RT \ln \gamma_{i,x}$ – неидеальность смеси (раствора) за счет взаимодействия компонентов. Состояние i -го компонента в растворе, при котором $\gamma_{i,x} \rightarrow 1$, принимают в качестве его *состояния сравнения*. Если $\gamma_{i,x} = 1$ и $x_i = 1$, то такое состояние является *стандартным состоянием* и $\mu = \mu^\circ$. Стандартное состояние раствора может быть действительным или гипотетическим, причем второе состояние в практике встречается более часто.

Для выражения концентраций растворов используются не только молярные доли, но и другие концентрационные шкалы. Применительно к водным растворам более удобно использовать моляльность (M_m) и молярность (M). Моляльная шкала дает концентрации, которые независимы от T и P и обычно используются при точных физико-химических расчетах. Однако в обычной практике чаще используют молярную шкалу. Различие между моляльностью и молярностью мало для разбавленных растворов и сравнительно невелико для растворов средних концентраций. Так, 1,00 M водный раствор NaCl (25 °C, 1 атм) равен 1,02 M_m .

Активность является безразмерной величиной не только в том случае, когда концентрацию растворов выражают молярными долями x_i . Она остается безразмерной величиной и при использовании других концентрационных шкал. Это следует, например, из уравнения (2.75):

$$a_i = \left(\frac{m_i}{m^\circ}\right) \gamma_i, \quad (3.52)$$

где m_i – моляльная концентрация; m° – стандартное значение моляльности, обычно $m^\circ = 1$ моль/кг. Поэтому a_i используется как безразмерная величина.

Многие значения констант равновесия реакций, протекающих в водных растворах электролитов, измеряют по активностям, которые определяют в сравнении со стандартной одномолярной концентрацией, т.е. как их отношение. Поэтому как *активности, так и константы равновесия являются безразмерными*.

Для определения активностей компонентов в растворах смесей электролитов принято исходить из двух вариантов выбора состояний сравнения, и соответственно введены в практику две шкалы активности: шкала бесконечно разбавленных растворов и шкала растворов с постоянной ионной силой.

Шкала бесконечно разбавленных растворов. Основана она на представлении, что коэффициент активности i -го растворенного вещества γ_i стремится к 1, когда концентрации всех растворенных веществ стремятся к 0. Следовательно, выполняется условие

$$\gamma_i = a_i / c_i \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad (c_i + \sum c_j) \rightarrow 0, \quad (3.53)$$

где a_i и c_i – активность и концентрация i -го растворенного вещества соответственно; c_j – концентрации всех других растворенных веществ. Значения концентраций веществ принимают по шкалам молярности или моляльности.

В качестве стандартного состояния растворенного вещества принимают его состояние в гипотетическом одномолярном растворе, который обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. В стандартном состоянии $a_i = 1$ и $\gamma_i = 1$.

Для воды как растворителя в качестве стандартного состояния выбрали чистую фазу $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, и активность воды в бесконечно разбавленном растворе представили как молярную долю $x_{\text{H}_2\text{O}}$. Тогда

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^{\circ} + RT \cdot \ln x_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}$$

$$\text{В стандартном состоянии } x_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = 1.$$

Шкала растворов с постоянной ионной силой (см. раздел 2.3) применима к растворам, в которых кроме ионов, являющихся компонентами ионных равновесий, содержатся инертные электролиты. Последние определяют постоянство ионной силы раствора. Коэффициент активности i -го электролита (участника ионного равновесия) γ_i достигает 1, когда его концентрация приближается к нулю. Следовательно, выполняются условия'

$$\gamma_i = a_i / c_i \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad c_i \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad \sum c_j = \text{const}, \quad (3.54)$$

где c_j – концентрации инертных электролитов.

Если концентрация инертных электролитов выше концентрации i -го электролита не менее чем в 10 раз, то ионная сила раствора определяется практически только инертными электролитами. Коэффициент активности γ_i остается близким к 1, и в уравнениях ионных равновесий используют значения концентраций i -го электролита.

Состояние сравнения для растворителя принимают исходя из положения, что $a_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = \text{const}$. Эту величину можно определить экспериментально как отношение $a_{\text{H}_2\text{O}} = P'_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2\text{O}}$, где $P'_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление пара H_2O над раствором, а $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – то же над чистой водой.

Выбор стандартных состояний для растворенного вещества и растворителя осуществляют подобно тому, как описано для бесконечно разбавленных растворов.

В выражения констант равновесия входят *концентрации* или *активности индивидуальных ионов*. Переход от идеальных растворов к реальным приводит к необходимости использования коэффициентов активности индивидуальных ионов. Но коэффициенты активности индивидуальных ионов измерить невозможно. Экспериментально определяют произведение (или отношение) коэффициентов активности катионов и анионов электролита (см. раздел 2.3). Коэффициенты активности индивидуальных ионов «реконструируют» расчетным путем. В качестве основы для определения коэффициентов активности индивидуальных ионов приняли равенство $\gamma_{\pm(\text{KCl})} = \gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-}$:

$$\gamma_{\pm(\text{KCl})} = (\gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})^{1/2} = \gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (3.55)$$

Далее определили коэффициенты активности других ионов, образующих соли с ионами K^+ или Cl^- .

Н а п р и м е р:

$$\gamma_{\pm(\text{MCl})} = (\gamma_{\text{M}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})^{1/2} = (\gamma_{\text{M}^+} \cdot \gamma_{\pm(\text{KCl})})^{1/2}.$$

Отсюда

$$\gamma_{\text{M}^+} = \left(\frac{\gamma_{\pm(\text{MCl})}^2}{\gamma_{\pm(\text{KCl})}} \right). \quad (3.56)$$

Только в условиях приближения к состоянию бесконечно разбавленных растворов можно принять коэффициенты активности ионов близкими единице. Для более концентрированных растворов необходимо учитывать зависимость коэффициентов активности от ионной силы растворов.

При ионной силе растворов $< 0,5 \cdot 10^{-2}$ применим *предельный закон Дебая – Хюккеля*:

$$\log \gamma = -Az^2 \sqrt{I}, \quad (3.57)$$

где I – ионная сила, $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$; $A = 1,82 \cdot 10^6 (\epsilon \cdot T)^{-3/2}$ (ϵ – диэлектрическая константа), для воды при 25°C $A = 0,5$; $z^2 = z_+ \cdot z_-$ (заряды ионов без учета знаков).

Для более концентрированных растворов при $I < 10^{-1}$ используют *расширенное уравнение Дебая – Хюккеля*:

$$\log \gamma = -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (3.58)$$

где $B = 50,3 (\epsilon \cdot T)^{-1/2}$, для воды при 25°C $B = 0,33$; a – параметр, учитывающий размер иона.

Результаты вычислений значений для некоторых ионов с использованием расширенного уравнения Дебая – Хюккеля приведены в табл. 3.4.

Как и следовало ожидать из уравнения (3.58), уменьшение величины γ с возрастанием ионной силы растворов усиливается по мере роста заряда ионов.

Если в растворе присутствует несколько электролитов, то при $I < 10^{-1}$ M значения $\log \gamma$ для индивидуальных ионов вычисляют с помощью уравнения Гюнтельберга:

$$\log \gamma = -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (3.59)$$

Однако для еще более концентрированных растворов (при $I < 0,5$) для вычисления значений γ используют уравнение Дэвиса:

$$\log \gamma = -Az^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right). \quad (3.60)$$

Однако следует иметь в виду, что при $I > 0,1$ зависимости γ от I имеют сложный характер. Коэффициенты активности начинают возрастать и могут значительно превышать единицу. Из-за недостатка молекул растворителя ослабевают экранирующие гидратные оболочки ионов.

Т а б л и ц а 3.4. Значения коэффициентов активности для ионов при разной ионной силе растворов

Ионы	Параметр a	Значения коэффициентов активности при ионной силе			
		10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$K^+, NH_4^+, Cl^-, OH^-, NO_3^-$	3	0,99	0,96	0,90	0,76
Na^+, CH_3COO^-, HCO_3^-	4	0,99	0,96	0,90	0,77
SO_4^{2-}	4	0,96	0,84	0,66	0,36
$Sr^{2+}, Ba^{2+}, CO_3^{2-}$	5	0,96	0,87	0,67	0,39
$Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}$	6	0,96	0,87	0,68	0,40
Mg^{2+}	8	0,96	0,87	0,69	0,45
Al^{3+}, Fe^{3+}	9	0,90	0,74	0,44	0,18
H^+	9	0,99	0,97	0,91	0,83

Константы равновесия. Практика расчета ионных равновесий в реальных растворах с учетом принятых приближений приводит к необходимости использовать различные виды констант равновесия: термодинамические, концентрационные (кажущиеся) и смешанные.

Термодинамические константы K° выражаются через активности ионов-участников химического равновесия. Так, для реакции



термодинамическая константа определяется с помощью уравнения

$$K^\circ = \frac{a_E^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{c_E^p \cdot c_D^q}{c_A^m \cdot c_B^n} \cdot \frac{\gamma_E^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \quad (3.62)$$

или

$$K^{\circ} = \Pi_a \cdot \Pi_{\gamma}. \quad (3.63)$$

Для бесконечно разбавленных растворов отклонение от идеальности корректируется с помощью коэффициентов активности, которые определяют, используя уравнение Дебая – Хюккеля или его расширенную форму.

Термодинамическая константа не зависит от условий проведения химической реакции и является величиной постоянной при постоянных T и P .

Концентрационная константа K^c выражается через равновесные концентрации ионов – участников химического равновесия. Для рассматриваемой реакции выражение концентрационной константы равновесия записывается в форме

$$K^c = \frac{c_E^p \cdot c_D^q}{c_A^m \cdot c_B^n}. \quad (3.64)$$

Следовательно,

$$K^{\circ} = K^c \cdot \Pi_{\gamma}. \quad (3.65)$$

Концентрационная константа отличается от термодинамической коэффициентом, учитывающим неидеальность раствора. Ее применение оправдано в тех случаях, когда приходится оперировать непосредственно с концентрациями веществ. Однако постоянство концентрационной константы обеспечивается не только неизменностью T и P , но и ионной силы. Поэтому сравнивать между собой можно значения K^c , полученные для серии растворов с одинаковой ионной силой.

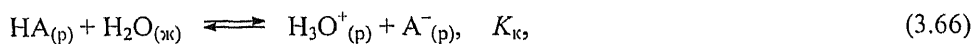
Если экспериментально найденные значения константы равновесия экстраполировать на «нулевую» ионную силу раствора, когда равновесные концентрации реагирующих веществ становятся практически тождественными активностям, то $K^c \cong K^{\circ}$. Кроме того, при низких концентрациях реагирующих веществ различие величин K^c и K° становится меньше экспериментальной ошибки определения констант равновесия и равенство $K^c = K^{\circ}$ можно принять, не прибегая к экстраполяции.

Компоненты-участники химического равновесия нередко присутствуют в растворах в виде нескольких форм, например простых и комплексных ионов. Константу равновесия приходится выражать через молярные доли, т.е. отношения равновесных концентраций тех или иных форм компонентов к суммарным равновесным концентрациям всех их форм. Выраженную таким образом константу равновесия можно рассматривать как особую ее разновидность – условную, или эффективную, константу.

Смешанные константы K' допускают возможность выражать содержание одних ионов через концентрации, а других – через активности. Например, из всех ионов-участников равновесия выражают в форме активности содержание в растворе только ионов H^+ или OH^- , поскольку с помощью рН-метров можно измерять именно активность ионов H^+ . Смешанную константу обычно используют в тех случаях, когда необходимо проанализировать зависимость равновесных концентраций веществ от рН растворов (при постоянной ионной силе).

Примеры применения констант равновесия. Начнем с рассмотрения *кислотно-основного равновесия*.

Кислотно-основную реакцию



где $K_{\text{к}}$ – константа кислотности, можно разбить на две ступени:



и



В термодинамике принято $K_2 = 1$. Тогда константа кислотности

$$K_{\text{к}} = K_1 \cdot K_2 = K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}. \quad (3.69)$$

Это же уравнение можно представить в форме

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} + \log \frac{a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}. \quad (3.70)$$

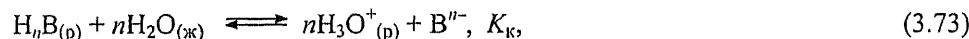
Поскольку константа равновесия выражена через активности, она является термодинамической, т.е. $K_{\text{к}} = K_{\text{к}}^{\circ}$. Следовательно,

$$\text{p}K_{\text{к}} = -\log K_{\text{к}} = \Delta G^{\circ} / 2,3RT, \quad (3.71)$$

и уравнение (3.70) можно записать в форме

$$\text{pH} = \Delta G^{\circ} / 2,3RT + \log \frac{a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}. \quad (3.72)$$

Для реакции



уравнение (3.72) имеет вид

$$\text{pH} = \Delta G^{\circ} / n \cdot 2,3RT + (1/n) \log \frac{a_{\text{B}^{n-}}}{a_{\text{H}_n\text{B}}}. \quad (3.74)$$

Значения $K_{\text{к}}$, экспериментально определенные для растворов, приближенных к бесконечно разбавленным, близки к значениям $K_{\text{к}}^{\circ}$. Если раствор не относится к категории бесконечно разбавленных, то в выражении константы равновесия необходимо использовать коэффициенты активности:

$$K_{\text{к}}^{\circ} = K^{\text{с}} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{B}^{n-}}}{\gamma_{\text{H}_n\text{B}}}. \quad (3.75)$$

При постоянной ионной силе раствора можно ограничиться значением K'_K , но это значение будет иметь частный характер.

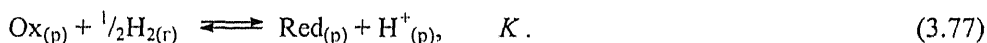
Если при измерении рН раствора определяется значение a_{H^+} , то используется смешанная константа кислотности K'_K , которая связана с K°_K соотношением:

$$K^\circ_K = K'_K \frac{\gamma_B}{\gamma_{HB}} \quad \text{или} \quad K'_K = K^\circ_K \frac{\gamma_{HB}}{\gamma_B}. \quad (3.76)$$

Зная значения K'_K , можно выполнять расчеты для всех ионов, определяя их концентрации, но для ионов H^+ – активности.

Рассматривая окислительно-восстановительные равновесия, будем опираться на аналогию между кислотно-основными и окислительно-восстановительными реакциями.

Окислительно-восстановительную реакцию представим в общем виде уравнением



Реакция подразделяется на две ступени:



В термодинамике принято $K_2 = 1$.

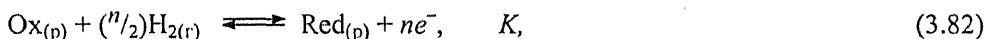
Отсюда

$$K_K = K_1 \cdot K_2 = K_1 = a_{Red} / a_{Ox}. \quad (3.80)$$

Тогда для 1 моль e^- с учетом зависимости $\log K = -\Delta G^\circ / 2,3RT$ можно составить уравнение

$$-\Delta G / 2,3RT = -\Delta G^\circ / 2,3RT + \log(a_{Ox} / a_{Red}). \quad (3.81)$$

Для окислительно-восстановительной реакции



где $Ox_{(p)} + ne^- \rightleftharpoons Red_{(p)}$, уравнение (3.81) принимает вид

$$-\Delta G / n \cdot 2,3RT = -\Delta G^\circ / n \cdot 2,3RT + (1/n) \log(a_{Ox} / a_{Red}). \quad (3.83)$$

Это же уравнение можно записать в более привычной форме:

$$E = E^\circ + (2,3RT/nF) \cdot \log(a_{Ox} / a_{Red}). \quad (3.84)$$

Еще одна форма уравнения для реакций при 298 K:

$$E = \frac{0,059 \cdot \log K}{n} + \frac{0,059}{n} \log(a_{Ox} / a_{Red}). \quad (3.85)$$

Это уравнение удобно для вычисления величины E , когда известно значение K ; например, K вычисляют исходя из величины ΔG° . Возможен и обратный расчет, когда значения E , a_{Ox} и a_{Red} определяют экспериментальным путем и с помощью уравнения (3.85) вычисляют величину K .

Соотношения между K° и K^c или K' для окислительно-восстановительных реакций имеют такой же характер, как и для кислотно-основных реакций (см. уравнения (3.75) и (3.76)). Дополнительно отметим, что использование ионоселективных электродов позволяет измерять активность не только ионов H^+ , но и различных катионов и анионов. Однако не следует переносить эксперимент по измерению ЭДС окислительно-восстановительных реакций в область бесконечно разбавленных растворов. Так, для металлического электрода потенциалопределяющая реакция



должна обеспечиваться быстрым электронным обменом и при этом условии химическое равновесие приобретает устойчивый характер, что обуславливает постоянство электродного потенциала

$$\varphi = \varphi^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}} + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \log a_{\text{M}^{n+}} \quad (3.87)$$

Но в очень разбавленных растворах, когда $a_{\text{Mn}^{n+}} \rightarrow 0$, процесс электронного обмена сильно замедляется и результаты измерения величины электродного потенциала становятся неопределенными. К тому же загрязнения поверхности электрода могут сформировать свой потенциал, и не исключено, что именно он будет измерен.

Пример 3.24. Водный раствор содержит 0,08 М NaCl и $2,0 \cdot 10^{-3}$ М HCl. Вычислим значение pH этого раствора.

Решение. Составим уравнение для вычисления pH раствора:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log c_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (3.88)$$

Для выполнения расчетов необходимо знать значение γ_{H^+} . Расчет осуществляется в два этапа:

1) вычисление ионной силы, 2) выбор уравнения и вычисление величины $\log \gamma_{\text{H}^+}$. Вычислим ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (0,08 \cdot 1^2 + 0,08 \cdot 1^2 + 0,002 \cdot 1^2 + 0,002 \cdot 1^2) = 0,082 \text{ М.}$$

Величину $\log \gamma_{\text{H}^+}$ определим с помощью уравнения (3.59):

$$\log \gamma_{\text{H}^+} = -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -0,5 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{0,082}}{1 + \sqrt{0,082}} = -0,11.$$

Вычислим значение pH.

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{H}^+} = 2,7 + 0,1 = 2,8.$$

Ответ: раствор, содержащий 0,08 М NaCl и $2,0 \cdot 10^{-3}$ М HCl, должен иметь pH = 2,8. В присутствии NaCl pH раствора возрастает на 0,1.

Пример 3.25. Вычислим восстановленный потенциал полуреакции



при $\text{pH} = 10,0$. По экспериментальным данным при заданном значении pH $[\text{SO}_4^{2-}] \cong [\text{HS}^-] \cong 10^{-4} \text{ M}$.

Решение. Для реакции, выраженной уравнением (13.86), вычислим величину ΔG° , зная значения ΔG_f° реагирующих веществ: $\Delta G_f^\circ \{\text{SO}_4^{2-}(\text{p})\} = -742,0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_f^\circ \{\text{H}^+(\text{p})\} = 0$, $\Delta G_f^\circ \{\text{HS}^-(\text{p})\} = 12,6 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta G_f^\circ \{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}\} = -237,2 \text{ кДж/моль}$. Для реакции $\Delta G^\circ = -194,2 \text{ кДж}$ (вычисления опускаются).

Значение φ вычислим с помощью уравнения (3.85), которое для рассматриваемой реакции принимает вид

$$\varphi = \frac{0,059 \log K}{n} + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^9}{a_{\text{HS}^-}}. \quad (3.90)$$

Преобразуем уравнение (3.90) и приведем его к форме, удобной для вычисления величины φ :

$$\varphi = \frac{0,059 \log K}{n} - 0,066 \text{pH} + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^9}{a_{\text{HS}^-}}. \quad (3.91)$$

Вычислим значение $\log K$:

$$\log K = -\frac{\Delta G^\circ}{2,3 \cdot RT} = \frac{194,2 \text{ кДж}}{2,3 \cdot 0,0083 \text{ кДж} / \text{K} \cdot 298 \text{ K}} = 34,1.$$

Подставим в уравнение (13.91) известные значения и вычислим величину φ . Учитывая достаточно низкие содержания ионов SO_4^{2-} и HS^- в растворе, примем равенство их концентраций и активностей.

$$\varphi = \frac{0,059 \text{В} \cdot 34,1}{8} - 0,066 \text{В} \cdot 10 + \frac{0,059}{8} \log \frac{10^{-4}}{10^{-4}} = 0,25 \text{В} - 0,66 \text{В} = -0,41 \text{В}. \quad (3.92)$$

Ответ: восстановительный потенциал полуреакции при заданных условиях $\varphi = -0,41 \text{ В}$.

Список рекомендуемой литературы

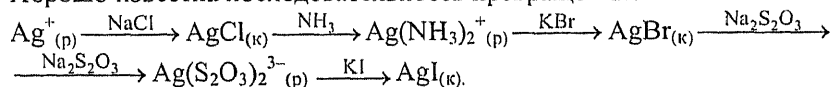
1. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984. 184 с.
2. Янсон Э.Ю., Путинь Я.К. Теоретические основы аналитической химии. М.: Высш. шк. 1986. 260 с.
3. Батлер Дж. Ионные равновесия (Математическое описание): Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. 448 с.

Вопросы к главе 3

- 3.1. Как можно охарактеризовать кислоту и основание с позиций проталитической теории Бренстеда и Лоури. Напишите уравнения реакций, которые подтверждали бы кислотные или основные свойства соединений: C_2H_5COOH (пропионовая кислота) и CH_3NH_2 (метиламин). Составьте для них пары сопряженных кислот и оснований, дайте оценку – слабые они или сильные.
- 3.2. Если смешать в эквивалентных количествах растворы C_2H_5COOH и $NaOH$, то можно ли утверждать, что раствор станет нейтральным или pH в нем будет отклоняться в какую-либо сторону от 7?
- 3.3. Напишите уравнения ионизации и выражения констант кислотности $K_{к1}$ и $K_{к2}$ для двухосновной фосфористой кислоты H_2HPO_3 .
- 3.4. Напишите уравнение реакции ионизации анилина $C_6H_5NH_2$ в водном растворе. Составьте для него выражение K_0 .
- 3.5. Какие свойства – кислоты или основания – будет проявлять гидрохлорид анилина $C_6H_5NH_3Cl$ при его растворении в воде? Ответ подтвердите уравнением реакции.
- 3.6. Даны основания: NH_3 (аммиак), N_2H_4 (гидразин), NH_2OH (гидроксиламин), NH_2CONH_2 (карбамид или мочеви́на). Расположите их в последовательности усиления основных свойств, используя справочные значения K_0 .
- 3.7. Каждая слабая кислота и каждое слабое основание могут характеризоваться как константой кислотности $K_к$, так и константой основности K_0 . На примере слабой кислоты HA выведите зависимость, подтверждающую справедливость соотношения $K_к \cdot K_0 = K_в$.
- 3.8. Как можно использовать значение константы $K_с = \frac{PR[M(OH)_n]}{K_в^n}$ для оценки основных свойств гидроксидов металлов?
- 3.9. Известно, что $AgCl$ и $PbCl_2$ представляют собой малорастворимые в воде соединения. Для понижения растворимости малорастворимых ионных соединений обычно используют эффект общего иона. Почему слишком большой избыток ионов Cl^- в растворе не применяют для более полного осаждения хлоридов серебра(I) и свинца(II)?

- 3.10. Какие вещества должны присутствовать в растворе, чтобы он проявлял буферные свойства и сохранял pH при добавках кислоты или щелочи на примерно постоянном уровне?
- 3.11. Буферный раствор был приготовлен путем растворения NaHCO_3 и Na_2CO_3 в воде. Напишите уравнения реакций, которые подтверждают, что в этом буферном растворе нейтрализуются добавки ионов H^+ и OH^- .
- 3.12. Допустим, что в растворах содержатся пары реагентов, смешанных в эквивалентных количествах: $\text{KNO}_3 - \text{HNO}_3$, $\text{NaNO}_2 - \text{HNO}_2$, $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$. Определите, какие из них являются буферными растворами, а какие нет.
- 3.13. Примените уравнение Гендерсона – Хассельбаха, чтобы ответить на вопрос: что произойдет с величиной pH буферного раствора состава: $0,01 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0,01 \text{ M CH}_3\text{COONa}$, если концентрации обоих реагентов увеличить на два порядка, т.е. довести до $1,00 \text{ M}$? Можно ли утверждать, что при этом увеличится буферная емкость раствора?
- 3.14. Каковы основные различия кривых титрования сильной кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием? Что означает термин «точка эквивалентности» для каждой из этих кривых?
- 3.15. Примените уравнение Гендерсона – Хассельбаха для доказательства того, что на кривой титрования слабой кислоты сильным основанием существует точка, для которой справедливо равенство $\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}}$. К какому соотношению щелочи и кислоты должна относиться эта точка?
- 3.16. Фосфорная кислота – трехосновная, ее диссоциация включает в себя три ступени и титрование также должно происходить в три стадии. Однако на кривой титрования фосфорной кислоты (см. рис. 3.1,б) проявляются только две волны. В чем причина отсутствия третьей волны на кривой титрования фосфорной кислоты?
- 3.17. Ионы ClO^- (гипохлорит-ион) и NH_3OH^+ (гидроксиламин-ион) в водном растворе подвергаются гидролизу. Составьте для иона ClO^- выражение константы кислотности $K_{\text{к}}$, а для иона NH_3OH^+ – константы основности $K_{\text{о}}$. Для каждого из этих ионов приведите выражение константы гидролиза $K_{\text{г}}$ и покажите связь $K_{\text{г}}$ с $K_{\text{к}}$ или $K_{\text{о}}$.
- 3.18. Напишите уравнение реакции гидролиза иона HPO_4^{2-} (по одной ступени) и соответствующее этой реакции выражение константы гидролиза. Значения каких констант необходимо выбрать из справочной литературы, чтобы вычислить величину указанной константы гидролиза?
- 3.19. Напишите уравнения реакций гидролиза иона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ по ступеням и выражение константы гидролиза этого же иона по первой ступени $K_{\text{г1}}$. Значения каких констант необходимо выбрать из справочной литературы, чтобы вычислить величину $K_{\text{г1}}$?

3.20. Хорошо известна последовательность превращений:



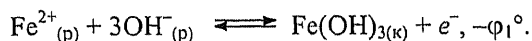
Выделение в осадок малорастворимых соединений чередуется с образованием растворимых комплексов. Как можно объяснить последовательность таких превращений, руководствуясь значениями $\text{PP}(\text{AgX})$ и $\beta_2(\text{AgL}_2)$? Напишите выражение концентрационной константы равновесия K_c для реакции $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(p)} + \text{Br}^-_{(p)} \rightarrow \text{AgBr}_{(к)} + 2\text{NH}_3_{(p)}$. Выразите K_c через величины $\text{PP}(\text{AgBr})$ и $\beta_2\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\}$.

3.21. Осадок $\text{AgI}_{(к)}$ растворяется в присутствии избытка $\text{KI}_{(p)}$ с образованием комплексных ионов, основные из которых AgI_2^- , AgI_3^{2-} и AgI_4^{3-} . Используя уравнение (3.19):

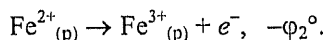
$$x_i = \frac{\beta_i [\text{L}]^i}{\sum_{i=0}^{\infty} \beta_i [\text{L}]^i},$$

составьте выражение для вычисления молярной доли иона AgI_3^{2-} в растворе ($x_{\text{AgI}_3^{2-}}$).

3.22. Ионы $\text{Fe}^{2+}_{(p)}$ при подщелачивании раствора легко окисляются кислородом воздуха с образованием осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Происходит реакция



Как можно вычислить величину φ_1° , если известна величина ΔG° для этой реакции? Величину ΔG° вычисляют по обычной методике. Хорошо известна также реакция:



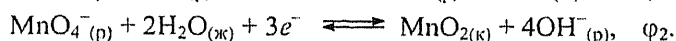
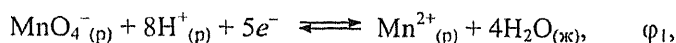
Допустим, что эти реакции протекают в разных ячейках гальванического элемента. Как вычислить для него величину E° и как использовать значение E° для вычисления величины $\text{PP}\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$?

3.23. Величину φ для окислительно-восстановительной реакции при нестандартных концентрациях ионов металла в растворе вычисляют с помощью уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

Значения концентраций каких ионов металла нужно подставить в выражение $\log ([\text{Ox}] / [\text{Red}])$, если металл присутствует в растворе в виде нескольких форм ионов, включая комплексные ионы?

3.24. Даны две окислительно-восстановительные реакции:



Используя уравнение (3.21), составьте зависимость φ_1 от pH для первой реакции. Выведите аналогичную зависимость φ_2 от pH для второй реакции.

3.25. Если растворимость $\text{Cu}(\text{OH})_2$ обозначить через S , моль/л, то как можно записать выражение $\text{PP}\{\text{Cu}(\text{OH})_2\}$, выразив через растворимость концентрации ионов Cu^{2+} и OH^- ?

3.26. Среди перечисленных соединений выделите те, растворимость которых зависит от pH раствора: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, FeO , BaSO_4 , AgF , $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$, PbCl_2 , $\text{Fe}(\text{CN})_2$. При выборе соединений учитывайте возможность участия ионов соли в реакциях гидролиза.

3.27. При качественном анализе подбирают условия, позволяющие разделить ионы металлов. Так, ионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} осаждаются в виде сульфидов под действием Na_2S , но в присутствии H_2SO_4 происходит осаждение CuS и HgS , а ионы Mn^{2+} и Ni^{2+} остаются в растворе. Объясните это различие в поведении ионов металлов в разных средах. Какие вычисления необходимо выполнить, чтобы количественно подтвердить условия, обеспечивающие разделение ионов металлов?

3.28. В соответствии с уравнением (3.48)

$$S_{\text{M}(\text{OH})_m} = \text{PP}\{\text{M}(\text{OH})_n\} \cdot \sum_{i=0}^{i=m} \beta_i [\text{OH}]^{i-m}$$

составьте аналогичную зависимость для $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Основные его формы в растворе: Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^\circ$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.

3.29. Химический потенциал i -го компонента в реальном растворе выражается уравнением (3.51):

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_{i,x}.$$

Расшифруйте физический смысл каждого члена этого уравнения.

3.30. Известны два приближенных подхода к рассмотрению реальных растворов: шкала бесконечно разбавленных растворов и шкала растворов с постоянной ионной силой. Какое сходство и различие между ними в выборе стандартных состояний и почему вообще нельзя обойтись без стандартных состояний?

3.31. Несмотря на то, что коэффициенты активности индивидуальных ионов не удается определять экспериментальным путем, эти величины широко используются для расчетов при переходе от активностей к концентрациям. Каким путем удастся получить значения коэффициентов активности индивидуальных ионов? Как выражается зависимость коэффициентов активности ионов от ионной силы растворов?

- 3.32. Чем определяется необходимость использовать различные виды констант равновесия: термодинамические, концентрационные (кажущиеся) и смешанные? Для кислотно-основной реакции (в общем виде)



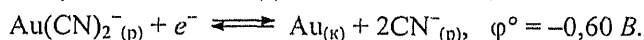
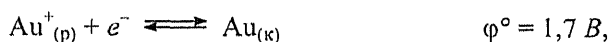
составьте выражения констант равновесия K_o^o , K_o^c , K_o' и покажите взаимосвязь между ними.

Задачи для самостоятельного решения к главе 3

- 3.33. Даны кислоты: H_2SO_3 , HSO_3^- , HNO_2 , HSO_4^- , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, H_2S , HS^- и основания: HSO_3^- , HSO_4^- , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, HS^- , S^{2-} , NO_2^- . Расположите соединения каждой из этих групп в последовательности нарастания их кислотных или основных свойств.
- 3.34. Вычислите pH следующих растворов: а) 0,10 М NH_3 , б) 0,10 М CH_3COOH , в) 0,10 М CH_3COONa , г) 0,10 М HNO_2 .
- 3.35. Какой объем раствора 0,10 М $NaOH$ необходимо добавить к 100 мл раствора 0,20 М NH_4Cl , чтобы приготовить буферный раствор с $pH = 8,5$? При выполнении расчетов обратите внимание на то, что в растворе образуется такое же количество молей NH_3 , сколько добавлено молей OH^- .
- 3.36. Приготовлены два буферных раствора, имеющие следующие составы: а) 1,000 М CH_3COOH + 1,000 М CH_3COONa , б) 0,010 М CH_3COOH + 0,010 М CH_3COONa . Оба раствора имеют $pH = 4,74$. К каждому раствору добавлена порция HCl из расчета получения 0,005 М раствора. Определите, как изменится pH каждого буферного раствора, и сделайте вывод относительно его буферной емкости.
- 3.37. 50 мл раствора 0,15 М $C_2H_5NH_2$ (этиламина) оттитровано раствором 0,10 М HCl . Определите pH раствора в точке эквивалентности.
- 3.38. В каждом из двух сосудов находится по 100 мл раствора 0,20 М Na_2HPO_4 . Первый раствор оттитрован 0,20 М $NaOH$, второй – 0,20 М HCl . Вычислите значение pH в точке эквивалентности для каждого раствора. В обоих случаях титрование ограничило одной ступенью.
- 3.39. Вычислите константы гидролиза ионов CN^- и NH_4^+ и pH раствора 0,05 М NH_4CN .
- 3.40. Если к раствору соли алюминия, например $AlCl_3$, добавить раствор Na_2CO_3 , то в осадок выпадают продукты гидролиза алюминия, в основном $Al(OH)_3$. Это свидетельствует о кислотных свойствах ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$ и основных свойствах ионов CO_3^{2-} . Рассмотрите гидролиз ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$ и CO_3^{2-} (достаточно по первой ступени), определите pH 0,15 М растворов этих ионов (до смешения в пропорции 1:1 их концентрации составляли 0,30 М) и, сопоставляя значения pH, подтвердите возможность гидролиза ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$ в присутствии ионов CO_3^{2-} . $K_{г\{Al(H_2O)_6^{3+}\}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$.

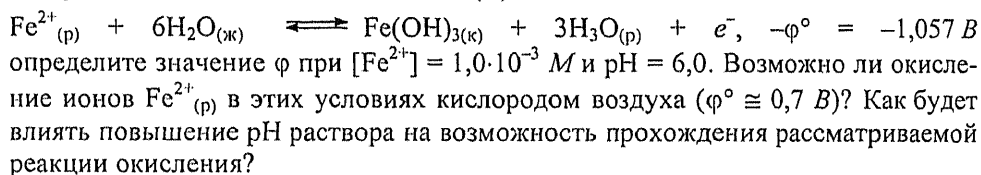
- 3.41. В растворе в присутствии $\text{NH}_3(\text{p})$ могут находиться в равновесии ионы Cu^{2+} , CuNH_3^{2+} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Определите, какая должна быть концентрация $\text{NH}_3(\text{p})$, при которой выполняется соотношение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 0,1[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$. Какое соотношение между этими же ионами устанавливается при $\text{NH}_3(\text{p}) = 0,1 \text{ M}$? При какой концентрации $\text{NH}_3(\text{p})$ содержание ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ составит не менее 95 % от общего содержания ионов меди в растворе? В последнем случае содержанием других форм ионов меди, кроме $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$, можно пренебречь.
- 3.42. В водном растворе ZnCl_2 могут присутствовать следующие ионные и молекулярные формы цинка: Zn^{2+} , ZnCl^+ , ZnCl_2 , ZnCl_3^- . Вычислите долю каждого из этих форм в растворах: а) $0,1 \text{ M ZnCl}_2$, б) $1,0 \text{ M ZnCl}_2$. Значения констант образования комплексов: $K_1 = 2,5$, $K_2 = 0,64$ и $K_3 = 2,0$. Сделайте вывод о том, влияет ли концентрация раствора на долю ионов ZnCl_3^- в растворе.

3.43. Известны значения φ для полуреакций:



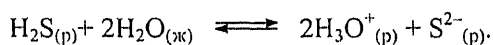
Вычислите значения константы образования β_2 и энергии Гиббса комплекса $\text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{p})$.

3.44. Для реакции окисления ионов железа (II)



3.45. Вычислите растворимость S оксалата кальция CaC_2O_4 в следующих средах: а) в воде, б) в $0,01 \text{ M HCl}$. Объясните причину повышения растворимости CaC_2O_4 в кислой среде.

3.46. Известно, что в кислой среде $\text{H}_2\text{S}(\text{p})$ осаждает NiS , но не осаждает ZnS . Вычислите предельные значения $[\text{H}^+]$, выше которых не происходит осаждение каждого из указанных сульфидов при условиях: $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$ и $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ M}$. Для $\text{H}_2\text{S}(\text{p})$ можно оперировать с равновесием:

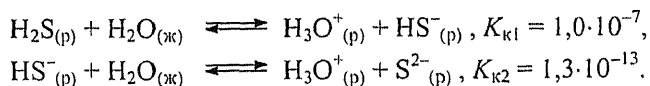


3.47. Выполните необходимые расчеты, чтобы определить, возможно или нет осаждение MnS из раствора под действием $\text{H}_2\text{S}(\text{p})$, если раствор насыщают $\text{H}_2\text{S}(\text{r})$ при $P_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ атм}$. $K_1(\text{H}_2\text{S}) = 1,05 \cdot 10^{-1} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{атм})$.

3.48. Растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ связана с образованием преимущественно ионов $\text{Al}^{3+}(\text{p})$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{p})$. Следовательно, можно записать: $S\{\text{Al}(\text{OH})_3\} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$.

Выразите величины $[Al^{3+}]$ и $[Al(OH)_4^-]$ через известные константы и получите их зависимости от pH растворов. Вычислите значения $S\{Al(OH)_3\}$ при pH 5,0 и 12,0. Сделайте вывод о том, каков вклад ионов $Al^{3+}_{(p)}$ и $Al(OH)_4^-_{(p)}$ в растворимость $Al(OH)_3$ при разных pH растворов.

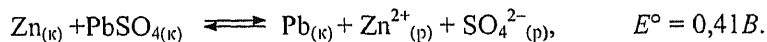
3.49. Процесс ионизации H_2S включает в себя две ступени:



Вычислите концентрационные константы кислотности $H_2S_{(p)}$ при $I = 0,1$. При вычислении коэффициентов активности можно использовать уравнение Девиса. Для нейтральных форм примите $\gamma \rightarrow 1$.

3.50. Раствор содержит 0,010 M H_2SO_3 и 0,100 M KCl. а) Вычислите концентрацию в растворе ионов HSO_3^- , образовавшихся при диссоциации H_2SO_3 по первой ступени, полагая раствор идеальным; б) вычислите те же характеристики с учетом коэффициентов активности ионов, соответствующих заданной ионной силе раствора. Сопоставьте результаты вычислений по обоим вариантам.

3.51. В гальваническом элементе протекает окислительно-восстановительная реакция



Заданы условия: $[ZnSO_4] = 0,002 M$, $T = 298 K$.

а) Напишите уравнения полуреакций; б) представьте уравнение Нернста в форме, учитывающей коэффициенты активности ионов, в) вычислите величину E с учетом неидеальности раствора.

Кинетика химических реакций

4.1. Скорость и механизм химических реакций

Химическая термодинамика как наука ограничивается описанием преимущественно химического равновесия. Результаты термодинамических расчетов указывают направление химической реакции, которое приводит ее к состоянию химического равновесия, позволяют определить выход реакции и состав равновесной реакционной смеси (в зависимости от состава исходной смеси, температуры и давления). Поскольку химическая термодинамика учитывает только параметры начального и конечного состояния системы, то при термодинамическом анализе химических реакций игнорируются промежуточные стадии процесса, которые реализуются в ходе превращения реагентов в продукты реакции. Но именно они определяют не только скорость, но и путь (возможно несколько путей) прохождения реакции. Таким образом, химическая термодинамика указывает лишь на возможность химического превращения, но не дает ответа на вопросы об их скорости и механизме.

Жизненный опыт убеждает, что некоторые термодинамически нестабильные вещества могут существовать в течение неопределенно долгого промежутка времени. Более того, в результате синтеза из одних и тех же исходных веществ могут одновременно образовываться разные продукты, в том числе термодинамически не самые стабильные. Так, из «синтез-газа», включающего в основном CO и H₂, в ходе каталитических процессов получается смесь углеводородов, состав которых характеризуется общей формулой C_nH_{2n+2}, а также в той или иной мере – олефины, метанол и другие органические вещества. Конечные результаты во многом зависят от условий синтеза. Выбор факторов, определяющих высокую скорость химических реакций, и условий, способствующих образованию нужных продуктов (из числа термодинамически возможных), осуществляют с помощью химической кинетики.

Химическая кинетика – учение о скоростях и механизме химических реакций.

Изложение представлений о скорости реакции и первичные сведения о факторах, влияющих на ее величину, приведены в любом учебнике химии.

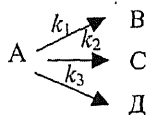
Данная глава посвящена более детальному обсуждению химической кинетики, составляющей наряду с химической термодинамикой теоретическую основу науки о химических превращениях.

Скорость реакции. Изменение количества вещества, участвующего в реакции, в единицу времени в единице объема характеризует скорость реакции:

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}, \quad (4.1)$$

где n – число молей реагента или продукта реакции. Положительный знак в уравнении соответствует увеличению количества продукта реакции, а отрицательный – уменьшению количества реагента. При этом скорость реакции всегда остается положительной величиной. Поскольку количества всех веществ, участвующих в реакции, взаимосвязаны, то нет необходимости указывать скорости образования или расходования каждого из них. Величины скоростей реакций, определенные по разным веществам, пропорциональны их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Определение скорости реакции осложняется в тех случаях, когда протекают параллельные или последовательные реакции. Реакции называются *параллельными*, если в них в качестве исходного принимает участие одно и то же вещество. Например, параллельную реакцию в общем виде можно показать так:



Продукты параллельных реакций разные, и скорость реакции по каждой из ветвей можно задать через изменение концентрации соответствующего продукта. Для вычисления константы общей реакции составляют и решают систему дифференциальных уравнений, характеризующих скорости образования отдельных продуктов.

Последовательными называются такие реакции, для которых продукт одной из них является исходным веществом для другой. Представим уравнение последовательной реакции в общем виде



Для каждой стадии реакции можно составить уравнение скорости. Анализируя цепочку последовательных реакций, обычно различают исходные и конечные вещества и промежуточные продукты, каждый из которых оказывается продуктом предыдущей реакции и одновременно исходным веществом для последующей реакции. В начальный момент времени, когда концентрации промежуточных продуктов малы, низкими остаются скорости промежуточных реакций и накопления конечного продукта (продукта последней из реакций). Этот период называют *индукционным*. В последующие периоды скорость накопления конечного продукта возрастает, проходит через максимум и затем замедляется. Анализ скоростей последовательных реакций нередко упрощается, если скорости отдельных стадий существенно различаются между собой.

Возвратимся к обсуждению общих положений о скорости реакций. Если реакция протекает в пределах одной фазы, газообразной, жидкой или твердой, то она является *гомогенной*. Соответствующая фаза для гомогенной реакции считается ее *реакционным пространством*. Реакция, протекающая на границе раздела двух фаз, является *гетерогенной*. Реакционное пространство для нее составляет поверхность раздела фаз.

При постоянстве объема реакционного пространства (закрытые системы) скорость гомогенной реакции можно задавать через концентрации веществ:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}, \quad (4.2)$$

где c – молярная концентрация вещества. Единица скорости гомогенной реакции – моль/(м³·с).

Скорость гетерогенной реакции зависит не от объема фазы, а от площади раздела фаз. Уравнение (4.1) для гетерогенной реакции преобразуется к виду

$$v = \pm \frac{1}{S} \frac{dc}{dt}, \quad (4.3)$$

где S – площадь раздела фаз. Единица скорости гетерогенной реакции – моль/(м²·с).

В открытых системах изменение количества вещества в реакционном пространстве может происходить не только в результате протекания реакции, но и за счет обмена веществом между системой и окружающим пространством. В практических условиях реагенты могут непрерывно подаваться в реактор, а продукты также непрерывно выводиться из реактора. Процессы в реакторах обычно выводят на стационарный режим, при котором скорость подачи реагентов становится равной сумме скоростей их расходования на реакцию и вывода из реактора. В таких условиях $dc/dt = 0$ (реактор идеального смешения) и скорость превращения будет определяться скоростью подачи реагентов в реактор.

Пример 4.1. Для химической реакции $\nu_1 A + \nu_2 B \rightarrow \nu_3 C + \nu_4 D$ скорости расхождения реагентов и накопления продуктов относятся друг к другу согласно следующему соотношению:

$$-\frac{1}{\nu_1} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_3} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{\nu_4} \frac{dc_D}{dt}. \quad (4.4)$$

Применим это соотношение и выведем отношение скоростей, выраженных через разные вещества, для следующей реакции: $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$.

Решение. Согласно уравнению (4.4)

$$-\frac{1}{2} \frac{dc_{N_2O_5}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dc_{NO_2}}{dt} + \frac{dc_{O_2}}{dt},$$

или, в более удобной форме,

$$-2 \frac{dc_{N_2O_5}}{dt} = \frac{dc_{NO_2}}{dt} + 4 \frac{dc_{O_2}}{dt}.$$

Комментарий. Подтверждается вывод о том, что значения скорости реакции, определенные по разным веществам, пропорциональны их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Факторы, влияющие на скорость химических реакций, весьма многообразны. Важнейшей является зависимость скорости реакций от концентраций реагирующих веществ или их парциальных давлений (для газовых реакций). Согласно этой зависимости скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (A и B):

$$v = k[A]^n[B]^m,$$

где n и m – коэффициенты, характеризующие порядок реакции по соответствующим веществам. Их значения определяются механизмом реакции. Суммирование порядков реакций по всем отдельным реагентам приводит к общему порядку химической реакции. Встречаются реакции не только первого, второго и третьего порядков, но и нулевого порядка. Нулевой порядок возможен, например, в гетерогенных реакциях. Более подробное обсуждение проблемы порядка реакций проведем несколько позднее.

Другим важным фактором, влияющим на скорость химических реакций, является температура. Влияние температуры на величину константы равновесия хорошо известно. Еще больший эффект температуры проявляется в отношении скорости химических реакций. Раскрытию природы этого эффекта посвящена значительная часть данного раздела.

Существенного ускорения (иногда замедления) химических реакций можно достигнуть с помощью катализаторов. Как известно катализаторы не влияют на состав равновесной реакционной смеси, но ускоряют реакции, что сокращает время, необходимое для достижения химического равновесия. Реакции, протекающие в присутствии катализаторов, называются *каталитическими*.

Увеличение скорости химических реакций может быть достигнуто за счет воздействия видимого света или ультрафиолетового излучения (*фотохимические реакции*), а также любых видов радиоактивного излучения (*радиационно-химические реакции*). Реакции могут протекать в условиях газового разряда (*плазмохимические реакции*). Химические превращения инициируются или ускоряются механическим воздействием на твердые вещества (при их измельчении, действии ударных волн или высоких давлений), облучением диспергированных веществ ультразвуком (*механохимические реакции*).

Влияние различных факторов на скорость химических реакций становится понятным только на основе представлений об их механизме.

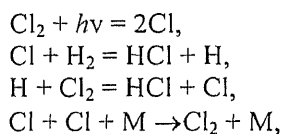
Механизм химических реакций. Реакцию можно представить как совокупность *элементарных стадий*. Немногие реакции протекают в одну стадию. Примером одностадийной реакции предположительно может быть газофазное взаимодействие $\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{3(г)} \rightarrow \text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)}$.

Реакции, которые протекают в одну стадию, называют *простыми*. Их механизм может включать в себя несколько физических процессов, связанных с передачей энергии. Такие процессы обеспечивают активацию и дезактивацию реагирующих частиц.

Большинство химических превращений представляет собой *сложные реакции*. Механизм каждой сложной реакции охватывает несколько элементарных стадий. Реагенты не переходят непосредственно в продукты, и реакция протекает через образование и превращение промежуточных веществ, которыми могут быть как молекулы, так и свободные атомы, радикалы, ионы, электроны и различные виды возбужденных частиц.

В качестве примера сложной реакции приведем протекающее на свету взаимодействие $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{HCl}_{(г)}$.

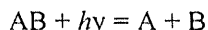
Механизм этой реакции включает в себя следующие последовательные элементарные стадии:



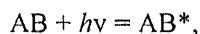
где h – постоянная Планка, ν – частота световой волны; M – некоторая частица, которая обменивается энергией с частицей реагирующего вещества.

Каждую из приведенных стадий можно принимать в качестве самостоятельной химической реакции со своими исходными веществами и продуктами.

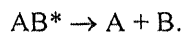
Детальное изучение элементарных реакций нередко позволяет выявить их сложность. И они могут представлять собой совокупность нескольких элементарных процессов. Например, фотохимическая реакция диссоциации молекул АВ



может включать в себя элементарные процессы образования возбужденного промежуточного продукта АВ*:



и его последующего распада



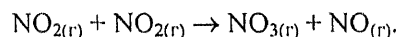
Элементарные реакции классифицируются по их молекулярности. *Молекулярность* – это число молекул (или частиц других веществ), которые участвуют в элементарном химическом акте. Таким образом, при *мономолекулярной реакции* участвует одна частица реагента в элементарном химическом акте, при *бимолекулярной* – две, а *тримолекулярной* – три. Более высокая молекулярность реакций практически не встречается, так как исключительно низка вероятность одновременной встречи четырех частиц.

Примером мономолекулярной реакции может служить самопроизвольный распад возбужденных молекул озона: $O_3^*_{(r)} \rightarrow O_{2(r)} + O_{(r)}$.

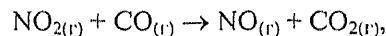
Скорость соответствующей элементарной стадии выражается следующим уравнением (при $V = \text{const}$):

$$\nu = -dc_{O_3^*}/dt = kc_{O_3^*}.$$

Бимолекулярной является реакция



Она составляет элементарную стадию более сложной реакции:

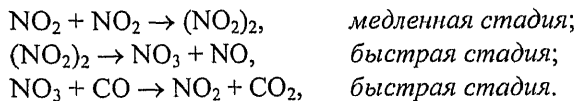


которая также считается бимолекулярной, и ее скорость выражается уравнением

$$\nu = k \cdot c^2_{NO_2},$$

которое не соответствует стехиометрическому уравнению реакции. Проанализируем механизм указанной реакции с той целью, чтобы доказать зависимость скорости реакции только от концентрации $NO_{2(r)}$ и бимолекулярность этой реакции.

Механизм реакции включает в себя следующие элементарные стадии:



Проявляется наиболее простая для анализа ситуация: *первая из перечисленных стадий протекает гораздо медленнее, чем все остальные*. Именно она контролирует скорость реакции в целом, и называют ее *скоростьюопределяющей (лимитирующей) стадией реакции*.

Для скоростьопределяющей стадии обсуждаемой реакции справедливо уравнение

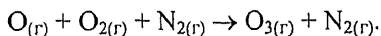
$$v = k \cdot c^2_{\text{NO}_2},$$

которое становится уравнением скорости общей реакции. Таким образом, бимолекулярность скоростьопределяющей стадии обуславливает в целом молекулярность взаимодействия $\text{NO}_{2(g)}$ и $\text{CO}_{(g)}$.

К анализу сложных реакций при иных соотношениях скоростей их элементарных стадий возвратимся несколько позднее.

В тримолекулярных реакциях в элементарном химическом акте обычно участвуют две молекулы реагирующих веществ и некоторая третья частица, роль которой сводится к тому, чтобы принять на себя избыточную энергию, появляющуюся в результате образования химических связей в молекуле продукта реакции. Если избыточную энергию не отвести от молекулы продукта реакции, то последняя распадется. Для ее стабилизации необходимо соударение трех частиц (молекул) одновременно. Только в этом случае реализуется элементарный химический акт, необходимый для прохождения реакции.

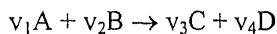
Примером тримолекулярной реакции является реакция образования озона:



Образующаяся молекула O_3 приобретает энергию, достаточную для ее обратного разложения. Молекула N_2 способна принять на себя избыточную энергию и стабилизировать молекулу O_3 . Скорость такой реакции

$$v = k \cdot c_{\text{O}} \cdot c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{N}_2}.$$

Для элементарных стадий молекулярность и порядок реакции – эквивалентные понятия. Следует иметь в виду, что *порядок химической реакции* нельзя предсказать, исходя из ее стехиометрии. Но для элементарных стадий полностью справедливо выражение закона действующих масс. Например, для элементарной стадии



выражение закона скорости можно представить в виде

$$v = k \cdot c_{\text{A}}^{v_1} c_{\text{B}}^{v_2},$$

где v_1 и v_2 – стехиометрические коэффициенты в уравнении элементарной реакции и $(v_1 + v_2)$ – молекулярность этой реакции.

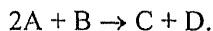
Если $v_1 + v_2 = 2$, то реакция является бимолекулярной и имеет общий порядок, равный двум. Закон действующих масс для реакции при $v_1 = v_2 = 1$ принимает вид

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B.$$

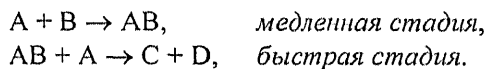
Аналогичным образом можно показать, что для мономолекулярных реакций справедливо уравнение скорости первого порядка, а для тримолекулярных реакций – уравнение скорости третьего порядка. Однако в общем случае нельзя делать обратный вывод и утверждать, что все реакции, скорость которых выражается уравнением второго порядка, являются бимолекулярными. То же следует иметь в виду при анализе реакций, скорость которых описывается уравнениями первого или третьего порядков. Достаточно вспомнить, что реакция взаимодействия $\text{NO}_{2(g)}$ и $\text{CO}_{2(g)}$ включает в себя элементарные стадии, имеющие и моно-, и бимолекулярный характер. Порядок общей реакции может принимать не только целочисленные, но и дробные значения. Уравнение скорости реакции можно вывести только на основе представлений о ее механизме.

Существует *взаимосвязь между механизмом и уравнением скорости реакции*. Знание механизма помогает вывести уравнение скорости реакции. При этом имеет значение соотношение скоростей последовательно протекающих стадий реакции. Проанализируем скорость двухстадийной последовательной реакции, *первая стадия которой медленная, а вторая – быстрая*.

Н а п р и м е р, запишем реакцию в общем виде:



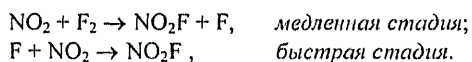
Ее механизм включает в себя две стадии



Продукты реакции не могут образовываться с большей скоростью, чем скорость первой стадии. Следовательно, она является скоростьюопределяющей стадией. Отсюда уравнение скорости реакции можно представить в следующем виде:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = \frac{dc_D}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B.$$

Пример 4.2. Для реакции $2\text{NO}_{2(g)} + \text{F}_{2(g)} \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}_{(g)}$ механизм может быть представлен двумя элементарными стадиями:



Определим порядок n уравнения скорости общей реакции.

Решение. Самая медленная стадия реакции:

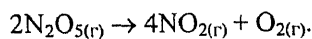


является скоростьюопределяющей. Согласно уравнению реакция бимолекулярна. Соответственно уравнение скорости общей реакции должно иметь второй порядок. Отсюда

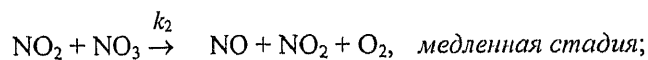
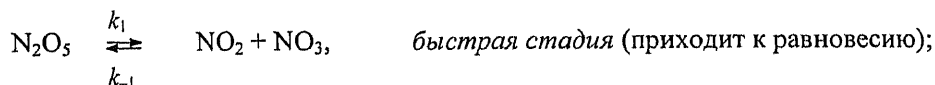
$$v = k_1 \cdot c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{F}_2},$$

где k_1 – константа скорости, численно равная величине константы скорости первой (скоростьюопределяющей) стадии.

Проведем анализ скорости сложной реакции, отличающейся тем, что ее *первая стадия является быстрой*. В качестве примера можно привести реакцию разложения пентаоксида азота



Механизм реакции включает в себя следующие элементарные стадии:



где k_1, k_2, k_3 – константы скоростей прямых реакций для первой, второй и третьей стадий соответственно; k_{-1} – константа скорости обратной реакции для первой стадии.

Если исходить из того, что вторая стадия является наиболее медленной, то уравнение скорости реакции можно записать в виде

$$v = k_2 \cdot c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{NO}_3}.$$

Однако такое выражение не удобно для практического использования, т.к. включает в себя концентрацию промежуточного продукта, которая трудно поддается контролю. Но ее можно выразить через концентрации реагента N_2O_5 и продукта реакции NO_2 . С этой целью составим следующие уравнения:

$$v_1 = k_1 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5}, \quad (\text{прямая реакция для первой стадии});$$

$$v_{-1} = k_{-1} \cdot c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{NO}_3}, \quad (\text{обратная реакция для первой стадии}).$$

Первая стадия реакции является быстрой и вскоре приходит к равновесию, которое характеризуется равенством скоростей, что позволяет записать

$$k_1 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5} = k_{-1} \cdot c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{NO}_3}.$$

Отсюда

$$c_{\text{NO}_3} = \frac{k_1 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_{-1} \cdot c_{\text{NO}_2}}.$$

Подставим это выражение в уравнение скорости реакции для второй стадии и получим

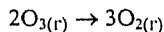
$$v = k_2 \cdot c_{\text{NO}_2} \cdot \frac{k_1 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_{-1} \cdot c_{\text{NO}_2}} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_{\text{N}_2\text{O}_5},$$

или

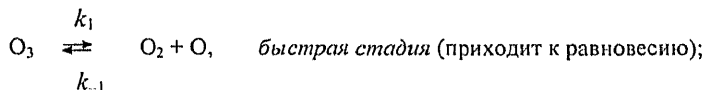
$$v = k \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5},$$

где $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 \cdot K_1$; K_1 – константа равновесия первой элементарной стадии.

Пример 4.3. Реакция разложения озона



имеет следующий механизм:



Выведем уравнение скорости реакции разложения озона.

Решение. Составим уравнение скорости реакции в соответствии с наиболее медленной стадией.

$$v = k_2 \cdot c_{\text{O}} \cdot c_{\text{O}_3}.$$

Выразим концентрацию промежуточного продукта c_{O} , используя уравнение равновесия первой стадии, в которое входит искомая величина.

$$k_1 \cdot c_{\text{O}_3} = k_{-1} \cdot c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{O}}.$$

Отсюда

$$c_{\text{O}} = \frac{k_1 c_{\text{O}_3}}{k_{-1} c_{\text{O}_2}}.$$

Подставим это выражение в уравнение скорости реакции:

$$v = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot c^2_{\text{O}_3}}{k_{-1} c_{\text{O}_2}}.$$

Обозначим $k = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1}}$, что приводит уравнение к виду $v = k \frac{c^2_{\text{O}_3}}{c_{\text{O}_2}}$.

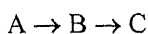
Полученное уравнение выражает скорость общей реакции.

Комментарий. Наиболее сложной для вычисления является величина k , т.к. необходимы значения констант скоростей элементарных стадий.

Проанализированные механизмы химических реакций сводятся к двум вариантам. В соответствии с одним из них первая элементарная стадия является самой медленной и определяет скорость реакции в целом, а согласно другому она оказывается более быстрой по отношению к последующей стадии и вскоре приходит к равновесию, которое определяет концентрацию промежуточного вещества. Вместе с тем,

вполне возможен механизм реакции, при котором *скорости элементарных стадий близки между собой*. Проведем анализ скорости реакции при таком механизме.

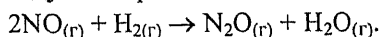
Близость скоростей разных элементарных стадий существенно осложняет численное решение задачи о скорости химической реакции. Для ее приближенного решения предложен **принцип стационарных концентраций**. Его основой является допущение о постоянстве концентраций промежуточных веществ. Такое допущение нельзя признать справедливым в отношении исходных реагентов (их концентрация в ходе реакции понижается) и продуктов реакции (их концентрация возрастает). Что же касается промежуточных веществ, то они как образуются, так и расходуются в ходе реакции, и в условиях стационарного состояния реакции



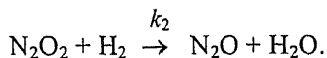
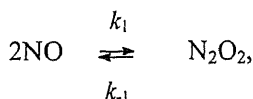
концентрация c_B остается постоянной, то есть

$$\frac{dc_B}{dt} = 0.$$

Применим принцип стационарных концентраций для вывода уравнения скорости следующей реакции:



Ее механизм может быть представлен двумя элементарными стадиями:



Промежуточным веществом является N_2O_2 , и в соответствии с принципом стационарных концентраций величину $c_{N_2O_2}$ примем постоянной, то есть $dc_{N_2O_2}/dt = 0$. Следовательно, можно приравнять друг к другу скорости образования вещества N_2O_2 (прямая реакция для первой стадии) и его расходования (обратная реакция для первой стадии + прямая реакция для второй стадии). В итоге получим

$$k_1 \cdot c_{NO}^2 = k_{-1} \cdot c_{N_2O_2} + k_2 \cdot c_{N_2O_2} \cdot c_{H_2}.$$

Отсюда можно вывести стационарную концентрацию N_2O_2 .

$$c_{N_2O_2} = \frac{k_1 c_{NO}^2}{k_{-1} + k_2 c_{H_2}}.$$

Скорость реакции можно задать через изменение концентрации H_2 . Поскольку водород расходуется только в ходе второй стадии процесса, то скорость реакции определяется уравнением

$$v_{H_2} = - \frac{dc_{H_2}}{dt} = k_2 \cdot c_{N_2O_2} \cdot c_{H_2}.$$

Подставим в это уравнение выражение для $c_{N_2O_2}$ и получим уравнение скорости реакции:

$$v_{H_2} = k_2 \cdot \frac{k_1 c_{NO}^2}{k_{-1} + k_2 c_{H_2}} \cdot c_{H_2} = \frac{k_1 k_2 c_{NO}^2 \cdot c_{H_2}}{k_{-1} + k_2 c_{H_2}}.$$

Поскольку в знаменатель дроби входит сумма $k_{-1} + k_2 \cdot c_{H_2}$, то уравнение можно существенно упростить, если допустить соотношение $k_{-1} \ll k_2 \cdot c_{H_2}$ или $k_{-1} \gg k_2 \cdot c_{H_2}$. Первое из них реализуется при достаточно высокой концентрации H_2 в реакционной смеси, а второе – при ее низких значениях.

Таким образом, механизм реакции позволяет определить, будет ли константа скорости изучаемой реакции соответствовать константе скорости одной из элементарных стадий или окажется равной алгебраическому сочетанию констант скорости элементарных стадий, а при определенных условиях и сочетанию констант равновесия.

Пример 4.4. Определим порядок реакции $2NO_{(г)} + H_{2(г)} \rightarrow N_2O_{(г)} + H_2O_{(г)}$ при высоких и низких концентрациях H_2 в реакционной смеси и составим приближенные уравнения скорости реакции при указанных условиях. Описание механизма реакции дано выше.

Решение. Воспользуемся уже выведенным уравнением скорости реакции:

$$v_{H_2} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{H_2}}{k_{-1} + k_2 c_{H_2}}.$$

При высоких концентрациях H_2 в реакционной смеси примем $k_{-1} + k_2 \cdot c_{H_2} \cong k_2 \cdot c_{H_2}$. Уравнение скорости реакции упрощается и приходит к виду $v = k_1 \cdot c_{NO}^2$. Реакция имеет второй порядок.

При низких концентрациях H_2 в реакционной смеси примем $k_{-1} + k_2 \cdot c_{H_2} \cong k_{-1}$.

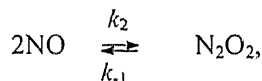
Отсюда

$$v_{H_2} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{H_2} = k \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{H_2}.$$

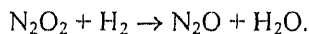
Реакция приобретает второй порядок по c_{NO} и первый порядок по c_{H_2} .

Ответ: при высоких концентрациях H_2 реакция имеет второй порядок по NO и при низких значениях – второй порядок по NO и первый порядок по H_2 .

Взаимосвязь между константами равновесия и скорости химических реакций. Еще раз обратимся к реакции $2NO_{(г)} + H_{2(г)} \rightarrow N_2O_{(г)} + H_2O_{(г)}$. Напомним, что механизм ее включает в себя две элементарные стадии



k_2



По первой из них уже в ходе реакции устанавливается состояние химического равновесия, и как для любых других реакций в условиях равновесия (см. раздел 3.10), для нее выполняется равенство скоростей прямой и обратной реакции $v_{пр} = v_{обр}$, что позволяет записать

$$k_1 \cdot c_{NO}^2 = k_{-1} \cdot c_{N_2O_2}.$$

Отсюда

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{\text{N}_2\text{O}_2}}{c_{\text{NO}}^2},$$

где K – константа равновесия первой элементарной стадии.

Допустим, что в какой-то момент времени равновесие установилось в целом в системе. Далее можно руководствоваться правилом, что *в условиях равновесия каждая элементарная реакция идет в прямом и обратном направлении с одинаковой скоростью*.

Следовательно, для второй стадии также выполняется равенство

$$k_2 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2} = k_{-2} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Перемножим левые и правые части уравнений, полученных для первой и второй стадий:

$$k_1 \cdot k_2 \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2} = k_{-1} \cdot k_{-2} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{N}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}.$$

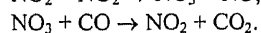
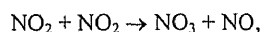
Отсюда получаем

$$K = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}} = \frac{c_{\text{N}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{H}_2}},$$

где K – константа равновесия химической реакции.

Как и следовало ожидать, в выражение константы равновесия включены концентрации только продуктов реакции и реагентов, но не входят концентрации промежуточных веществ. Вместе с тем важно обратить внимание на взаимосвязь между константой равновесия химической реакции и константами скорости всех ее элементарных стадий. Тот факт, что в условиях равновесия химической реакции соблюдается равенство скоростей прямой и обратной реакции для каждой ее элементарной стадии, называется *принципом микроскопической обратимости*.

Пример 4.5. Механизм реакции включает в себя следующие элементарные стадии:



Определим взаимосвязь между константой равновесия общей реакции и константами скоростей элементарных стадий.

Решение. Составим уравнения скоростей прямой и обратной реакции для каждой стадии.

Первая стадия:

$$v_{1,\text{пр}} = k_1 \cdot c_{\text{NO}_2}^2, \quad v_{1,\text{обр}} = k_{-1} \cdot c_{\text{NO}_3} \cdot c_{\text{NO}}.$$

Вторая стадия:

$$v_{2,\text{пр}} = k_2 \cdot c_{\text{NO}_3} \cdot c_{\text{CO}}, \quad v_{2,\text{обр}} = k_{-2} \cdot c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{CO}_2}.$$

В условиях равновесия системы выполняется принцип микроскопической обратимости, что позволяет составить следующие равенства:

$$k_1 \cdot c_{\text{NO}_2}^2 = k_{-1} \cdot c_{\text{NO}_3} \cdot c_{\text{NO}},$$

$$k_2 \cdot c_{\text{NO}_3} \cdot c_{\text{CO}} = k_{-2} \cdot c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{CO}_2}$$

Перемножим левые и правые части этих уравнений:

$$k_1 \cdot k_2 \cdot c_{\text{NO}_2}^2 \cdot c_{\text{NO}_3} \cdot c_{\text{CO}} = k_{-1} \cdot k_{-2} \cdot c_{\text{NO}_3} \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{CO}_2}$$

После сокращения подобных членов и отнесения в левую часть уравнения постоянных получим

$$\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}} = \frac{c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{CO}}}$$

Отсюда константа равновесия общей реакции

$$K = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}} = \frac{c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{CO}}}$$

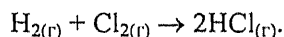
Комментарий. Выражение константы равновесия соответствует уравнению, полученному суммированием элементарных стадий.

Цепные реакции. Они протекают через ряд повторяющихся элементарных стадий, порождающих активные частицы (атомы, обладающие неспаренным электроном, свободные радикалы, ионы), которые обеспечивают прохождение каждой последующей стадии и образование продукта реакции. Активные частицы более реакционноспособны, чем валентнонасыщенные молекулы, и цепной механизм более предпочтителен, чем непосредственное взаимодействие молекул, несмотря на затраты энергии, связанные с образованием активных частиц. Типичными цепными реакциями являются термический крекинг, пиролиз, галогенирование, горение. По цепному механизму протекают многие фотохимические реакции и некоторые реакции полимеризации и поликонденсации при получении полимеров, а также процессы в живых организмах.

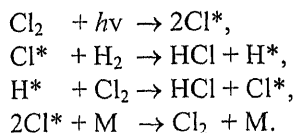
Элементарные стадии (реакции) цепного механизма принято подразделять на три типа: 1) *реакции зарождения цепи*, 2) *реакции развития цепи*, 3) *реакции обрыва цепи*. В отсутствие активных частиц цепная реакция не идет. Зарождение цепи обычно происходит в результате диссоциации молекул под действием теплоты, излучения, электрического разряда. Далее активные частицы образуются на каждой элементарной стадии. Гибель активных частиц происходит в результате их рекомбинации (гомогенный обрыв), взаимодействия со стенками реакционного сосуда (гетерогенный обрыв) или реакции с ингибитором. В качестве ингибиторов могут выступать вещества, даже небольшие примеси которых способны выводить активные частицы из системы.

Цепные реакции могут быть *неразветвленные* и *разветвленные*. В неразветвленных на каждую активную частицу, израсходованную на стадиях прохождения цепи, вновь образуется тоже одна частица. Если в расчете на одну израсходованную активную частицу образуется их большее число, то возникает разветвленная цепная реакция. Результатом таких реакций может быть взрыв.

Ознакомимся с примерами цепных реакций. Типичным примером неразветвленной цепной реакции является газофазный синтез HCl.



Механизм реакции следующий:



В отсутствие освещения водород и хлор практически не взаимодействуют. Под действием кванта света молекула Cl_2 распадается на два активных атома Cl^* . На последующей стадии расходуется один активный атом Cl^* и образуется молекула продукта реакции HCl и новый активный атом H^* . В ходе реакции развития цепи в каждом элементарном химическом акте расходуется одна активная частица Cl^* или H^* и образуется также одна новая активная частица H^* или Cl^* . Реакция обрыва цепи заключается в соударении двух активных атомов Cl^* и передаче ими избыточной энергии некоторой молекуле M (тройное соударение), что приводит к образованию и сохранению в стабильном состоянии молекулы Cl_2 . Двойное соударение $\text{Cl}^* + \text{Cl}^*$ не приводит к образованию стабильной молекулы Cl_2 . За счет избыточной энергии она вновь распадается на активные атомы Cl^* . Дезактивация активных частиц может происходить также в результате их соударения со стенками сосуда.

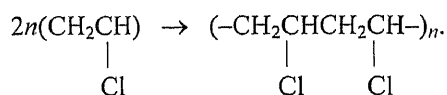
Число образовавшихся молекул HCl в расчете на одну первоначально зародившуюся активную частицу может достигать сотен тысяч.

Опуская вывод уравнения, отметим, что скорость образования $\text{HCl}_{(г)}$ выражается зависимостью

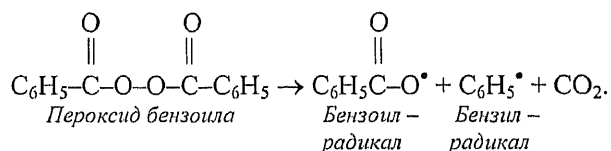
$$v = k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{1/2},$$

что является результатом алгебраической суммы скоростей отдельных стадий реакции при условии применимости к системе метода стационарных концентраций.

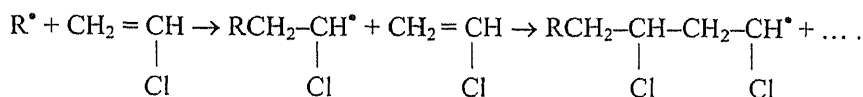
По цепному механизму происходит полимеризация винилхлорида с образованием поливинилхлорида:



Однако в отсутствие инициатора цепная реакция полимеризации винилхлорида идет очень медленно. В качестве инициатора используют обычно пероксид бензоила, молекула которого распадается на два радикала:

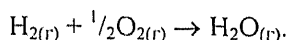


Любой из этих радикалов R^\bullet взаимодействует с винилхлоридом и инициирует образование и развитие цепи согласно следующей схеме:



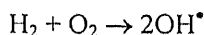
Если два образовавшихся радикала взаимодействуют друг с другом, то цепь обрывается.

Примером *разветвленной цепной реакции* может служить газофазное взаимодействие

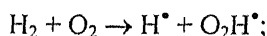


Смесь $\text{H}_{2(r)}$ и $\text{O}_{2(r)}$ обычно сохраняется без видимого взаимодействия в течение длительного времени. Однако начавшаяся реакция горения водорода может заканчиваться взрывом, что является результатом проявления механизма разветвленной цепной реакции.

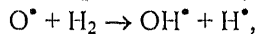
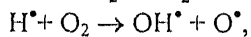
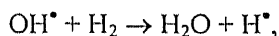
Механизм реакции окисления водорода выражается следующей схемой:
зарождение цепи:



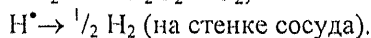
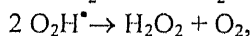
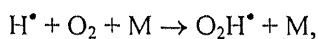
или



развитие цепи:



обрыв цепи:



Согласно приведенному механизму существуют стадии, в результате которых в реакции расходуется одна активная частица, а образуются две. Размножение активных частиц приводит к зарождению новых цепей. За счет других стадий происходит обрыв цепей. Поэтому кинетическое уравнение разветвленной цепной реакции имеет вид

$$v = v_0 + fn - qn, \quad (4.5)$$

где v_0 – скорость зарождения активных частиц; f и q – удельные скорости разветвления и обрыва цепей соответственно; n – концентрация активных частиц.

Анализ равновесия скорости разветвленной цепной реакции проводят на основе *принципа частично-стационарных концентраций*, предложенного Н.Н. Семеновым. Суть его в том, что стационарными считают концентрации всех активных частиц, кроме той, концентрация которой в ходе реакции резко возрастает. В реакции окисле-

ния H_2 концентрации активных частиц O^* и OH^* значительно ниже, чем H^* , и в уравнении (4.5) в качестве величины n принимают c_{H^*} . В зависимости от соотношения величин f и q режим реакции оказывается разным: *стационарным* при $f = q$ и *нестационарным* при $f > q$. В последнем случае скорость реакции на стадиях разветвления выше, чем на стадиях обрыва, и в реакционной смеси газов происходит *самовоспламенение*, или *цепной взрыв*.

Существуют *нижний и верхний пределы воспламенения*, которые характеризуются давлениями P_1 и P_2 . Величина P_1 уменьшается, а P_2 увеличивается с повышением температуры. Соответствующие зависимости $P = f(T)$ образуют полуостров воспламенения, который для стехиометрической смеси H_2 и O_2 схематически показан на рис. 4.1.

Воспламенение наступает, когда давление достигает критической величины P_1 (при некоторой температуре T_b). Скорость тепловыделения становится выше скорости теплоотвода, температура реакционной зоны повышается и скорость реакции начинает прогрессивно возрастать, что заканчивается взрывом (тепловая природа взрыва).

При давлении выше P_2 реакция резко замедляется в результате того, что скорость обрыва цепей начинает превышать скорость их разветвления. Однако при дальнейшем повышении давления скорость реакции вновь может возрасти, что приведет к следующему (третьему) пределу воспламенения водорода. Как видно из рис. 4.1, повышение температуры реакционной смеси приводит к расширению пределов давлений, при которых сохраняются условия воспламенения.

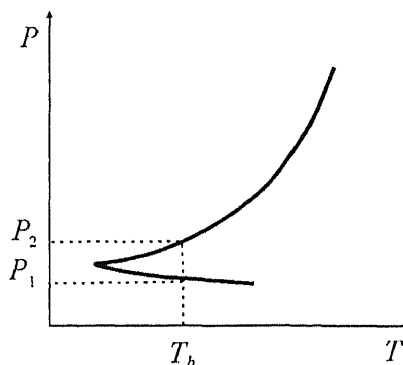
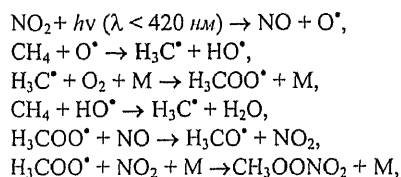


Рис. 4.1. Полуостров воспламенения: P_1 и P_2 — давления на нижнем и верхнем пределах воспламенения соответственно

Пример 4.6. В атмосфере происходит окисление метана. Фрагмент механизма цепной реакции окисления включает в себя следующие элементарные реакции:



где $\text{M} = \text{N}_2, \text{O}_2$.

Проведем интерпретацию данного механизма и покажем, какие из указанных элементарных реакций вызывают зарождение цепей, какие — развитие цепей, а какие — обрыв цепей.

Решение. Первая из приведенных элементарных реакций является фотохимической и приводит к образованию активной частицы O^* , которая инициирует зарождение цепей. В результате ее взаимодействия с молекулой CH_4 образуется два свободных радикала: метил и гидроксил. Метил-радикал взаимодействует с молекулой O_2 в присутствии третьей частицы M , которая принимает на себя часть энергии и обеспечивает образование более сложного метопероксил-радикала H_3COO^* . При взаимо-

действии гидроксил-радикала с молекулой CH_4 образуется метил-радикал. Метопероксил-радикал является активным реагентом и вступает во взаимодействие с оксидами азота NO и NO_2 . Образуются метоксил-радикал H_3CO^* и молекулы CH_3OONO_2 . Последнюю из приведенных стадий можно интерпретировать как реакцию обрыва цепи. Но молекулы CH_3OONO_2 являются сильным окислительным реагентом и способны вступать в последующие взаимодействия. Радикал H_3CO^* также участвует в развитии цепей при взаимодействии, например, с O_2 . Цепная реакция на этом не прекращается.

Теории столкновений и активированного комплекса

Представляется вполне логичным, что скорость реакции между молекулами должна быть пропорциональна числу столкновений молекул в единицу времени. Однако не каждое столкновение молекул приводит к их химическому взаимодействию. Для эффективного столкновения молекул, которое заканчивается образованием продукта реакции, необходимо, чтобы соударяющиеся молекулы обладали энергией, превышающей некоторый пороговый уровень, называемый энергией активации E_a .

При повышении температуры скорость многих молекулярных реакций быстро возрастает. Согласно правилу Вант-Гоффа при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза, то есть на 100 – 300 %. При этом число столкновений молекул возрастает лишь примерно на 2 %. Именно представления об энергии активации призваны объяснить этот парадокс. Согласно функции распределений молекул по энергиям (распределение Максвелла – Больцмана) при повышении температуры доля молекул с энергией, превышающей уровень E_a , быстро нарастает, что и объясняет сильное влияние температуры на скорость реакций.

Вместе с тем величина E_a существенно зависит от природы реагирующих веществ и особенностей процесса столкновения их молекул. Понять природу энергии активации и зависимости ее величины от ряда факторов позволяет теория активированного комплекса, или переходного состояния. Для более глубокого понимания этих теорий, являющихся важными составными частями общей теории кинетики химических реакций, проведем их более детальное обсуждение. При этом ограничимся газовыми бимолекулярными реакциями, для которых теория разработана наиболее полно.

Молекулярные столкновения. Согласно теории столкновений константа скорости реакции зависит от трех факторов: частоты столкновений Z ; доли столкновений молекул f , имеющих энергию большую, чем энергия активации; доли столкновений молекул p , имеющих благоприятную для взаимодействия ориентацию. Таким образом,

$$k = Zfp. \quad (4.6)$$

Обсудим каждый из указанных факторов в отдельности.

Частота столкновений молекул пропорциональна среднеквадратичной скорости молекул, которая пропорциональна корню квадратному из температуры, т.е. $\bar{v} = (3RT/M)^{1/2}$. Согласно кинетической теории газов, частота столкновений молекул А и В, $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (бимолекулярная реакция) выражается соотношением

$$Z_{AB} = \pi \cdot \rho^2 \cdot \bar{v} \cdot n_A \cdot n_B, \quad (4.7)$$

где ρ – расстояние между центрами масс молекул, достаточное для реакции; в реальных условиях ρ составляет 0,2 – 0,3 нм; n_A и n_B – среднее число молекул А и В в объеме соответственно. Величину $\pi \cdot \rho^2$ называют *сечением столкновения*.

Пример 4.7. Вычислим частоту столкновений А – В (молекул·см⁻³·с⁻¹), если газы А и В находятся под давлением 1 атм при температуре 273 К, когда $n_A = n_B = 2,7 \cdot 10^{19}$ молекул·см⁻³, $v = 4,8 \cdot 10^4$ см·с⁻¹ и расстояние при столкновении $\rho = 1,8 \cdot 10^{-8}$ см.

Решение. Расчет величины Z_{AB} проведем с помощью уравнения (4.7).

$$Z_{AB} = \pi \cdot \rho^2 \cdot \bar{v} \cdot n_A \cdot n_B = 3,14 \cdot (2,8 \cdot 10^{-8} \text{ см})^2 \cdot 4,8 \cdot 10^4 \text{ см/с} \cdot (2,7 \cdot 10^{19} \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3})^2 = 8,6 \cdot 10^{28} \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Вычислим эту же величину в моль·см⁻³·с⁻¹;

$$Z_{AB} / N_A = \frac{8,6 \cdot 10^{28} \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \cdot \text{моль}^{-1}} = 1,4 \cdot 10^5 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Ответ: частота столкновения молекул А и В при заданных условиях составляет $8,6 \cdot 10^{28}$ молекул·см⁻³·с⁻¹, или $1,4 \cdot 10^5$ моль·см⁻³·с⁻¹.

Комментарий. Если бы каждое столкновение приводило к взаимодействию молекул, то химические реакции отличались бы колоссальными скоростями. Но как уже отмечалось, в подавляющем большинстве случаев этого не происходит. Реальные скорости реакций в 10^{10} – 10^{11} раз ниже, чем частота столкновения молекул.

Частота столкновения молекул слабо зависит от температуры. Поскольку частота столкновений пропорциональна средней квадратичной скорости движения молекул, то

$$Z \propto T^{1/2}.$$

Отсюда следует, например, что при повышении температуры с 273 до 283 К величина Z увеличивается незначительно:

$$\left(\frac{283}{273}\right)^{1/2} = 1,015,$$

то есть возрастает лишь в 1,015 раза.

Результаты расчета еще свидетельствуют о необходимости объяснения зависимости скорости реакций от температуры с помощью фактора, отличного от Z .

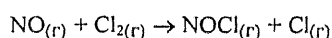
Фактор f , в отличие от фактора Z , очень чувствителен к температуре. Зависимость f от T выражается экспоненциальным уравнением

$$f = e^{-E_d/R \cdot T}. \quad (4.8)$$

Из уравнения (4.8) следует, что с увеличением температуры T величина фактора f экспоненциально возрастает и соответственно увеличивается константа скорости реакции k .

Величина E_a также в значительной мере определяет скорости реакций. Для химических реакций, протекающих при температурах, близких к комнатным, наиболее благоприятные значения E_a находятся в интервале 60 – 105 кДж/моль. При $E_a < 60$ кДж/моль реакции протекают чрезвычайно быстро. Так, при $E_a = 0$ каждое столкновение молекул может приводить к их взаимодействию. Но если $E_a > 105$ кДж/моль, то реакции идут настолько медленно, что их использование в химической технологии становится нереальным.

Пример 4.8. Для реакции



величина $E_a = 84,5$ кДж/моль. Определим, насколько изменится фактор f при повышении температуры от 298 до 308 К, то есть на 10 К.

Решение. Вычислим значение фактора f при 298 и 308 К.

$$f_{298} = e^{-E_a/RT} = 2,718^{-84500 \text{ Дж/моль} : 8,314 \text{ Дж/(К·моль)} \cdot 298 \text{ К}} = e^{-34,11} = 1,48 \cdot 10^{-15}.$$

$$f_{308} = e^{-33,00} = 4,47 \cdot 10^{-15}.$$

Определим отношение вычисленных значений f :

$$f_{308} / f_{298} = 4,47 \cdot 10^{-15} / 1,48 \cdot 10^{-15} = 3,02.$$

Ответ: при увеличении T с 298 до 308 К величина фактора f возросла в 3 раза, что соответствует порядку увеличения скорости реакции при повышении температуры на 10 К.

Комментарий. Величина f представляется очень малой. Но с учетом большой частоты столкновений молекул скорость реакции оказывается достаточно высокой.

Из вышесказанного следует, что взаимодействующие молекулы должны столкнуться, но могут прореагировать только те из них, энергии которых достаточно для преодоления энергетического барьера, выражаемого энергией активации. Однако реальные скорости реакций оказываются ниже, чем предсказанные таким путем их значения. Это означает, что существует, по крайней мере еще один фактор, который также влияет на скорость реакций. Таковым является *стерический фактор p* , который учитывает, насколько благоприятна взаимная ориентация сталкивающихся молекул для того, чтобы произошла реакция. Он принимает значения от 1 до 0 и оказывается тем меньше, чем сложнее молекулы реагентов. В общем случае $p \cong 10^{-1}$ для реакций между атомами и простыми молекулами и понижается до 10^{-5} для реакций между сложными молекулами.

Вероятность взаимодействия молекул при разных вариантах их взаимной ориентации при столкновении проиллюстрируем на примере реакции



На рис. 4.2. показаны некоторые возможные взаимные ориентации молекулы BrNO при столкновении и результаты этих столкновений.

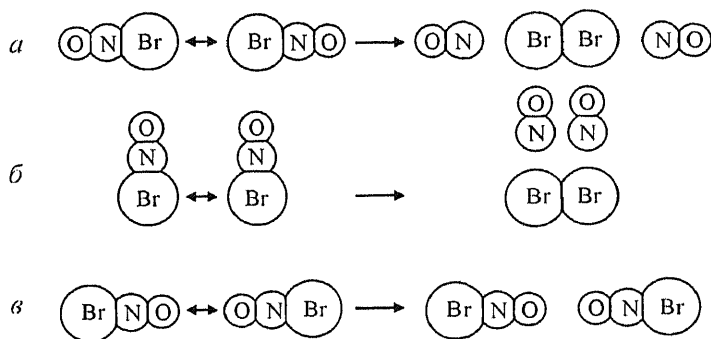


Рис.4.2. Некоторые возможные взаимные ориентации молекул BrNO при столкновении (ориентации (а) и (б) ведут к взаимодействию, ориентация (в) не приводит к взаимодействию)

Только первые два варианта взаимной ориентации молекул BrNO при столкновении приводят к взаимодействию с образованием продуктов реакции Br₂ и NO. Однако третий вариант ориентации молекул при столкновении не ведет к реакции. Молекулы BrNO после столкновения расходятся, сохранив свой состав.

Подводя итог обсуждению теории столкновений, выражение (4.6) можно представить в форме уравнения Аррениуса.

$$k = Z \cdot p \cdot e^{-E_d/R \cdot T} \quad (4.9)$$

В более привычной форме уравнение Аррениуса имеет вид

$$k = A \cdot e^{-E_d/R \cdot T}, \quad (4.10)$$

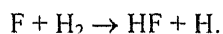
где A – предэкспоненциальный множитель, который заменяет произведение факторов $Z \cdot p$.

Уравнение Аррениуса удобно для анализа зависимости k от T при условии, что множитель A принимается независимым от температуры.

Теория активированного комплекса. Теория столкновений имеет ограниченные возможности для объяснения природы энергии активации и выбора таких путей реакций, в ходе которых проявлялись бы наименьшие значения E_a и, следовательно, наиболее высокие скорости. Согласно теории активированного комплекса, реакции проходят через состояние *активированного комплекса*, что позволяет объяснить энергию активации E_a как минимальную энергию, необходимую для его образования. Активированный комплекс можно представить как переходное состояние. Представления о *переходном состоянии* позволяют анализировать факторы, которые влияют на образование и стабильность активированного комплекса и объясняют выбор того пути, который является энергетически наиболее благоприятным для реакции. Перейдем к более подробному изложению теории.

В ходе химической реакции ядра взаимодействующих атомов движутся, и сумма энергии электронов в поле ядер и энергии кулоновского отталкивания играет роль потенциальной энергии. Обычно пользуются *адиабатическим приближением*, при котором исключается вопрос о движении электронов, а движение ядер во время прохождения реакции ограничивается одной *поверхностью потенциальной энергии*. Соответственно различные элементарные процессы трактуются в представлениях о точке на поверхности потенциальной энергии.

Наиболее простой вид имеет поверхность потенциальной энергии для бимолекулярной реакции, в которой участвуют атом и двухатомная молекула, то есть всего три атома. Пример такой реакции:



Поверхность потенциальной энергии для данной реакции показана на рис.4.3.

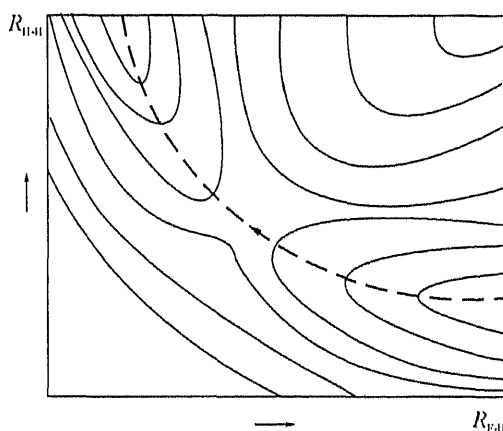


Рис.4.3. Поверхность потенциальной энергии для реакции между атомом F и молекулой H₂ (R_{H-F} и R_{F-H} – расстояния между частицами, штриховая линия – координата реакции, стрелкой указано направление движения ядер)

Контурная диаграмма поверхности потенциальной энергии напоминает по виду две долины, соединенные перевалом. Различают долину исходных веществ и долину продуктов реакции. Штриховой линией показан путь реакции, наиболее оптимальный с энергетической точки зрения, который называется *координатой реакции*.

Представим движение ядер атомов вдоль координаты реакции. В начале процесса расстояние между ядрами атомов F и H (разных молекул) большое и потенциальная энергия системы минимальна. При движении ядер вдоль координаты реакции расстояние R_{F-H} уменьшается и потенциальная энергия системы возрастает, но ее величина остается наименьшей, если выдерживает-

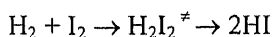
ся координата реакции. Наибольший подъем потенциальной энергии отмечается, когда реакция проходит седловину между долинами исходных веществ и продуктов реакции. Переход в долину продуктов реакции сопровождается увеличением расстояния R_{H-F} и понижением потенциальной энергии системы. Состояние системы вблизи точки перевала (седловины) называется *переходным состоянием*. На графике, выражающем зависимость потенциальной энергии системы от координаты реакции, переходному состоянию соответствует состояние активированного комплекса. Проанализируем состояние активированного комплекса более подробно.

Активированный комплекс – нестабильная группировка атомов, которая образуется как переходное состояние (соответствует вершине потенциального барьера) на пути превращения реагентов в продукты реакции.

При благоприятном столкновении атома F и молекулы H₂ (вдоль линии, проходящей через ядра атомов) образуется группировка атомов, в которой связь F–H сжимается, а связь H–H удлиняется. Теоретические расчеты показали, что минимальный

подъем потенциальной энергии в точке перевала между долинами на поверхности потенциальной энергии достигается при $R_{F-H} \cong 0,154 \text{ нм}$ и $R_{H-H} \cong 0,077 \text{ нм}$ и эти расстояния соответствуют конфигурации активированного комплекса $F \cdots H \cdots H$. Данные расстояния полезно сравнить с нормальными длинами связей в молекулах H_2 и HF , которые составляют $0,074$ и $0,092 \text{ нм}$ соответственно. Энергия образования активированного комплекса проявляется как энергия активации E_a ($4,7 \text{ кДж/моль}$). При дальнейшем движении ядер вдоль координаты реакции активированный комплекс распадается с образованием продуктов реакции.

Изменение потенциальной энергии системы при движении ядер вдоль координаты реакции выражается графиком, который для реакции типа



представлен на рис. 4.4а. Формулой $H_2I_2^*$ (или AB^*) обозначен активированный комплекс. В ходе химической реакции происходит разрыв одних связей ($H-H$ и $I-I$) и образование других ($H-I$). Первый из этих процессов эндотермический, а второй – экзотермический. Процессы идут одновременно, что приводит к взаимной компенсации изменений энергии и влияет на величину E_a . В целом реакция между H_2 и I_2 является экзотермической. Вместе с тем, возможны реакции эндотермические, а также реакции, не вызывающие изменение энтальпии системы (изотопный обмен). Свойственные им кривые потенциальной энергии вдоль координаты реакции приведены на рис. 4.4б, в.

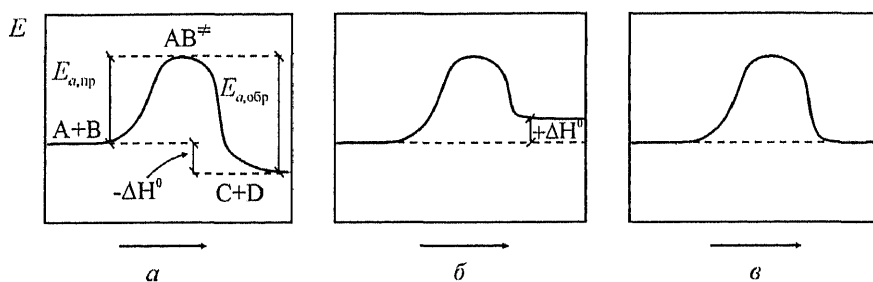


Рис. 4.4. Кривая потенциальной энергии вдоль координаты реакции.

Типы реакций: а – экзотермическая, б – эндотермическая, в – изотопный обмен. Стрелкой указано направление реакции

Характер кривой потенциальной энергии свидетельствуют о том, что потенциальная энергия системы изменяется вдоль координаты реакции. Процесс является адиабатическим, и уместен вопрос: откуда возникает и куда исчезает потенциальная энергия? Происходит это за счет взаимного перехода кинетической энергии движения молекул в потенциальную и обратно, причем строго в эквивалентных количествах.

Более развитые варианты теории столкновений совместно с методом переходного состояния позволяют, с одной стороны, углублять интерпретацию таких понятий, как энергия активации, а с другой – проводить расчеты, связанные с построением поверхности потенциальной энергии и определением констант скоростей реакций (преимущественно бимолекулярных).

Важными условиями прохождения реакции являются столкновение молекул и наличие у них достаточной энергии. Но соблюдение этих условий может оказаться недостаточным для того, чтобы произошла реакция. Необходимо учитывать геометрию соударения. Первым шагом на этом пути оказалось введение в уравнение (4.7) члена $\pi \cdot \rho^2$, названного *сечением столкновения*. Величина ρ характеризует расстояние между центрами масс молекул, достаточное для реакции. Результат столкновения зависит также от относительной ориентации сталкивающихся молекул. Оба эффекта – требуемое расстояние и необходимая ориентация – учитываются *сечением реакции* σ^* , которое вводится вместо сечения столкновения. Модель столкновения молекул приведена на рис. 4.5.

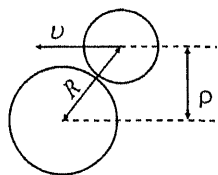


Рис. 4.5. Модель столкновения двух молекул

Простейший вариант выражения для сечения биомолекулярной реакции можно получить, если использовать модель жестких сфер. Заменяя молекулы А и В сферами с радиусами r_A и r_B , получим $R = r_A + r_B$. Параметр ρ определяет наименьшее расстояние столкновения (расстояние между молекулами на прямолинейной траектории). Реакция произойдет, если соблюдается еще одно условие: компонента относительной скорости движения молекул, направленная вдоль линии, соединяющей центры масс молекул, должна превышать некоторую величину v_0 .

Для вычисления константы скорости бимолекулярной реакции необходимо знать сечение реакции и функцию распределения молекул по энергиям. Выразив последнюю через максвелловскую функцию распределения по скоростям, получили уравнение для оценки константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k = \pi \cdot R^2 \cdot N_A \cdot \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp(-E_a / k_B T), \quad (4.11)$$

где k_B – постоянная Больцмана; N_A – число Авогадро; $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$ – приведенная масса молекул; $\pi R^2 = \sigma^*$.

Получено также выражение для оценки энергии активации:

$$E_a = \mu v_0^2 / 2. \quad (4.12)$$

Пример 4.9. Для реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ при $T = 273 \text{ K}$ экспериментально определен предэкспоненциальный множитель

$$A = \pi \cdot R^2 \cdot N_A \cdot \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} = 2,0 \cdot 10^6 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Вычислим сечение реакции σ^* .

Решение. Вычислим величину $\left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}$.

$$\left(\frac{8k_B T}{\pi \mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{8k_B \cdot T}{\pi \cdot \frac{m_{\text{NO}_2} \cdot m_{\text{NO}_2}}{m_{\text{NO}_2} + m_{\text{NO}_2}} \cdot m_{\text{a.с.м}}}\right)^{1/2} =$$

$$= \left(\frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 273 \text{ К}}{3,14 \cdot \frac{46 \cdot 46}{46 + 46} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}\right)^{1/2} = 1,8 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Вычислим величину σ^* . Для расчета используем выражение

$$A = \pi R^2 N_A \cdot 1,8 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 2,0 \cdot 10^6 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Отсюда

$$\sigma^* = \pi R^2 = 2,0 \cdot 10^6 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1} / (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,8 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}) = 1,8 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^2.$$

Ответ: $\sigma^* = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^2$.

Комментарий. Заслуживают внимания некоторые величины, которые задействованы в ходе вычислений. Численное значение $\left(\frac{8k_B T}{\pi \mu}\right)^{1/2}$, равное $1,8 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, примерно соответствует средней тепловой скорости молекул. Предэкспоненциальный множитель A характеризует частоту столкновений молекул, которая составляет $2,0 \cdot 10^6 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1} / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 0,33 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с} = 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$. Величины такого порядка свойственны бимолекулярным реакциям с участием достаточно простых молекул.

Проанализируем *образование и распад активированного комплекса с позиций химической термодинамики*. Решение задачи упрощается, если руководствоваться предположением, что в ходе реакции активированный комплекс находится в равновесии с реагентами (быстрая стадия), а скорость реакции определяется скоростью распада активированного комплекса (медленная стадия). В общем виде такую реакцию можно представить уравнением



Для первой стадии составим выражение константы равновесия:

$$K^{\ddagger} = \frac{c_{AB^{\ddagger}}}{c_A \cdot c_B}. \quad (4.14)$$

Отсюда

$$c_{AB^{\ddagger}} = K^{\ddagger} c_A \cdot c_B.$$

Соответственно скорость реакции выражается уравнением

$$v = k^{\ddagger} c_{AB^{\ddagger}} = k^{\ddagger} K^{\ddagger} \cdot c_A \cdot c_B, \quad (4.15)$$

где k^\ddagger – константа скорости реакции.

Для оценки величины k^\ddagger , характеризующей скорость преодоления активированным комплексом переходного состояния, ее принимают пропорциональной колебательной частоте ν вдоль координаты реакции, то есть

$$k^\ddagger = \alpha \nu, \quad (4.16)$$

где α – так называемый трансмиссионный коэффициент (во всех случаях он приблизительно равен единице).

Колебание выводит активированный комплекс из переходного состояния и превращает его в продукт. Частоту разложения активированного комплекса можно выразить в форме $k_B T/h$ (результат анализа функции распределения колебаний), где k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка.

Отсюда константа скорости реакции

$$k_2 = k^\ddagger \cdot K^\ddagger = \alpha (k_B T/h) K^\ddagger. \quad (4.17)$$

Полученная зависимость называется *уравнением Эйринга*. Используя зависимость $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, уравнение (4.17) запишем в виде

$$k_2 = \alpha (k_B T/h) \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger \circ}}{RT}\right) = \alpha (k_B T/h) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger \circ}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger \circ}}{R}\right), \quad (4.18)$$

где $\Delta G^{\ddagger \circ}$ – стандартная свободная энергия активации; $\Delta H^{\ddagger \circ}$ – стандартная энтальпия активации; $\Delta S^{\ddagger \circ}$ – стандартная энтропия активации.

Таким образом, уравнение (4.18) демонстрирует возможность анализировать в термодинамическом аспекте образование и распад активированного комплекса. Значения $\Delta H^{\ddagger \circ}$ и $\Delta S^{\ddagger \circ}$ для все большего числа реакций появляются в научной литературе. Если они известны для реакции, то для нее удастся вычислить величину константы скорости. Уравнение (4.18) можно использовать также для сопоставления скоростей однотипных бимолекулярных реакций.

Метод переходного состояния сводит расчет скорости реакции к расчету энергии активации и *статистических сумм* переходного состояния и исходных молекул. Согласно закону Больцмана вероятность найти молекулу в состоянии с энергией E_n пропорциональна $\exp(-E_n/k_B T)$, где E_n – энергия какого-либо вида движения. Сумма $F = \sum_n \exp(-E_n/k_B T)$ называется статистической суммой соответствующего вида движения. Полная статистическая сумма молекулы равна произведению статистических сумм всех возможных видов движения. Расчеты с использованием статистических сумм позволяют определить поток частиц вдоль координаты реакции в сторону продуктов и число актов реакции в единице объема.

Для более детального ознакомления с методом переходного состояния рекомендуем обратиться к специальной литературе.

4.2. Кинетические уравнения и порядок реакций

Скорость реакции выражают изменением концентраций или парциальных давлений (газы) реагирующих веществ во времени. Измеряя перепады концентраций Δc или парциальных давлений газов ΔP за интервал времени Δt и вычисляя их отношение, определяют среднюю скорость реакции в выбранном интервале:

$$\bar{v} = \frac{\Delta c_i}{\Delta t}, \quad \text{или} \quad \bar{v} = \frac{\Delta P_i}{\Delta t}.$$

По мере изменения концентраций веществ изменяется и скорость реакции. Истинная скорость реакции относится не к интервалу времени, а фактически к точке на кривой и выражается *дифференциальным кинетическим уравнением*

$$v = -\frac{dc_i}{dt} = \frac{dc_j}{dt},$$

где c_i и c_j – концентрации реагентов или продуктов реакции соответственно.

Дифференциальное кинетическое уравнение показывает, как скорость реакции зависит от концентраций реагирующих веществ.

Например, обсудим реакцию разложения пентаоксида азота



Дифференциальное кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$-\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = k \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

и свидетельствует о первом порядке данной реакции.

Существуют также кинетические уравнения второго типа – *интегральные*.

Интегральное кинетическое уравнение показывает, как концентрации реагирующих веществ зависят от времени.

Немного позднее в данном разделе будет показан вид интегрального кинетического уравнения реакций первого порядка. Для обсуждаемой реакции его можно записать в следующей форме:

$$-\log \frac{c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{c_{0,\text{N}_2\text{O}_5}} = \frac{kt}{2,303},$$

где $c_{0,\text{N}_2\text{O}_5}$ – начальная концентрация N_2O_5 (при $t = 0$); $c_{\text{N}_2\text{O}_5}$ – концентрация этого же вещества в момент времени t .

Дифференциальное и интегральное кинетические уравнения той или иной химической реакции являются фактически разными формами отражения ее кинетики, и выбор формы кинетического уравнения определяется зачастую тем, что выражают экспериментальные данные: зависимость скорости реакции от концентрации или из-

менение концентрации в зависимости от времени. Если установлена одна из форм кинетического уравнения реакции, то автоматически становится известной другая форма уравнения. Рассмотрим более детально указанные зависимости, придавая особое значение классификации реакции по их общему порядку.

Реакция нулевого порядка. Допустим, что реакция имеет нулевой порядок по веществу А. Тогда можно записать, что

$$v = k \cdot c_A^0 = k.$$

Поскольку концентрация веществ выражается в молях на дм^3 (или $л$), а время – в секундах ($с$), то единицы скорости изменения концентрации – $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Константа скорости реакций нулевого порядка выражается в тех же единицах ($\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$).

Дифференциальное кинетическое уравнение реакции нулевого порядка лучше представить в форме

$$-dc_A/dt = k. \quad (4.19)$$

Таким образом, скорость реакции нулевого порядка является постоянной, она не изменяется в зависимости от концентрации.

Интегральное кинетическое уравнение реакции нулевого порядка имеет вид:

$$c = -kt + c_0, \quad (4.20)$$

где c – концентрация вещества в момент времени t ; c_0 – начальная концентрация того же вещества (при $t = 0$).

Уравнение (4.20) выражает линейную зависимость $c = f(t)$, показанную на рис. 4.6,а.

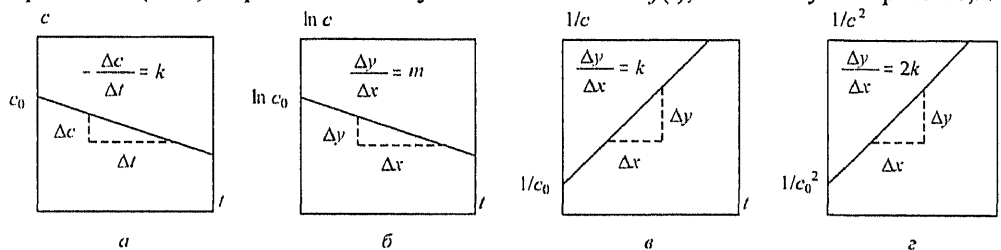


Рис.4.6. Графики, выражающие зависимости концентраций веществ от времени, для реакций следующего порядка: а – нулевого, б – первого, в – второго, г – третьего

Величину константы скорости реакции определяют по наклону прямой ($-\Delta c/\Delta t = k$).

Уравнение (4.20) позволяет вычислить еще одну полезную величину – время полупревращения вещества $t_{1/2}$. Уравнение преобразуем путем подстановки в него значений $c = c_0/2$ и $t = t_{1/2}$. В итоге получаем $\frac{c_0}{2} = -k \cdot t_{1/2} + c_0$

или

$$k \cdot t_{1/2} = \frac{c_0}{2}.$$

Отсюда

$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}. \quad (4.21)$$

Реакции нулевого порядка по веществу встречаются среди реакций, происходящих на поверхности твердого тела, среди ферментативных реакций. Примером может быть реакция $2\text{N}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow 2\text{N}_2_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$, протекающая на нагретой платиновой поверхности. Концентрация N_2O в поверхностном слое поддерживается постоянной за счет насыщения его в результате абсорбционного процесса.

Реакция первого порядка. Если реакция



имеет первый порядок, то ее скорость в момент времени t выражается уравнением

$$\nu = -dc_A/dt = k \cdot c_A. \quad (4.23)$$

Концентрация c_A входит в уравнение в первой степени. Единицы константы скорости реакции первого порядка определяются зависимостью $k = (-dc_A/dt)/c_A$, исходя из которой получаем: $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 = \text{с}^{-1}$.

В уравнении (4.23) разделим переменные и проинтегрируем его в пределах от c_0 (при $t = 0$) до c (при t):

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t dt, \quad -\ln c_A \Big|_{c_0}^c = kt \Big|_0^t.$$

В итоге получим

$$-\ln \frac{c}{c_0} = kt \quad (4.24a)$$

или

$$-\log \frac{c}{c_0} = \frac{kt}{2,303}. \quad (4.24б)$$

Если уравнение (4.24б) записать в виде

$$\log c = -\frac{kt}{2,303} + \log c_0, \quad (4.25)$$

то оно приобретает привычную форму уравнения прямой линии. Соответствующая прямолинейная зависимость показана на рис. 4.6,б. Определив наклон прямой, получаем

$$m = -\frac{k}{2,303} \quad \text{или} \quad k = -2,303 m.$$

Время полупревращения для реакции первого порядка определяется следующим образом:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_0/2}\right) = k \cdot t_{1/2}$$

Это выражение получено путем замены в уравнении (4.24a) величины c величиной $c_0/2$ согласно определению $t_{1/2}$.

Упростив полученное выражение, приходим к соотношению

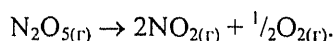
$$k \cdot t_{1/2} = \ln 2$$

или

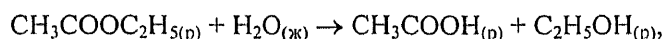
$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}. \quad (4.26)$$

Для реакции первого порядка время полупревращения вещества не зависит от его концентрации. Величину $t_{1/2}$, вычисляемую с помощью уравнения (4.26), называют также *периодом полураспада*.

Первый порядок проявляется у реакции разложения пентаоксида азота:



Некоторые реакции в растворах, например гидролиз сложного эфира



имеют псевдопервый порядок. Большой избыток воды, участвующей в реакции гидролиза, делает скорость реакции нечувствительной к этому реагенту. Реакция приобретает первый порядок по эфиру.

В соответствии с уравнениями (4.25) и (4.26) происходят процессы радиоактивного распада.

Пример 4.10. Известно, что разложение $2\text{N}_2\text{O}_{5(r)} \rightarrow 4\text{NO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$ является реакцией первого порядка. Подтвердим эту информацию, используя экспериментальные данные. Опыт проводили следующим образом. В двух экспериментах начальную концентрацию N_2O_5 задавали разной, причем значения концентраций различались в 2 раза. В обоих случаях определяли скорость реакции. Ниже приведены экспериментальные данные:

Начальная концентрация		
N_2O_5 (моль·дм ⁻³):	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Начальная скорость реакции (моль·дм ⁻³ ·с ⁻¹):	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$

Используя приведенные экспериментальные данные, вычислим также значения константы скорости реакции k и периода полураспада пентаоксида азота $t_{1/2}$.

Решение. Кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$v = k \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5}^n$$

Увеличение концентрации N_2O_5 в 2 раза следующим образом проявится в кинетическом уравнении:

$$v = k(2c_{N_2O_5})^n = 2^n \cdot k (c_{N_2O_5})^n.$$

Повышение скорости реакции определяется коэффициентом 2^n . Если $n = 1$, то увеличение концентрации N_2O_5 в 2 раза должно вызывать повышение скорости реакции тоже в два раза. Экспериментальные данные соответствуют этому соотношению, что подтверждает первый порядок реакции.

Значения k вычислим по результатам каждого эксперимента отдельно:

$$1) k = \frac{v}{c_{N_2O_5}} = \frac{2,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}}{0,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1},$$

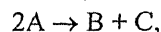
$$2) k = \frac{v}{c_{N_2O_5}} = \frac{4,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Значения k по двум экспериментам совпадают. Вычислим величину $t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{4,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}} = 0,14 \cdot 10^4 \text{ с} = 23,3 \text{ мин.}$$

Ответ. Экспериментальные данные подтверждают, что разложение N_2O_5 является реакцией первого порядка, для которой $k = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $t_{1/2} = 23,3 \text{ мин.}$

Реакции второго порядка. Для реакции второго порядка, например



кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2.$$

Из этого уравнения следуют единицы константы скорости реакции, а именно $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} / (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^2 = \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Представим его в форме зависимости

$$-\frac{dc_A}{c_A^2} = -k \cdot dt.$$

Проинтегрируем это уравнение в пределах от c_0 до c и от 0 до t :

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt, \quad \frac{1}{c} \Big|_{c_0}^c = k \cdot t \Big|_0^t,$$

и получим

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t. \tag{4.27}$$

Линеаризованная форма уравнения

$$1/c = k \cdot t + 1/c_0 \quad (4.28)$$

представлена в виде графика на рис. 4.6, в. Наклон прямой линии равен k .

Для определения времени полупревращения $t_{1/2}$ в уравнении (4.28) заменим $c = c_0/2$ и получим

$$\frac{1}{c_0/2} = k \cdot t_{1/2} + \frac{1}{c_0}$$

Отсюда

$$\frac{1}{c_0} = k \cdot t_{1/2}$$

или

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0} \quad (4.29)$$

Время полупревращения в реакциях второго порядка зависит от начальных концентраций реагирующих веществ.

Многие гомогенные реакции в газовой фазе и значительная часть реакции в растворах протекают по типу реакций второго порядка.

Пример 4.11. Для реакции $2C_4H_{6(g)} \rightarrow C_8H_{12(g)}$ получены экспериментальные данные, характеризующие зависимость концентрации C_4H_6 от времени:

Концентрация C_4H_6 , моль/дм ³	0	1000	2000	3000	4000	5000
Время, с	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$	$0,45 \cdot 10^{-2}$	$0,35 \cdot 10^{-2}$	$0,29 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$

Определим порядок реакции и вычислим значения k и $t_{1/2}$.

Решение. Предположим, что реакция имеет первый или второй порядок. В соответствии с уравнениями (4.25) и (4.28) вычислим значения $\log c$ и $1/c$ и проанализируем возможность выполнения линейной зависимости $\log c$ или $1/c$ от t . Результаты расчетов приведены ниже.

t, c	$c_{C_4H_6}$, моль/дм ³	$\log c$	$1/c$
0	$1,01 \cdot 10^{-2}$	-2,00	99
1000	$0,62 \cdot 10^{-2}$	-2,21	164
2000	$0,45 \cdot 10^{-2}$	-2,35	222
3000	$0,35 \cdot 10^{-2}$	-2,46	286
4000	$0,29 \cdot 10^{-2}$	-2,54	345
5000	$0,25 \cdot 10^{-2}$	-2,60	400

Зависимость $\log c$ от t не является прямолинейной, и первый порядок реакции исключается. Однако зависимость $1/c$ от t оказывается прямолинейной, что подтверждает второй порядок реакции.

Исходя из наклона прямой, определяем константу скорости реакции.

$$k = \frac{\Delta(1/c)}{\Delta t} = \frac{122 \text{ дм}^3 / \text{моль}}{2000 \text{ с}} = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3 (\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Вычисляем время полупревращения реакции.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0} = \frac{1}{6,1 \text{ дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}) \cdot 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ моль} / \text{дм}^3} = 16,2 \cdot 10^2 \text{ с.}$$

Ответ: реакция имеет второй порядок, $k = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с})$; $t_{1/2} = 16,2 \cdot 10^2 \text{ с.}$

Реакции третьего порядка. Для реакций $A + B + C \rightarrow D + F$ ограничимся простейшим случаем, когда $c_A = c_B = c_C$. Кинетическое уравнение реакции в этом случае приобретает вид

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^3.$$

Согласно этому уравнению константа скорости реакции выражается следующим образом: $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ с}^{-1} / (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^3 = \text{дм}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Интегрирование уравнения

$$-\frac{dc}{c^3} = k \cdot dt$$

приводит к выражению

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) \quad (\text{см. рис. 4.6,з}) \quad (4.30)$$

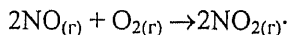
или

$$c = c_0 \left(\frac{1}{1 + 2k \cdot c_0^2 \cdot t} \right)^{1/2}. \quad (4.31)$$

Время полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot c_0^2}. \quad (4.32)$$

Уже отмечалось, что реакции третьего порядка встречаются редко. Примером может служить группа реакций типа



Аналогичные реакции третьего порядка возможны с участием H_2 , галогенов.

Элементарные стадии рекомбинации двух радикалов R^\bullet и третьей частицы M также протекают по типу реакций третьего порядка.

Определение порядка реакции. Экспериментальные методы являются обычными при определении порядка реакций. Теоретические расчеты возможны только в том случае, если подробно изучен механизм реакции.

Известно несколько методик определения порядка реакций по экспериментальным данным. Ознакомимся с некоторыми из них.

Согласно одной из методик определяют начальные скорости реакции при разных начальных концентрациях реагента. Зная, во сколько раз изменилась начальная концентрация реагента, определяют кратность изменения скорости реакции. Сопоставляя изменения концентрации и скорости, определяют порядок реакции. Именно эта методика определения порядка реакции применена при решении задачи в примере 4.10. Если реагентами являются два разных вещества, то при определении порядка реакции по одному из них другое вещество берут в значительном избытке и его концентрация в ходе реакции остается практически постоянной. В следующей серии экспериментов соотношение между реагентами изменяют на обратное.

Согласно другой методике измеряют концентрации реагирующего вещества в различные моменты времени и вычисляют значения константы скорости реакции по уравнениям первого, второго и третьего порядка. Только при использовании одного из уравнений значения k будут мало отклоняться от средней величины. В соответствии с порядком этого уравнения принимают порядок реакции.

Для определения порядка реакций широко применяют интегральные кинетические уравнения. Как показано на рис. 4.6, каждому порядку реакции соответствует прямолинейная зависимость в определенных координатах. Если по экспериментальным данным одна из них выполняется, то для реакции принимается соответствующий этому графику порядок. Таким путем был определен порядок реакции $2\text{C}_4\text{H}_6(\text{r}) \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}(\text{r})$ в примере 4.11.

Для определения порядка реакции используют также значения времени полупревращения $t_{1/2}$. Значения $t_{1/2}$ по-разному зависят от начальной концентрации реагента c_0 для реакций разного порядка. Об этом свидетельствуют уравнения (4.21), (4.26), (4.29) и (4.32). Для реакций нулевого порядка величина $t_{1/2}$ прямо пропорциональна величине c_0 , для реакций первого порядка – не зависит от c_0 , для реакций второго порядка – пропорциональна величине $1/c_0$, для реакций третьего порядка – пропорциональна величине $1/c_0^2$. Определив экспериментально значения $t_{1/2}$ при разных начальных концентрациях реагента c_0 и проанализировав зависимость $t_{1/2}$ от c_0 , делают заключение о порядке реакции.

Метод Оствальда – Ноесса позволяет оценить величину порядка реакции n , выполнив два эксперимента при разных значениях c_0 , то есть при c'_0 и c''_0 . Для вычисления используют формулу

$$n = 1 + \frac{\lg(t'_{1/2} / t''_{1/2})}{\lg(c''_0 / c'_0)}. \quad (4.33)$$

В настоящее время существуют математические программы для вычисления величин k и n по экспериментальным данным.

4.3. Кинетика реакций в растворах

Переходя к обсуждению кинетики реакций в растворах, целесообразно представить, какое сходство и какие различия следует ожидать между реакциями в растворах и газофазными реакциями.

Факторы, влияющие на скорость реакции в растворах. Жидкости обладают значительно большей плотностью, чем газы. Молекулы реагентов оказываются расщепленными между молекулами растворителя, которые, как правило, присутствуют в растворе в большом избытке. Прежде чем происходит взаимное столкновение молекул реагентов, они неоднократно сталкиваются с молекулами растворителя.

Столкновение одновременно более чем трех частиц в газах оказывается маловероятным. Но в элементарном акте в растворе приходится учитывать не только столкновение частиц реагентов, но и присутствие вблизи них 10 – 20 молекул растворителя. Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул в жидкостях и газах одинакова (при одной и той же температуре). Однако в жидкостях, в отличие от газов, потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия превышает кинетическую энергию поступательного движения молекул. Поэтому взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя нередко оказывают существенное влияние на кинетику реакций.

Несмотря на плотную упаковку молекул в жидкостях, в их структуре сохраняются пустоты. Так, в воде с ее льдоподобным каркасом остаются пустоты в сетке, образованной водородными связями между молекулами H_2O . Пустоты структуры растворителя выступают как «клетки», в которые попадают молекулы реагентов. Если молекулы в газах, испытывая столкновение, разлетаются в стороны друг от друга за время порядка 10^{-11} с, то в «клетках» структуры растворителя молекулы остаются вместе в течение примерно 10^{-10} с. Молекулы в «клетках» испытывают колебательное движение и многократно сталкиваются друг с другом, что повышает вероятность реакции между ними. Казалось бы скорость реакций в растворах за счет «клеточного эффекта» должна существенно повышаться. Но этот эффект в значительной мере гасится низкой вероятностью попадания двух частиц реагентов в одну и ту же «клетку» и последующего выхода частиц из «клетки».

Из сказанного ясна сложность поведения частиц реагентов в растворах, ею обусловлены трудности анализа кинетики реакции такого типа. Для облегчения анализа обычно выделяют некоторые общие факторы, которые влияют на кинетику реакций в растворах. Они следующие:

1. Скорость процесса, при котором разделенные молекулы сближаются друг с другом и становятся соседями (скорость столкновений).
2. Продолжительность периода, когда соседние молекулы остаются вместе (продолжительность столкновения). Молекулы колеблются и сталкиваются между собой много раз.
3. Энергия и ориентация двух сталкивающихся молекул, которые должны удовлетворять требованиям реакции.

Первый и третий факторы действуют при реакциях как в растворах, так и в газовых фазах, и лишь второй фактор проявляется исключительно при реакциях в растворах. Для растворов типична ситуация, когда скорость реакции определяется только одним из трех перечисленных факторов.

Если скорость реакции контролируется частотой столкновений молекул реагентов, то за основу количественного описания кинетики и таких реакций принимают уравнение Траутца – Льюиса:

$$k = Z e^{-E_a/RT} = \frac{N_A}{1000} (r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8\pi \cdot k_B \cdot T}{\mu} \right)^{1/2} e^{-E_a/RT}. \quad (4.34)$$

Символы физических величин, входящих в это уравнение, расшифрованы ранее (см. уравнение (4.11)).

Если каждое столкновение частиц завершается реакцией, то скорость химического превращения может быть очень высокой. Но в этом случае в растворах появляется другой скоростьконтролирующий фактор – диффузия. Именно она обеспечивает сближение и столкновение частиц реагентов. В газовой фазе этот фактор обычно не играет скоростьопределяющей роли.

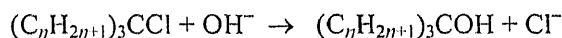
Второй из перечисленных факторов способствует созданию условий для взаимных контактов молекул или ионов реагентов, заключенных в «клетку».

Третий фактор указывает на скоростьопределяющую роль энергии и взаимной ориентации частиц реагентов при их столкновении. Именно с величиной E_a может быть связана скорость реакции. При этом константа скорости реакции в растворе выражается обычным уравнением:

$$k = Z e^{-E_a/RT}.$$

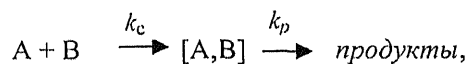
Низким значениям E_a ($E_a \leq 40$ кДж/моль) соответствуют быстрые реакции.

Роль третьего фактора проявляется также через требование оптимальной ориентации сталкивающихся молекул или молекулярных ионов, что обычно становится существенным для молекул или ионов сложного состава и строения. Так, механизм реакций



может быть разным в зависимости от состава углеводородного радикала. На примере этих же реакций показано, что растворитель также играет заметную роль, поскольку он влияет на стабильность активированного комплекса.

Быстрые и медленные реакции в растворах. Бимолекулярную реакцию в растворе можно представить упрощенно следующим уравнением:



где $[A, B]$ – молекулы реагентов в «клетке».

Первая стадия выражает столкновение молекул реагентов, приводящее к ограничению их поступательного движения в пределах пространства «клетки», и вторая стадия – химическая реакция образования продуктов; k_c и k_p – константы скорости первой и второй стадий соответственно. Если стадия образования продуктов реакции является очень быстрой, то скорость реакции определяется скоростью столкновений

молекул реагентов, которые, в свою очередь, контролируются диффузией ионов или молекул (*диффузионно-контролируемые реакции*). Частоту столкновений молекул оценивают на основе теорий Смолуховского – Дебая. Для вычисления константы скорости реакции используют уравнение

$$k_c = -\frac{4\pi N_A}{1000} \cdot (D_A + D_B) \cdot (r_A + r_B) f, \quad (4.35)$$

где D_A и D_B – коэффициенты диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; f – фактор, который учитывает дальнедействующие силы, например электростатические, между сближающимися частицами реагентов.

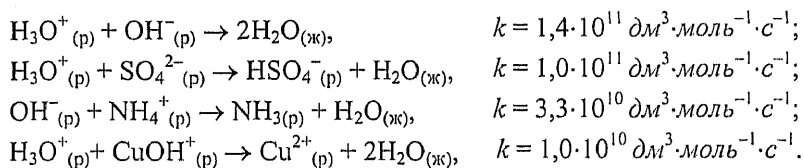
Если реакции в растворах контролируются диффузией и протекают с участием малых по размерам молекул или ионов ($r < 1 \text{ нм}$), то их энергия активации имеет низкие значения, обычно от 4 до 15 кДж/моль , что соответствует быстрым реакциям. Влияние температуры на скорость таких реакций относительно небольшое и выражается уравнением Стокса – Эйнштейна:

$$D = k_B \cdot T / 6\pi\eta r, \quad (4.36)$$

где η – вязкость раствора, сП .

Для реакций в водных растворах при 25 °С между нейтральными частицами с радиусом $\approx 0,5 \text{ нм}$ константа скорости k_c имеет значения на уровне $10^{10} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а между противоположно заряженными ионами – $10^{11} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, время прохождения быстрых бимолекулярных реакций в водных растворах измеряется шкалой масштаба 10^{-6} с .

К быстрым диффузионно–контролируемым реакциям относится большое число таких взаимодействий в разбавленных водных растворах, в которых участвуют ионы H_3O^+ и OH^- . Эти ионы диффундируют в воде быстрее других, что обуславливает особенно высокие значения констант скоростей реакций. Сравним между собой константы скоростей некоторых реакций в водных растворах:

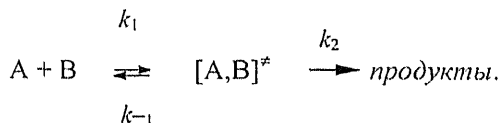


Самую высокую скорость в водных растворах имеет реакция нейтрализации. Скорость второй из приведенных реакций ниже из-за меньших значений коэффициента диффузии в воде ионов SO_4^{2-} по сравнению с ионами OH^- . Подобным образом можно объяснить более низкие значения скоростей других реакций.

Медленные реакции в водных растворах проявляются при низких скоростях химической стадии процесса, то есть при условии $k_c \ll k_p$. Кинетика таких реакций осложнена эффектами, связанными с взаимодействием молекул реагентов и воды.

На нее влияют концентрация ионов в растворах, гидратация реагирующих частиц, участие молекул воды в реакциях в качестве реагента, промежуточного вещества, продукта или катализатора.

Применение теории активированного комплекса к анализу реакций в растворах. Обычно через образование активированного комплекса проходит наиболее энергетически выгодный путь по поверхности потенциальной энергии от реагентов до продуктов реакции. Уровень энергии активированного комплекса соответствует переходному состоянию. Уравнение (4.13), выражающее в общем виде реакции в газовой фазе, можно повторить для реакций в растворах:



В условиях равновесия первой (быстрой) стадии активность активированного комплекса $a_{AB^{\ddagger}}$ можно выразить через активности реагентов a_A и a_B и термодинамическую константу равновесия K_a^{\ddagger} :

$$a_{AB^{\ddagger}} = K_a^{\ddagger} \cdot a_A \cdot a_B. \quad (4.37)$$

Тогда скорость разложения активированного комплекса, определяющую скорость реакции в целом, представим через частоту его разложения $k_B t/h$ (см. уравнение (4.17)) и выразим уравнением

$$v = \frac{k_B T}{h} \cdot a_{AB^{\ddagger}} = \frac{k_B T}{h} \cdot K_a^{\ddagger} \cdot c_A \cdot c_B \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^{\ddagger}}, \quad (4.38)$$

где K_a^{\ddagger} – термодинамическая константа равновесия реакции образования активированного комплекса AB^{\ddagger} ; γ_A , γ_B , γ^{\ddagger} – коэффициенты активности реагентов и активированного комплекса соответственно.

Соотношения между коэффициентами активности и ионной силой растворов были проанализированы ранее (см. раздел 3.8).

С учетом перехода от концентраций к активностям уравнение для вычисления k можно представить в форме

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K_a^{\ddagger} \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^{\ddagger}} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^{\ddagger}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger 0}}{RT}\right), \quad (4.39)$$

где $\Delta G^{\ddagger 0}$ – стандартная свободная энергия активации, или в развернутой форме:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^{\ddagger}} \cdot e^{\Delta H^{\ddagger 0}/RT} \cdot e^{\Delta S^{\ddagger 0}/R}, \quad (4.40)$$

удобной для анализа температурной зависимости k . Несмотря на сложность в определении величин $\Delta H^{\neq 0}$ и $\Delta S^{\neq 0}$, их значения для некоторых реакций начинают публиковаться в научной литературе.

Существует также следующая методика вычисления величин k . Экспериментально определяют величину k_0 для реакции, протекающей в растворе при условиях состояния сравнения (бесконечно разбавленные растворы, где коэффициенты активности равны единице), и далее вычисляют константу k реакции в растворе с любой ионной силой, используя выражение

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}} \quad (4.41)$$

Пути расчета величин коэффициентов активности, включая γ^{\neq} , известны (см. раздел 3.8), что создает возможность для вычисления величины k .

Пример 4.12. Необратимая бимолекулярная реакция в водном растворе при температуре 298 K характеризуется следующими термодинамическими параметрами образования активированного комплекса: $E_a = 56 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta S^{\neq 0} = 12 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{K}^{-1}$. Вычислим время полупревращения реагентов.

Решение. Для вычислений используем уравнение (4.38)

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^{\neq}} \cdot e^{\Delta H^{\neq 0} / RT} \cdot e^{\Delta S^{\neq 0} / R}$$

Существует некоторое различие между величинами $\Delta H^{\neq 0}$ и E_a , а именно $\Delta H^{\neq 0} = E_a - RT$. Отсюда

$$\Delta H^{\neq 0} = E_a - RT = 56 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} - 0,008314 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = 53,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Вычислим величину k :

$$k = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}} \cdot e^{-53,5/2,5} \cdot e^{12/8,314} = 1,32 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$$

С учетом того, что реакция имеет бимолекулярный характер, $k = 1,32 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для бимолекулярной реакции типа $2A \rightarrow B + C$ или $A + B \rightarrow C + D$ при $C_A = C_B$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$$

Допустим, что $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$. Для этих условий

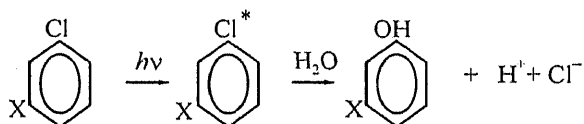
$$t_{1/2} = \frac{1}{1,32 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}} = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}$$

Ответ: время полупревращения необратимой бимолекулярной реакции при заданных условиях составляет $7,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}$.

4.4. Кинетика фотохимических реакций

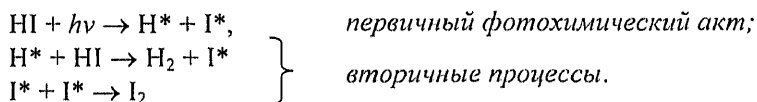
Тепловая энергия воплощается в поступательное и вращательное движение молекул и колебательное движение ядер атомов. При повышении температуры энергия перечисленных видов движения возрастает. Но вплоть до весьма высоких температур теплота не влияет существенно на энергию движения электронов. Они остаются в основном состоянии. Только при воздействии на вещества электромагнитных колебаний с частотой видимого и ультрафиолетового интервалов спектра электроны приобретают энергию, достаточную для их перескока с наиболее высоких по энергии заполненных МО на наиболее низкие по энергии незаполненные МО. Молекулы, включающие в себя такие атомы, переходят из основного состояния в возбужденное, их способность к химическим взаимодействиям резко возрастает, и они инициируют химические превращения, невозможные при тепловом возбуждении. Область химии, изучающая закономерности влияния электромагнитных колебаний видимого и ультрафиолетового интервалов спектра на реакционную способность веществ, называется *фотохимией*.

Прямые и непрямые фотохимические превращения. Прямое фотохимическое превращение – это изменение вещества непосредственно под действием поглощаемого света. Примером может быть превращение хлорорганических веществ в производные фенола:



Звездочкой отмечено возбужденное состояние молекулы.

При непрямом фотохимическом превращении процесс протекает как минимум в две стадии. Молекулы вещества, поглощающие излучение, вначале превращаются в короткоживущие активные частицы – фотореагенты (*первичный фотохимический акт*), которые на последующей стадии (стадиях) вызывают химические превращения без участия света (*вторичные процессы*). В качестве примера приведем фотохимическое превращение HI под действием излучения с длиной волны 254 нм. Реакция включает в себя следующие стадии:



Более детальное ознакомление с фотохимическими реакциями показывает, что переход молекул в возбужденное состояние при поглощении ими квантов излучения является сложным и многообразным процессом, подчиняющимся законам квантовой механики. Процесс возбуждения молекулы $\text{A} + h\nu \rightarrow \text{A}^*$ завершается приблизительно за 10–15 с. Поведение возбужденной молекулы A^* может быть разным: она может вновь вернуться в невозбужденное состояние или инициировать химические превращения. Тот или иной результат определяется временем жизни и свойствами молекулы A^* в возбужденном состоянии. Важной представляется возможность существования возбужденной молекулы в синглетном $^1\text{A}^*$ или триплетном

³A* состояниях. Немалое значение имеет то, что продолжительность существования триплетного состояния на 7 – 9 порядков больше, чем синглетного состояния.

Ознакомимся с природой синглетного и триплетного состояний на примере молекулы O₂. Мультиплетность ∞ равна числу возможных ориентаций в пространстве полного электронного спинового момента системы:

$$\infty = 2S + 1, \quad (4.42)$$

где S – спиновое квантовое число.

При четном числе электронов $S = 0, 1, 2, \dots$ и возможны лишь нечетные значения $\infty = 1, 3, 5, \dots$, которые называют синглетным, триплетным, квинтетным (и т.д.) состоянием. Молекула O₂ в основном состоянии имеет четное число электронов, а их суммарный спин $S = 1$ (рис.4.7). Согласно формуле (4.42) реализуется триплетное состояние ³O₂.

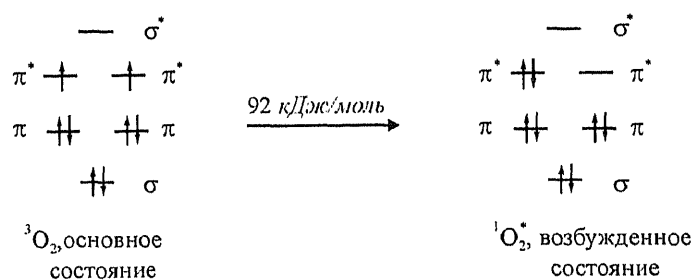
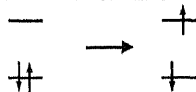


Рис.4.7. Молекула O₂ в триплетном и синглетном состоянии

Для перехода ³O₂ → ¹O₂ ($S = 0$) требуется затратить энергию в количестве 92 кДж/моль (см. приведенную ниже схему). Реакционная активность молекулы в синглетном состоянии возрастает. За счет свободной π*-МО молекула ¹O₂* способна принимать пару электронов и таким путем проявлять сродство к электроно-донорным молекулам, например олефинам.

При фотовозбуждении других молекул возможны распаривание электронов и переход одного из электронов на более высокий энергетический уровень (при $S = 0$).



Вещество в возбужденном состоянии оказывается более активным реагентом, чем в основном состоянии.

Если молекула в возбужденном синглетном состоянии не успевает вступить в химическое взаимодействие, то потеря ею избыточной энергии может происходить разными путями, которые схематически показаны на рис. 4.8.

В возбужденном состоянии молекула сталкивается с окружающими молекулами и отдает им часть своей избыточной энергии колебательного движения (колебательная релаксация). Далее может происходить испускание фотонов (флюоресценция) и возвращение молекулы в основное состояние (см. рис. 4.8,а). Но иногда вместо такого превращения молекула переходит из возбужденного синглетного состояния в возбужденное триплетное состояние (см. рис. 4.8,б). Продолжительность

существования возбужденного триплетного состояния значительно дольше, чем синглетного, и молекула сохраняет шанс вступить в химическое взаимодействие. Но если этого не происходит, то избыточная энергия триплетного состояния испускается (фосфоресценция) и молекула оказывается в основном состоянии.

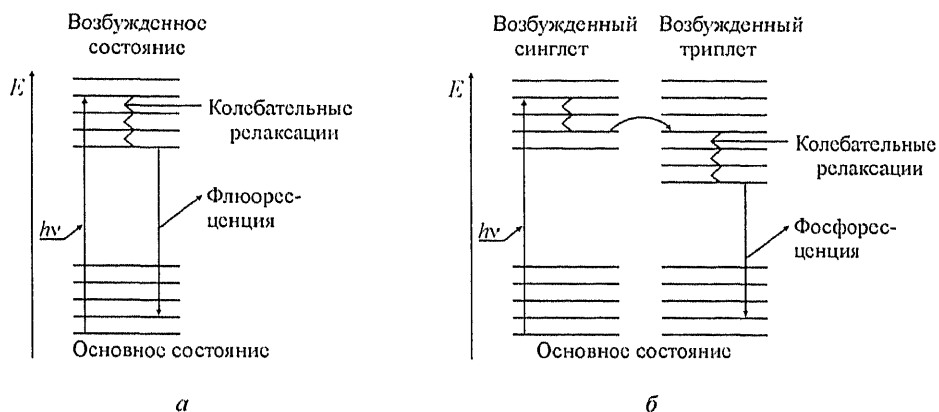
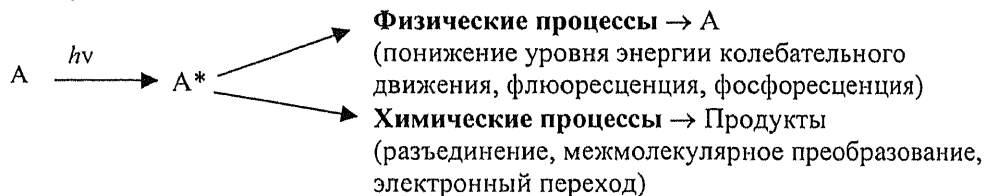


Рис. 4.8. Переход из основного в возбужденное состояние и обратно (в ходе обратного перехода проявляются: а – флюоресценция, б – фосфоресценция)

Химическое взаимодействие также может протекать в нескольких формах, таких как разведение, межмолекулярное объединение, электронный переход.

Нижеприведенная схема обобщает различные варианты поведения возбужденных молекул A^* .



Возможен также иной вариант возбуждения молекулы A , при котором кванты света поглощают молекулы совсем другого вещества, выступающего в качестве *фотосенсибилизатора*, затем передают энергию молекулам A . При дезактивации молекул A^* возможен дополнительный вариант: избыточная энергия возбужденных молекул полностью передается молекулам примеси M или стенкам сосуда.

Основные законы фотохимии. Основными считаются два закона. Первый из них – **закон Гротгуса – Дрепера**, который утверждает, что только поглощаемый веществом свет может произвести его химическое превращение. И поскольку поглощаются фотоны света с энергией $h\nu$, то согласно **закону Эйнштейна – Штарка** молекула, ответственная за первичный фотохимический процесс, поглощает один квант. Это второй из основных законов фотохимии.

Однако из закона Эйнштейна – Штарка вовсе не следует, что молекула при поглощении одного фотона преобразуется в одну молекулу продукта. За счет вторичных процессов число молекул продуктов реакции может отличаться от числа первичных фотохимических актов. *Отношение числа прореагировавших молекул к числу погло-*

ценных фотонов называется **квантовым выходом реакции** Φ_λ . 1 моль фотонов называется **эйнштейном**. Используя это понятие, можно записать

$$\Phi_\lambda = \frac{\text{число молей прореагировавшего вещества}}{\text{число поглощенных эйнштейнов}}. \quad (4.43)$$

Индекс λ указывает на то, что в первичном фотохимическом акте молекулы поглощают свет определенной длины волны. Энергия квантов может оказаться недостаточной для совершения фотохимической реакции.

Поглощение света однородной средой характеризуется **законом Ламберта – Беера**

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (4.44)$$

где I_0 и I – интенсивности поступающего и проходящего через среду света соответственно, *моль фотонов*· см^{-2} · с^{-1} ; α – коэффициент поглощения света средой, см^{-1} ; l – длина пути света через среду, см .

Если в среде, например в водном растворе, содержится растворенное вещество, то уравнение (4.44) преобразуется к виду

$$I = I_0 e^{-(\alpha + \varepsilon c)l}, \quad (4.45)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения света веществом, $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; c – концентрация вещества, $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

При условии, что $\alpha \ll \varepsilon c$, уравнение (4.45) упрощается:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c l}. \quad (4.46)$$

Поскольку поглощенный свет $I_a = I_0 - I$, то

$$I_a = I_0 (1 - e^{-\varepsilon c l}). \quad (4.47)$$

Это уравнение справедливо только для света определенной длины.

Уравнение (4.47) можно представить в логарифмической форме:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l. \quad (4.48)$$

В такой форме чаще всего выражается закон Ламберта – Беера. Из уравнения следует, что доля поглощенного излучения не зависит от интенсивности поступающего излучения, но пропорциональна числу (концентрации) молекул, поглощающих излучение.

Скорость первичной фотохимической стадии реакции пропорциональна интенсивности света, поглощаемого веществом, то есть

$$-\frac{dc}{dt} = k' I_0 (1 - e^{-\varepsilon c l}), \quad (4.49)$$

где k' – коэффициент пропорциональности.

С учетом квантового выхода скорость фотохимической реакции, протекающей при поглощении света с длиной волны λ , выразится уравнением

$$-\frac{dc}{dt} = k' I_0 (1 - e^{-\varepsilon c l}) \Phi_\lambda. \quad (4.50)$$

При решении задачи нередко возникают особые условия. Если $\varepsilon \cdot c \cdot l \gg 1$ (велики значения l или ε), то уравнение (4.50) преобразуется к виду

$$-\frac{dc}{dt} = k' I_0 \cdot \Phi_\lambda. \quad (4.51)$$

Таким образом, скорость фотохимической реакции выражается уравнением нулевого порядка.

При поглощении света в тонком слое, когда величина l заменяется dx и интенсивность поглощения света выражается $\delta I = I_0 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot dx$, уравнение (4.50) принимает вид

$$-\frac{dc}{dt} = k' \cdot \Phi_\lambda \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot dx \cdot c = k \cdot c. \quad (4.52)$$

Фотохимическая реакция протекает по типу реакций первого порядка.

Пример 4.13. Фотохимическая реакция использована при получении этилена из гептан-4-она (кетона). При облучении химической системы светом с длиной волны $\lambda = 313$ нм квантовый выход составил 0,21. Для облучения использован свет лампы мощностью 100 Вт. Вычислим скорость образования этилена. Примем, что свет лампы полностью поглощается образцом.

Решение. Вычислим энергию фотонов света с $\lambda = 313$ нм.

$$E_\Phi = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot c \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot c^{-1}}{313 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 6,35 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Вычислим скорость испускания фотонов лампой мощностью 100 Вт. Вспомним, что $1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж/с}$.

$$\nu_\Phi = \frac{W}{E_\Phi} = \frac{100 \text{ Дж} \cdot c^{-1}}{6,35 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}} = 1,57 \cdot 10^{20} \text{ фотон} \cdot c^{-1}.$$

Вычислим скорость синтеза этилена.

$$\nu_{\text{эт}} = \frac{\nu_\Phi}{N_\lambda} \cdot 0,21 = \frac{1,57 \cdot 10^{20} \text{ фотон} \cdot c^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ фотон} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot 0,21 = 5,48 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot c^{-1}.$$

Ответ: скорость фотохимического синтеза этилена в заданных условиях составляет $5,5 \cdot 10^{-5}$ моль c^{-1} .

Практическое значение фотохимических реакций. Их значение трудно переоценить. Именно фотохимические реакции обеспечивают жизнь на Земле, т.к. они яв-

ляются способом поглощения солнечной энергии. Часть энергии солнечного излучения поглощается в атмосфере, существенно повышая температуру в некоторых ее слоях. Солнечная энергия, достигающая поверхности Земли в безоблачный летний день, составляет по мощности около $1 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$. В результате фотосинтеза на Земле ежегодно синтезируется более 100 млрд т органических веществ. При фотосинтезе усваивается такое количество энергии, которое во много раз больше всей энергии, используемой человечеством.

Прямые и непрямые фотохимические процессы протекают в атмосфере и атмосферной воде. Образуются кислородсодержащие частицы $^1\text{O}_2$, OH^\bullet , H_2O_2 и органические пероксиды, обладающие высокой реакционной способностью. Они способны вступать в химическое взаимодействие даже с очень инертными органическими соединениями. С фотохимическими реакциями связаны такие атмосферные проблемы, как образование смога, синтез тропосферного озона, разрушение стратосферного озона и другие.

Пример 4.14. Сельскохозяйственная культура выращивалась в течение 90 дней в открытом грунте, и ее урожайность составила $0,7 \text{ т/га}$ по сухому органическому веществу. Энтальпия реакции горения этого вещества равна 15 кДж/г . Энергия солнца, достигающая поверхности Земли, составляет в среднем около $700 \text{ Дж/с} \cdot \text{м}^2$. Предположим, что солнце светит 12 часов в день. Вычислим долю солнечной энергии, аккумулированную органическим веществом.

Решение. Вычислим энергию, излучаемую солнцем и поступающую на поверхность земли в течение 90 дней.

$$E_c = 700 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot (90 \cdot 12 \cdot 3600) \text{ с} = 2,7 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Вычислим энергию, аккумулированную органическим веществом, выращенным на 1 м^2 площади поверхности земли.

$$E_{\text{о.в}} = 0,7 \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{га}^{-1} \cdot 10^{-4} \text{ га} \cdot \text{м}^{-2} \cdot 15000 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Отсюда доля аккумулированной солнечной энергии

$$\alpha = \frac{1,1 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}}{2,7 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}} = 4 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: доля солнечной энергии, аккумулированной органическим веществом, при заданных условиях составляет лишь $4 \cdot 10^{-4}$.

Комментарий: низкая доля солнечной энергии, использованной при фотосинтезе, объясняется тем, что инфракрасное излучение, несущее около половины солнечной энергии, не поглощается хлорофиллом. Существуют также другие причины, понижающие выход органического вещества. Даже в лабораторных условиях использование солнечной энергии обычно не превышает 0,3.

Другие методы активации молекул. В химии и технологии всё более расширяется круг методов, вызывающих активацию молекул и их последующие химические превращения или взаимодействия. Ограничимся лишь кратким обсуждением таких реакций, как *радиационно-химические, плазмохимические и лазерохимические.*

Радиационно-химические реакции протекают под воздействием на вещества ионизирующих излучений: γ -лучей, α -частиц, β -частиц, нейтронов, быстрых электро-

нов и ядер, осколков деления ядер. Энергия таких частиц на 1 – 6 порядков выше, чем энергия фотонов. При радиационно-химических реакциях в газовой фазе образуются такие же виды частиц, как и при фотохимических реакциях, а именно возбужденные короткоживущие молекулы и ионы. В конденсированных средах ионизирующие излучения вызывают образование относительно долгоживущих свободных радикалов, ион-радикалов и различных стабильных продуктов. Так, в воде при облучении образуются радикалы OH^\bullet и H^\bullet , молекулярные продукты H_2 и H_2O_2 , ионы H_3O^+ и гидратированные электроны. Образование последних связано с захватом электронов средой в результате поляризации окружающих их молекул. Время жизни гидратированных электронов – тысячные доли секунды. Такие электроны проявляют сильную восстанавливающую способность. Под действием ионизирующих излучений в неводных средах образуются сольватированные электроны.

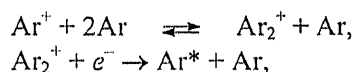
Радиационно-химические реакции характеризуются *радиационно-химическим выходом* G , который показывает число молекул, испытывающих превращение или образовавшихся вновь на 100 эВ поглощенной энергии излучения. Величина G является основным кинетическим параметром реакции данного типа. Для нецепных реакций в газовой фазе радиационно-химический выход обычно не превышает несколько единиц. Радиационно-химический выход гидратированного электрона равен 2,7 – 2,9.

Ионизирующие излучения высоких энергий вызывают дефекты в структуре твердых тел. Под действием ионизирующих излучений происходит разложение твердых неорганических веществ со слабыми химическими связями. Так, нитраты щелочных металлов переходят в нитриты, выделяя кислород. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществами приводит к образованию в них радикалов, положительных и отрицательных ионов. Образовавшиеся активные частицы вызывают процессы полимеризации органических веществ. Радиационной полимеризации подвержены почти все мономеры. С помощью радиационной полимеризации получают полимеры, привитые сополимеры, их модификации.

Плазмохимические реакции протекают в газовой фазе, перешедшей в особое состояние. Плазма – газ, содержащий заряженные частицы (электроны, ионы). Различают низкотемпературную и высокотемпературную плазму. В низкотемпературной плазме средние значения энергий электронов и ионов меньше значения потенциала ионизации частиц газа. Для химии представляет интерес низкотемпературная плазма с температурой 2000 – 20000 K при давлениях в диапазоне $10^{-5} - 10^3$ МПа. Низкотемпературную плазму получают при повышении температуры газа или в тлеющем электрическом разряде (разряд при низких давлениях газа).

В отличие от низкотемпературной, высокотемпературная плазма полностью ионизирована. Ее получают, нагревая газ в дуговых или высокочастотных разрядах.

Плазмохимические реакции осуществляются в низкотемпературной плазме. В плазме атомарных газов возможно образование кластеров типа Ar_2^+ :



где Ar^* – возбужденный атом.

Молекулярные вещества в плазме распадаются и ионизируются. Например:



Такой процесс может происходить только при повышенных температурах из-за высокой энергии сродства молекул к электрону.

Кинетика плазмохимических реакций выражается законами обычной кинетики, но время t в кинетических уравнениях заменяется фактором удельной энергии U/v , где U – активная мощность разряда, а v – объемная скорость потока газа.

Скорости плазмохимических реакций велики (длительность контакта реагентов может составлять всего $10^{-3} - 10^{-5}$ с), что позволяет перерабатывать большие количества веществ в небольших по объему аппаратах. Плазмохимической переработке поддаются трудноперерабатываемые виды сырья, отходы производств. Существуют, например, плазмохимические процессы получения ацетилена, этилена и технического водорода пиролизом углеводородного сырья. Плазмохимические реакции используются в микроэлектронике для нанесения пленок и модифицирования поверхности различных материалов.

Лазерная химия включает в себя процессы, которые стимулируются лазерным излучением. Обычно используют инфракрасное (ИК) лазерное излучение, которое вызывает резонансное возбуждение колебательных форм движения молекул. Энергия ИК излучения относительно низка, и энергия возбужденных молекул, как правило, оказывается много меньше энергии активации стимулируемой реакции. Поэтому иницирование реакций возможно лишь при условии, что интенсивность ИК излучения становится выше некоторого минимального (порогового) значения. Полагают, что накопление энергии идет на колебательно-возбужденных молекулах. Такое состояние молекул является неустойчивым, и энергия может перейти в поступательное движение. Величина пороговой интенсивности ИК излучения зависит от ряда факторов, включая давление поглощающих газов. С увеличением давления пороговая интенсивность понижается, что проявляется в диапазоне от очень низких давлений до давлений 15 – 20 кПа.

Наиболее интересная область применения лазерной химии – разделение изотопов. Действие ИК излучений очень избирательно. Подбирая частоту ИК излучения, удастся подвергнуть возбуждению (или диссоциации) молекулы, включающие в себя один из изотопов, не затрагивая другие.

Лазерную технологию применяют для синтеза гидридов бора, фреонов.

4.5. Катализаторы и катализ

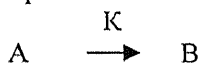
Катализаторы все шире используются в химической технологии и лабораторной практике. В настоящее время примерно 1/6 часть химической продукции получают на основе каталитических процессов. Многие процессы в природе протекают с участием катализаторов. Типы катализаторов разнообразны, но основные принципы их действия имеют достаточно общий характер.

Основные принципы действия катализаторов. Как известно, *катализатор* есть вещество, которое увеличивает скорость реакции, но не входит в состав продуктов реакции. Катализаторы вступают в промежуточное взаимодействие с реагирую-

щими веществами и направляют реакцию по такому пути, который оказывается наиболее выгодным в энергетическом отношении. Принцип действия катализаторов, заключающийся в понижении энергии активации, в любом случае одинаков, но реализуется разными способами. Увеличение скорости химической реакции под действием катализатора называют *катализом*. Существуют также вещества, которые замедляют химическое реакции. Иногда их называют отрицательными катализаторами, но чаще – *ингибиторами*.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При *гомогенном катализе* катализатор и реагенты находятся в одной и той же фазе (либо смесь газов, либо растворы), при *гетерогенном катализе* – в разных фазах (катализатор – твердое вещество, реагенты – газы или жидкости). Промежуточное положение между ними занимает *мицеллярный катализ*, при котором в качестве катализатора выступают коллоиды. Важную группу каталитических реакций в природе составляют *ферментативные реакции*. Они ускоряются биологическими катализаторами – *ферментами* (*энзимами*). Вместе с тем, существуют ингибиторы ферментов, которые вызывают торможение ферментативных реакций.

В качестве характеристик катализаторов используют каталитическую активность, селективность, срок службы. Мерой каталитической активности является число оборотов катализатора. Так, для гомогенной каталитической реакции



при скорости ν ($\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), выраженной уравнением

$$\nu = \frac{dc_B}{dt},$$

число оборотов катализатора (с^{-1})

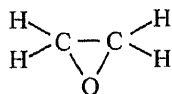
$$N = \frac{\nu}{c_K}, \quad (4.53)$$

где c_K – концентрация катализатора, $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Следовательно, каталитическая активность тем выше, чем большая скорость достигается при меньшей концентрации катализатора. Самая высокая каталитическая активность у ферментов – $10^2 \dots 10^5 \text{ с}^{-1}$, низкая – у катализаторов кислотно-основного действия – $10^{-7} \dots 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (при 298 K).

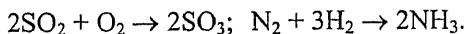
Активность катализаторов гетерогенных реакций обычно оценивают по скорости реакции, отнесенной к единице поверхности катализатора. Их активность может существенно повышаться в присутствии небольших добавок некоторых веществ, которые называют *промоторами*.

Селективность катализаторов – способность их ускорять среди многих возможных реакций только ту, которая приводит к образованию нужного продукта. Например, при окислении этилена кислородом термодинамически предпочтительными продуктами являются CO_2 и H_2O . Но в присутствии серебра как катализатора получают оксид этилена



Выбор селективных катализаторов в значительной мере связан с типом катализируемых реакций. Так, *кислотно-основные* реакции ускоряются кислотами или основаниями, а *окислительно-восстановительные реакции* – преимущественно переходными металлами и их соединениями, которые способны легко изменять свою степень окисления.

Лишь в немногих процессах селективность катализаторов не играет существенной роли, т.е. образование других продуктов, кроме целевого, термодинамически маловероятно. Примеры таких процессов:



Сроки службы (времена жизни) катализаторов неодинаковы. Некоторые из них обладают способностью ускорять реакции в течение длительного периода их эксплуатации, а другие разрушаются или теряют каталитическую активность достаточно быстро. На них постепенно действуют вещества, участвующие непосредственно в каталитической реакции, или небольшие количества примесей некоторых веществ в составе реагентов (каталитические яды). Например, многие катализаторы полимеризации алкенов разрушаются в присутствии даже ничтожно низких концентраций O_2 .

Некоторые катализаторы, потерявшие активность, удается регенерировать, например катализаторы процесса риформинга. Их поверхность, в рабочем состоянии занятая частицами металла, покрывается в ходе эксплуатации слоем углерода и теряет каталитическую активность. При регенерации таких катализаторов технологический процесс останавливают и углерод выжигают.

Энергии активации каталитических реакций подразделяют на истинные и эффективные. Энергии активации элементарных стадий называют истинными ($E_{a,1}, E_{a,2}, \dots$). Эффективной называют ту энергию активации ($E_{a,\text{эф}}$), которую вычисляют по экспериментальным данным с помощью уравнения Аррениуса ($k = A \cdot e^{-E_{a,\text{эф}}/RT}$) по наклону прямой выражающей зависимость $\ln k$ от $1/T$. Величина $E_{a,\text{эф}}$ может иметь разные соотношения с $E_{a,i}$. Для двухстадийной каталитической реакции возможные варианты соотношений между $E_{a,\text{эф}}$ и $E_{a,i}$ проиллюстрированы на рис. 4.9.

Если скорость второй стадии значительно выше, чем обратной реакции по первой стадии, то есть $k_{-1} \ll k_2$, то первая стадия является лимитирующей и $E_{a,\text{эф}} = E_{a,1}$ (см. рис. 4.9,а). Величина $E_{a,\text{эф}}$ оказывается истинной. Отметим также, что ΔH_1 – энтальпия первой стадии ($\Delta H_1 < 0$), а величина ΔH характеризует общую энтальпию реакции ($\Delta H < 0$). Согласно другому варианту вторая стадия является лимитирующей поскольку $k_{-1} \gg k_2$. В этих условиях устанавливается равновесие по первой стадии. Эффективная энергия активации определяется суммой $E_{a,\text{эф}} = E_{a,2} + \Delta H_1$ (см. рис.4.9,б). В зависимости от знака ΔH_1 (первая стадия реакции может быть не только экзотермической, но и эндотермической) величина $E_{a,\text{эф}}$ может оказаться либо меньше, либо больше истинной $E_{a,2}$.

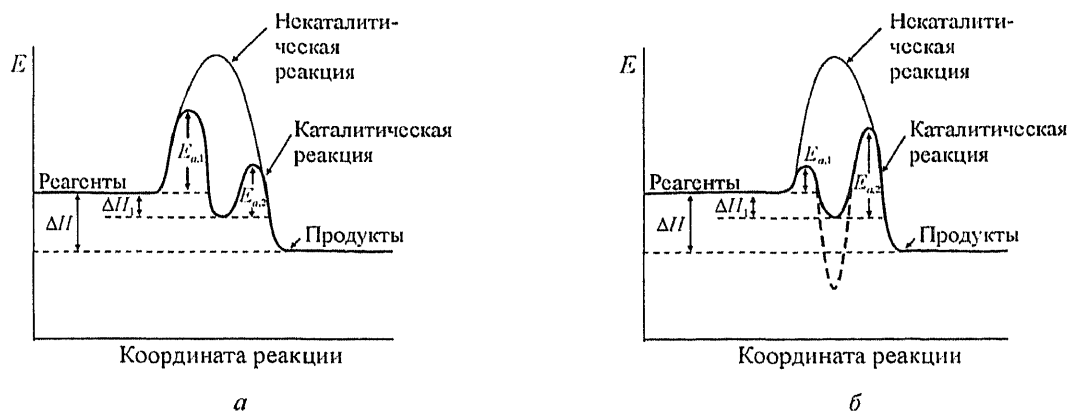


Рис.4.9. Профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции для двух-стадийной каталитической реакции: а – $E_{a,эф} = E_{a,1}$; б – $E_{a,эф} = E_{a,2} + \Delta H_1$ (при $\Delta H_1 < 0$)

На рис. 4.9,б штриховой линией показано изменение энергии системы для случая, когда происходит образование излишне стабильного комплекса с катализатором, превращение которого в продукты реакции становится энергетически невыгодным. Устойчивый комплекс могут образовать с катализатором примеси (каталитические яды). Каталитическая реакция прекращается.

С величиной $E_{a,эф}$ обычно связывают скорость каталитических реакций. Чем меньше энергия активации, тем больше скорость. Действительно, энергия активации реакции гидролиза сахарозы в присутствии ионов H_3O^+ составляет 107 кДж/моль, но понижается до 36 кДж/моль при добавлении небольших количеств фермента. Такому уменьшению энергии активации соответствует увеличение скорости реакции гидролиза сахарозы на 22 порядка.

Однако величина E_a является не единственным фактором, определяющим скорость каталитических реакций. Например, при гидролизе аденозинтрифосфорной кислоты в присутствии ионов H_3O^+ и фермента миозина значения энергии активации составляют 84,8 и 84,0 кДж/моль соответственно, т.е. почти одинаковы. Однако скорость реакции в присутствии фермента возрастает примерно в 10^{14} раз по сравнению с реакцией в присутствии ионов H_3O^+ . Возникновение кажущегося противоречия объясняется проявлением роли энтропии активации ΔS^\ddagger . Относительный вклад величин $E_{a,эф}$ и ΔS^\ddagger в ускорение каталитических реакций определяется их механизмом. Если разрыв связей в молекулах реагентов предшествует образованию активированного комплекса (диссоциативный механизм), то величине ΔS^\ddagger свойственны положительные значения и скорость реакции возрастает независимо от высоких значений $E_{a,эф}$. Но если при образовании активированного комплекса разрыв связей в молекулах реагентов и образование новых связей протекают одновременно (синхронный механизм), то величина ΔS^\ddagger имеет отрицательное значение, а величина E_a оказывается низкой и благоприятствует высокой скорости реакций.

Пример 4.15. Определена энергия активации для реакции разложения озона $O_{3(r)} + O_{(r)} \rightarrow 2O_{2(r)}$ в присутствии катализатора $NO_{(r)}$ и в его отсутствии, полученные значения равны 11,9 и 14,0 кДж/моль соответственно. Определим отношение констант скоростей каталитической и некаталитической реакции при 25 °С. Предэкспоненциальный множитель A примем одинаковым для обеих реакций.

Решение. Молекулы реагентов достаточно простые, что позволяет при оценке констант скоростей реакций ограничиться значениями E_a . Поэтому можно составить уравнения:

$$k' = A \cdot e^{-E_a'/RT}$$

$$k'' = A \cdot e^{-E_a''/RT}$$

Получим их отношение и проведем вычисления.

$$\frac{k'}{k''} = e^{-(E_a' - E_a'')/RT} = e^{-(11,9 - 14,0) \cdot 10^3 / 8,314 \cdot 298} = 2,3.$$

Ответ: скорость разложения O_3 в присутствии катализатора NO возрастает в 2,3 раза по сравнению с реакцией в отсутствие катализатора.

Ознакомившись с общими принципами действия катализаторов, выделим те факторы, которые определяют успех каталитических реакций. Катализатор может оказать положительное влияние на скорость только той реакции, для которой $\Delta G < 0$. Катализатор должен обладать селективностью по отношению к реакции, в результате которой образуется требуемый продукт (продукты). Срок службы катализатора должен быть экономически оправдан.

Далее перейдем к обсуждению особенностей гомогенного и гетерогенного катализаторов.

Гомогенный катализ. Известно несколько типов гомогенных каталитических реакций, основанных на следующих процессах: образовании и распаде координационных соединений; связывании и освобождении молекул в комплексе, приводящем к перегруппировке лигандов; нуклеофильной атаке на координированные лиганды; окислению и восстановлению; окислительном присоединении и восстановительном отщеплении.

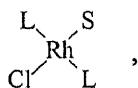
Рассмотрим более подробно первый из перечисленных типов реакций.

При образовании и распаде координационных соединений требуется, чтобы реагенты легко координировались ионами металлов и продукты легко высвобождались из координационной сферы. Оба процесса должны проходить при низких значениях E_a . Такая нестабильность (лабильность) комплекса определяется его координационной ненасыщенностью или слабостью координационных связей. Реакция осуществляется в форме каталитического цикла. В качестве примера ознакомимся с каталитическим циклом гидрирования алкенов (рис.4.10).

Катализатором выступает слабо координированный комплекс $Rh(I)$. На схеме (см. рис. 4.10) показан комплекс



Но он не входит в цикл и обычно оценивается как предшественник катализатора. Катализатором является комплекс (1)



включающий в свой состав слабо координированную молекулу растворителя S. Комплекс (1) координационно ненасыщен и способен присоединить молекулу одного из реагентов H₂, переходя в комплекс (2). На следующей стадии цикла идет замещение молекулы S молекулой второго реагента – алкеном – и образуется промежуточный комплекс (3), включающий в свой состав молекулы обоих реагентов, один из которых – водород – в форме координированных атомов. Далее образуется комплекс (4), в который вновь включается молекула растворителя S, двойная связь C = C разрывается, и освободившиеся связи у атомов C насыщаются атомами H, а образовавшаяся молекула алкана высвобождается из координационной сферы и становится продуктом реакции. Одновременно происходит регенерация координационно ненасыщенного комплекса Rh(I) (1), способного повторить следующий каталитический цикл.

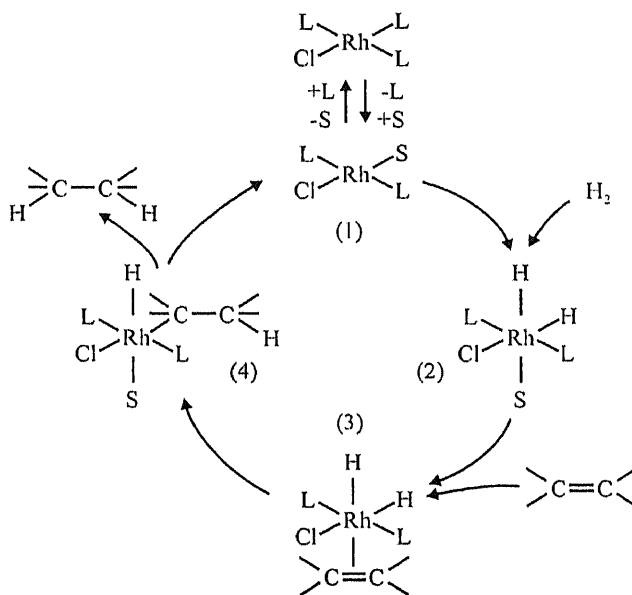
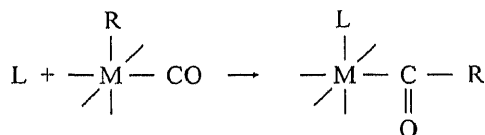


Рис.4.10. Основной каталитический цикл реакции гидрирования алкенов: L = PPh₃ (фосфан), S – молекула растворителя

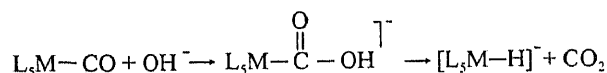
При знакомстве с другими типами гомогенных каталитических реакций не будем обсуждать полные каталитические циклы и уделим внимание лишь их ключевым звеньям.

Реакции, в которых связывание и освобождение молекул в комплексе приводит к перегруппировке лигандов, можно проиллюстрировать следующей схемой:

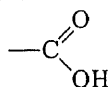


Поглощение молекулы (лиганда) L приводит к перегруппировке лигандов R и CO с образованием нового соединения с карбонильной группой.

Примером *нуклеофильной атаки на координированный лиганд* может быть образование карбоксильных групп из координированного карбонила:



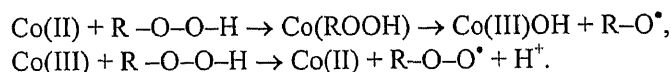
Понижение электронной плотности на лиганде CO вызывает атаку на него нуклеофила OH⁻, что приводит к образованию групп



В конечном итоге реакция приводит к выделению CO₂.

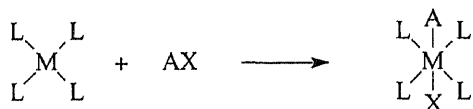
Реакции типа «окисление и восстановление» используются для каталитического окисления органических соединений с помощью комплексов металлов. Они основаны на возможности изменения степени окисления металла в парах Cu²⁺/Cu⁺, Co³⁺/Co²⁺ и Mn³⁺/Mn²⁺.

Н а п р и м е р:



Ионы металла контролируют реакцию за счет образования радикалов. Каталитический цикл включает в себя как окисление металла в комплексе, так и его последующее восстановление.

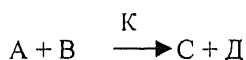
Окислительное присоединение и восстановительное отщепление включает в себя прямую реакцию



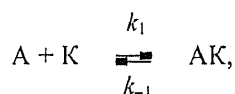
которая сопровождается диссоциацией молекул AX и отдельным координированием (присоединением) двух фрагментов, и обратную реакцию, вызывающую образование, высвобождение и включение в каталитический цикл ионов A⁺ и X⁻ или радикалов A[•] и X[•].

Скорость гомогенных каталитических реакций зависит от концентраций реагентов и катализатора (все они находятся в одной фазе).

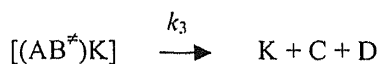
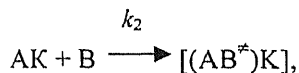
Так, для реакции



при обратимом взаимодействии катализатора K с одним из реагентов, например с веществом A,



и при последующем образовании и разложении активированного комплекса



скорость реакции выражается уравнением

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot c_A \cdot c_B}{k_{-1} + k_2 \cdot c_B} \cdot c_K, \quad (4.54)$$

где c_A , c_B и c_K – концентрации реагентов А, В и катализатора К соответственно. При выводе уравнения применен принцип стационарных концентраций.

Подводя итог отметим, что гомогенный катализ, как правило, обладает высокой селективностью, обеспечивает хороший отвод тепла, вырабатываемого сильно экзотермическими реакциями, но иногда создает трудности для выделения в индивидуальном виде продуктов реакции.

Гетерогенный катализ. Весьма широко распространенный в современной химической промышленности гетерогенный катализ позволяет вести процессы в широком температурном интервале. При его использовании обычно не составляет трудностей решение задачи разделения катализатора и продуктов реакции, т.к. твердый катализатор постоянно находится внутри аппарата, реагенты (газы, жидкости) поступают в аппарат с одного его края, а продукты выходят с другого.

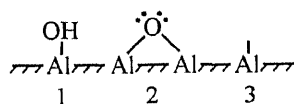
В качестве гетерогенных катализаторов используют как однофазные, так и многофазные твердые материалы. Например, однофазными катализаторами являются цеолиты (кристаллические алюмосиликаты, в структуре которых имеются каналы и полости, доступные для размещения молекул или ионов). Многофазные катализаторы обычно представляют собой более или менее инертные носители с развитой пористостью и большой удельной поверхностью, на которую нанесены в виде тонких частиц каталитически активные вещества. Типичные носители – γ - Al_2O_3 , силикагель, алюмосиликаты. На них наносят металлы – платину, родий и другие.

Эффективность гетерогенных катализаторов определяется величиной их удельной поверхности, химическим составом и структурой их поверхностного слоя. Удельная поверхность $S_{уд}$ (m^2/g) определяется по формуле

$$S_{уд} = \frac{S}{m_K}, \quad (4.55)$$

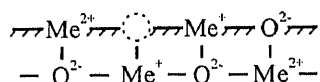
где S – общая площадь поверхности раздела фаз твердое вещество – газ или твердое тело – жидкость, m^2 ; m_K – масса катализатора, г. За счет высокой пористости величина $S_{уд}$ катализаторов достигает 5 ... 500 m^2/g .

На поверхности катализаторов формируются **активные центры**, природа которых весьма многообразна. Активные центры поверхности, типичные для оксида алюминия, показаны на нижеприведенной схеме:



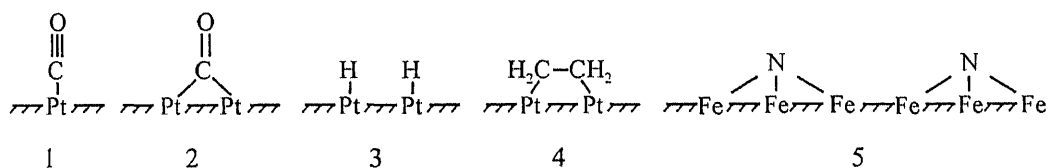
На схеме изображены: 1) OH-группа, действующая как слабая кислота Бренстеда (она способна отдавать протон); 2) атом O со свободными электронными парами, он является основанием Льюиса, т.е. проявляет способность отдавать одну или две пары электронов для образования координационной связи; 3) координационно ненасыщенный атом Al – кислота Льюиса, он способен принимать пару электронов другого атома и образовывать координационную связь. Наличие на поверхности металлооксидных катализаторов кислотных или основных активных центров позволяет отнести их к катализаторам *кислотно-основного* типа.

Для оксидов переходных металлов характерно изменение степени окисления металла. Такие катализаторы используют преимущественно в реакциях *окисления–восстановления*. Природа активных центров на их поверхности связана с образованием, например, анионных вакансий:



Штриховой линией на схеме показана анионная вакансия. Соседний с вакансией ион металла оказывается координационно ненасыщенным и способен взаимодействовать с молекулой реагента, образуя с ней поверхностное промежуточное соединение, участвующее в катализе.

Высокодисперсные металлы, нанесенные на поверхность пористых носителей, проявляют каталитическую активность. Особенно высокой каталитической активностью выделяются среди других металлов Pd, Rh, Pt, Ni и некоторые их сплавы. Поверхностные атомы металлов из-за их особого положения в кристаллической решетке оказываются координационно ненасыщенными. Наличие у атомов переходных металлов свободных от электронов орбиталей позволяет им вступать во взаимодействие с молекулами реагентов, нередко вызывая их диссоциацию. Некоторые варианты взаимодействия молекул реагентов с поверхностными атомами металлов показаны на схеме:



На схеме изображены: 1, 2 – варианты координирования CO; 3 – координированные атомы H после диссоциации молекулы H₂; 4 – этилен, связанный с двумя атомами Pt; 5 – координированные атомы N после диссоциации молекул N₂. Энергия, выделившаяся при образовании связей M–CO, M–H, M–N и других, компенсирует в той или иной мере энергию, необходимую для разрыва связей в молекулах участников реакции. Вновь образовавшиеся связи не должны быть настолько прочными, чтобы препятствовать последующему отрыву координированных атомов или молекул. При обсуждении механизма взаимодействия молекул реагентов с активными центрами катализаторов были использованы представления о координационном взаимодей-

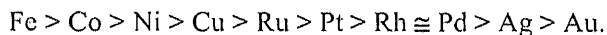
ствии, широко используемые в гомогенном катализе. Но при гетерогенном катализе эту стадию взаимодействия молекул реагентов с активными центрами более удобно анализировать с позиций представлений об адсорбции.

Адсорбцию (концентрирование вещества на поверхности тела) принято подразделять на *физическую и химическую (хемосорбцию)*. Физическая адсорбция не сопровождается образованием новых химических связей. При хемосорбции образуются химические связи сорбированных молекул с атомами, расположенными на поверхности катализатора. Нет сомнений относительно аналогии между хемосорбцией молекул при гетерогенном катализе и их координированием ионами металлов при гомогенном катализе. Так, диссоциативная хемосорбция H_2 (см. схему 3) аналогична окислительному присоединению H_2 к комплексам металлов. При хемосорбции CO и $H_2C \equiv CH_2$ (см. схемы 2 и 4) металлами образуются адсорбционные комплексы, химические связи в которых подобны тем, которые существуют в истинных комплексах.

Для катализа важно, чтобы адсорбционные комплексы обладали высокой активностью. Полагают, что она реализуется в ходе поверхностной диффузии хемосорбированных частиц, позволяющей им проводить перегруппировку с образованием продуктов реакции. Однако такой процесс становится возможным только при оптимальных значениях энергии связи в адсорбционных комплексах: они должны быть не очень слабые и не очень сильные. Это положение хорошо иллюстрируется каталитической реакцией разложения муравьиной кислоты на поверхности металлов:



Энтальпия образования формиатов металлов понижается в последовательности

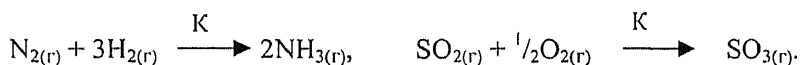


Сильные связи

Слабые связи

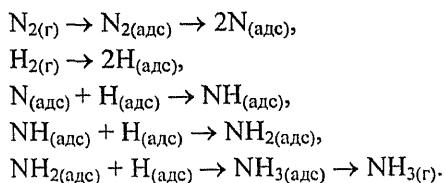
В соответствии с этой последовательностью наиболее высокой каталитической активностью обладают металлы платиновой группы, формиаты которых имеют промежуточную устойчивость. Высокая каталитическая активность металлов платиновой группы проявляется во многих других каталитических реакциях. Например, в автомобильных каталитических конверторах, обеспечивающих доокисление CO и углеводородов до CO_2 и восстановление NO_x до N_2 , активным компонентом катализаторов являются сплав $Pt - Re$.

В представлениях об адсорбции можно анализировать кинетику хорошо известных каталитических реакций



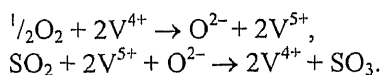
При синтезе NH_3 необходимо учитывать высокую устойчивость молекул N_2 . Скорость реакции во многом определяется скоростью диссоциаций молекул N_2 при хемосорбции. Молекулы H_2 диссоциируют значительно легче, чем молекулы N_2 . Хорошим катализатором таких процессов является металлическое железо с неболь-

шими количествами солей алюминия и калия и некоторых других промоторов. Механизм реакции включает в себя следующие стадии:



Для ускорения процесса диссоциации N_2 температуру процесса повышают, обычно до $400\text{ }^\circ\text{C}$, несмотря на снижение выхода реакции. Среди многих других испытанных металлов каталитическую активность в этой реакции проявляют кроме Fe только Ru и U. Разрыву связей $N\equiv N$ способствует также литий, но он не удобен для использования в технологии, т.к. образует устойчивый нитрид.

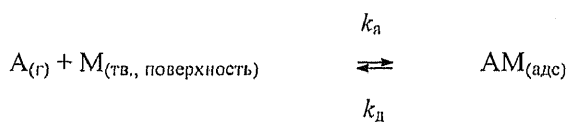
В качестве катализатора реакции окисления SO_2 обычно используют ванадат калия, нанесенный на силикагель. Предполагают, что в условиях каталитической реакции соль находится в расплавленном состоянии. Скорость реакции определяется стадией окисления V^{4+} до V^{5+} под действием O_2 . Каталитический цикл можно выразить следующей схемой:



В системе возможно частичное образование поливанадатного комплекса.

Количественное описание адсорбции затрагивает как равновесие, так и кинетику этого процесса.

Для описания равновесия адсорбции используют функциональную зависимость $a = f(P)$, где a – адсорбция, моль/г или моль/дм²; P – парциальное давление газа (или концентрация адсорбируемого вещества, моль/дм³). Такую зависимость называют изотермой адсорбции. Зависимость может иметь разный характер и выражаться разными изотермами адсорбции. Простейший тип изотермы основан на представлениях о равноценности адсорбционных центров поверхности и независимости адсорбции молекул от того, заняты или нет соседние центры. Для обратимой реакции адсорбции (константа скорости k_a) и десорбции (константа скорости k_d)



скорость адсорбции пропорциональна P_A и числу свободных центров на поверхности $N(1-\theta_A)$, где N – общее число центров, θ_A – степень их заполнения молекулами реагента А.

Тогда

$$v_{адс} = k_a P_A N(1-\theta_A).$$

Скорость десорбции пропорциональна числу адсорбированных частиц $N \cdot \theta_A$, то есть

$$v_{\text{дес}} = k_d \cdot N \cdot \theta_A.$$

При $v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}$ (равновесие)

$$\theta_A = k \cdot P_A / (1 - k \cdot P_A), \quad (4.56)$$

где $k = k_a/k_d$. Полученная зависимость – уравнение *изотермы Ленгмюра*.

Взаимосвязь кинетики и изотерм адсорбции нередко проявляется при гетерогенном катализе. Если скорость образования продукта каталитической реакции пропорциональна вероятности столкновения молекул реагента В, находящегося в газовой фазе, с молекулами реагента А, адсорбированного на поверхности катализатора, то скорость реакции выражается уравнением

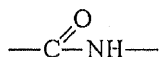
$$-\frac{dP_A}{dt} = k_{11} \cdot P_B \cdot \theta_A,$$

где k_{11} – константа скорости поверхностной реакции.

Полученное уравнение справедливо только при соблюдении условий, оговоренных выше. В действительности не выполняется прежде всего требование однородности поверхности адсорбционных центров катализаторов. Кстати, из-за неоднородности поверхности катализаторов гетерогенный катализ уступает гомогенному по селективности.

При определении кинетики гетерогенного катализа в промышленных реакторах приходится учитывать также нарушение условий равноступности поверхности катализатора для молекул реагентов. На скорость каталитического процесса начинают оказывать влияние стадии массопереноса (внешняя и внутренняя диффузии).

Ферментативный катализ. Ускоряет реакции с помощью биологических катализаторов – ферментов (энзимов). Играет исключительно важную роль в обмене веществ в живых организмах – растениях и животных. Все ферменты – белки, в том числе комплексы, состоящие из нескольких молекул белка. В свою очередь, белки представляют собой биополимеры, структурную основу которых составляют длинные полипептидные цепи, построенные из остатков α -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями C–N, входящими в пептидные группы



Структура белка показана на нижеприведенной схеме



В составе белков может быть 20 различных заместителей. Многочисленность вариантов их сочетаний в пептидной цепи в значительной мере определяет многообразие белков. Для процессов в живом организме нужны определенные белки. Поэтому белки пищи расщепляются под действием молекул воды с образованием аминокислот и белков с меньшей молекулярной массой, что показано на схеме (рис.4.11).

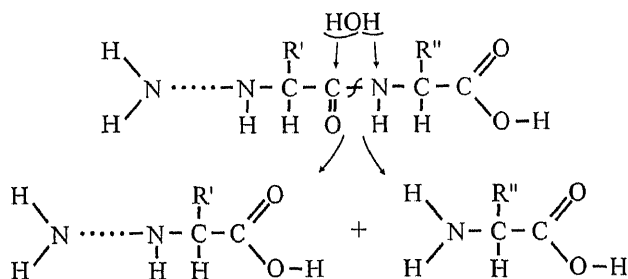


Рис.4.11. Схема расщепления белка под действием воды

Из этих веществ в живом организме синтезируются новые белки. Без участия ферментов реакции расщепления и синтеза белков идут очень медленно.

Реакцию ферментативного катализа можно выразить уравнением



где E – молекула фермента; S – молекула *субстрата*, т.е. того вещества, реакцию которого катализирует фермент; ES – комплекс фермента и субстрата; P – продукт реакции. Образование комплекса фермента и субстрата становится возможным благодаря *комплиментарности*, т.е. структурному соответствию. В широком смысле комплиментарность – структурное соответствие любых молекул или участков молекул, обуславливающее образование специфических комплексов.

Комплекс ES является активным состоянием, благодаря которому ускоряется реакция. Химические связи в субстрате ослабляются за счет соединения его с ферментом, что помогает образованию продукта реакции. Такой путь реакции, который включает в себя образование комплекса ES, состоит из стадий, имеющих более низкие значения энергии активации, чем реакция, идущая без фермента. На первый взгляд, происходит все так, как в любой каталитической реакции. Но природа каталитического действия ферментов оказывается весьма сложной. Ограничимся лишь упрощенными представлениями об *активных центрах ферментов*.

Ферменты, как и другие белки, построены из макромолекул (молекулярная масса $10^4 \dots 10^6$). Порядок следования аминокислотных остатков (с разными R) в полипептидной цепи определяет первичную структуру белка. Пространственная укладка атомов главной цепи (свертывание в спираль) формирует вторичную структуру. Распределение в пространстве всех атомов с формированием глобулы приводит к третичной структуре, а размещение в пространстве самих глобул – к четвертичной структуре.

Каталитическая активность ферментов связана с различными уровнями иерархической структуры. В объеме глобул фермента формируются активные центры (полости), в которые внедряются отдельные части макромолекулы субстрата и при выполнении комплиментарности происходит образование комплекса ES. В качестве приме-

ра ознакомимся с ферментом – карбоксипептидазой-А (содержит 307 аминокислот), включающей в свой состав ионы Zn^{2+} . Схема активного центра, участвующего во взаимодействии этого фермента с белком, представлена на рис.4.12.

Согласно схеме субстрат внедряется в активный центр фермента терминальной аминокислотной группой и частью связанной с ней пептидной цепи. Каталитические центры фермента вступают во взаимодействие с атомами субстрата. Так, ион Zn^{2+} образует связь с кислородом карбонильной группы субстрата. Это взаимодействие приводит к перераспределению электронной плотности на карбонильной группе, способствует разрыву соседней связи C–N и присоединению групп –ОН и –Н за счет молекулы H_2O (на схеме не показана). В итоге взаимодействия от цепи субстрата отделяется аминокислота, чему способствуют и другие связи субстрата с ОН– и NH_2 – группами фермента. По окончании реакции образовавшаяся аминокислота и оставшаяся часть макромолекулы субстрата покидают активный центр фермента и последний способен повторить каталитический цикл, причем многократно.

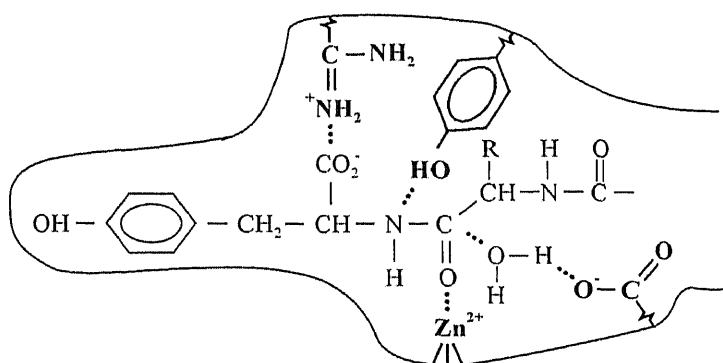


Рис.4.12. Схема активного центра с указанием связей между группами фермента и включенного в него фрагмента субстрата (жирным шрифтом изображены группы, относящиеся к макромолекуле фермента)

Ознакомление со схемой активного центра приводит к убеждению, что ферментативный катализ может быть очень селективным. Размеры и форма активного центра должны строго соответствовать той части субстрата, которая размещается в нем при катализе. Более того, образование всех химических связей между атомами фермента и субстрата также должно быть оптимальным в отношении как сочетаний различных групп атомов, так и энергии образующихся химических связей. Ферментативный катализ напоминает работу ключа, открывающего сейф.

Если фермент и субстрат соответствуют друг другу, то в присутствии фермента скорость реакции резко возрастает. За счет ряда факторов – образования комплекса ES, проявления полифункционального характера химического взаимодействия между ферментом и субстратом и изменения физических характеристик среды в области активного центра – общее ускорение реакции может достигать 10^{15} раз.

Скорость ферментативных реакций проанализируем на примере двухстадийного процесса, протекающего согласно уравнению



Фермент E и субстрат реагируют обратимо с образованием комплекса ES. При соблюдении принципа стационарных концентраций величина c_{ES} будет оставаться постоянной и, следовательно,

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 \cdot c_E \cdot c_S - k_{-1} \cdot c_{ES} - k_2 \cdot c_{ES} = 0.$$

Отсюда

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_S}{k_{-1} + k_2} c_E. \quad (4.59)$$

При ферментативном катализе исходные концентрации субстрата (c_{S_0}) и фермента (c_{E_0}) обычно имеют соотношение $c_{S_0} \gg c_{E_0}$. Поэтому величину c_E можно определить из уравнения материального баланса по ферменту:

$$c_E = c_{E_0} - c_{ES}.$$

Подставим значение c_E в предыдущее выражение и получим

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_S}{k_{-1} + k_2} (c_{E_0} - c_{ES}).$$

После преобразования уравнение приобретает вид

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_{E_0} c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} = \frac{c_{E_0} c_S}{k_M + c_S},$$

где $k_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ (константа Михаэлиса). Используя полученное выражение, можно составить уравнение скорости реакции (по накоплению продукта P):

$$v = k_2 \cdot c_{ES} = \frac{k_2 \cdot c_{E_0} \cdot c_S}{k_M + c_S}. \quad (4.60)$$

Полученная зависимость называется *уравнением Михаэлиса – Ментэн*.

Для начального периода реакции, когда $c_S \cong c_{S_0}$, уравнение (4.60) запишем в виде

$$v = \frac{k_2 \cdot c_{E_0} \cdot c_{S_0}}{k_M + c_{S_0}}, \quad (4.61)$$

где c_{E_0} и c_{S_0} – исходные концентрации фермента и субстрата.

Во многих случаях $k_2 \ll k_{-1}$, тогда $k_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$.

Если $c_{S_0} \gg k_M$, то

$$v = k_2 \cdot c_{E_0} = v_{\max}, \quad (4.62)$$

то есть скорость реакции не зависит от концентрации субстрата.

Пример 4.16. В организме человека содержится фермент–карбоангидраза, который катализирует гидратацию растворенного CO_2 и образование ионов HCO_3^- . Данная ферментативная реакция характеризуется следующими значениями констант: $k_2 = 6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ и $k_M = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Определим порядки реакции по негидратированному CO_2 и ферменту, а также скорость реакции в начальный момент времени. Исходные концентрации: $c_{(\text{CO}_2)_0} = 0,10$ и $c_{(\text{ферм})_0} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Решение. Ферментативную реакцию представим уравнением в общем виде:



где E – фермент; S – субстрат (негидратированный CO_2).

Скорость такой реакции выражается уравнение (14.60)

$$v = \frac{k_2 \cdot c_{E_0} \cdot c_{S_0}}{k_M + c_{S_0}}.$$

Поскольку $8 \cdot 10^{-3} \ll 1 \cdot 10^{-1}$, т.е. $k_M \ll c_{S_0}$, то уравнение (4.60) преобразуется к виду $v = k_2 c_{E_0} = v_{\text{max}}$. Отсюда следует, что реакция имеет первый порядок по ферменту и нулевой порядок по субстрату (CO_2). Скорость реакции: $v_{\text{max}} = 6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} = 6 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ответ: реакция гидратации растворенного CO_2 в крови человека в присутствии фермента характеризуется высокой скоростью: $v = 6 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Комментарий. При большом избытке субстрата по сравнению с ферментом можно предположить, что все активные центры фермента заняты в любой момент времени и изменение концентрации субстрата не будет сказываться на скорости реакции.

4.6. Когерентность в химических реакциях

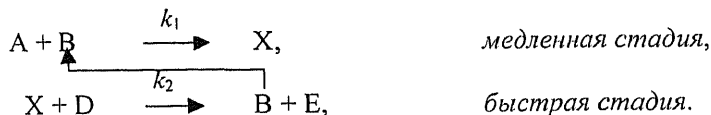
Когерентность – свойство химических систем формировать колебательные режимы реакции. Термин «когерентность» выражает синхронность колебательных процессов во времени (возможно, и в пространстве), что проявляется в периодическом изменении скорости реакции. Явление периодичности обнаруживается по выходу продуктов, эмиссии люминесценции, электрохимического тока или потенциала и т.д. Химические реакции, которым свойственны колебательные режимы, называются *колебательными*, или *периодическими*.

Химическая когерентность существует на двух уровнях – макроскопическом и квантовом. **Макроскопическая когерентность** проявляется в периодическом изменении во времени концентрации тех или иных соединений. **Квантовая когерентность** определяет реакционную способность импульсно приготовленного ансамбля реагирующих частиц. Такой ансамбль осциллирует между состояниями с разной реакционной способностью, и эти осцилляции моделируют выход продуктов реакции.

Классическим примером макроскопической когерентности является *реакция Белоусова – Жаботинского*. Это – окислительно-восстановительная реакция, причина колебаний концентраций в которой обусловлена наличием обратных связей между отдельными стадиями: реакция ускоряется образующимися продуктами (*автоката-*

лиз) и замедляется одним или несколькими веществами, вырабатываемыми на тех или иных ее стадиях (*ингибирование*).

В общем вид механизм автокаталитической реакции можно представить следующей последовательностью стадий:



В начальный момент времени существует только реагент А и реакция начинается с очень низкой скоростью. По мере накопления вещества В, выступающего в роли катализатора для первой стадии, скорость реакции возрастает и достигает максимума, что выражается равенством нулю производной

$$\frac{dc_A}{dt} = 0.$$

Снижение скорости реакции возможно, если один из продуктов выступает в качестве ингибитора (замедляет реакцию). За счет последовательного действия катализатора (инициатора) и ингибитора реакция проходит цикл, включающий в себя стадии повышения и понижения скорости реакции. Повторение циклов возможно при условии, что катализатор и ингибитор будет не только образовываться, но и расходоваться на отдельных стадиях реакции.

С учетом изложенных представлений проанализируем причины, вызывающие колебание концентраций некоторых веществ и скорости реакции Белоусова – Жаботинского. Механизм этой сложной реакции можно представить в виде трех обобщенных стадий:

- 1) $\text{BrO}_3^- + 2\text{Br}^- + 3\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow 3\text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,
- 2) $4\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow 4\text{Ce}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{BrCH}(\text{COOH})_2$,
- 3) $\text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 4\text{Ce}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^- + 4\text{Ce}^{3+} + \text{HCOOH} + 2\text{CO}_2 + 5\text{H}^+$.

В ходе реакции периодически изменяются концентрации ионов Br^- , Ce^{3+} и Ce^{4+} . Изменение концентрации ионов Br^- и Ce^{3+} с течением времени показано на рис. 4.13.

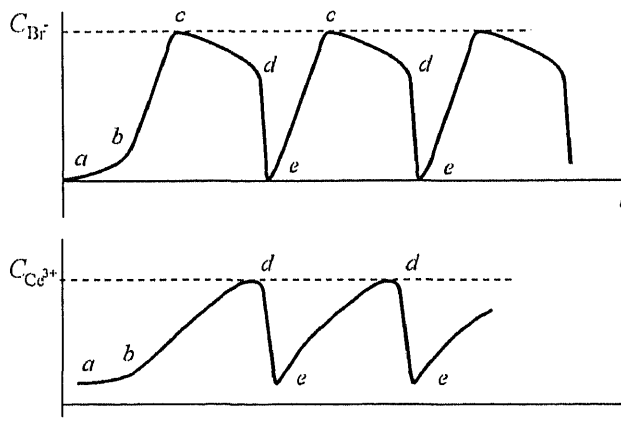


Рис.4.13. Периодическое изменение концентрации ионов Br^- и Ce^{3+} в ходе реакции Белоусова – Жаботинского

Колебание скорости данной реакции в значительной степени связано с влиянием ионов Br^- на вторую стадию реакции, которая имеет более сложный характер по сравнению с вышеприведенным уравнением. Увеличение концентрации ионов Br^- ингибирует эту стадию реакции, а понижение – ускоряет ее. В то же время колебание концентрации ионов Br^- в растворе связано с тем, что они расходуются в ходе первой стадии и это приводит к понижению их концентраций в растворе, а образовавшиеся на второй стадии ионы Ce^{4+} и $\text{BrCH}(\text{OON})_2$, броммалоновая кислота, являются реагентами в третьей стадии, продуктом которой становятся ионы Br^- .

Первым в ходе реакции проявляется индукционный период (участок *ав*), при этом скорость реакции остается низкой. Но постепенно накапливающиеся ионы Br^- (участок *вс*) инициируют первую стадию и одновременно ингибируют вторую. В ходе первой стадии ионы Br^- расходуются и их концентрация понижается (участок *cd* и, особенно, участок *de*). Связанное с понижением концентрации ионов Br^- ослабление ингибирования второй стадии (участок *cd*) вызывает повышение ее скорости. В конечном итоге это приводит к понижению концентрации ионов Ce^{3+} (участок *de*) и соответствующему возрастанию концентрации ионов Ce^{4+} . Поскольку ионы Ce^{4+} являются реагентами в третьей стадии, они ускоряют эту стадию, а в ходе ее выделяются ионы Br^- , накопление которых в растворе приводит к новому росту скорости первой стадии реакции и ингибированию второй. Ионы Br^- вновь начинают расходоваться, в то время как накопление ионов Ce^{3+} в растворе еще продолжается (участок *cd*). Падение их концентрации (участок *de*) является результатом ускорения второй стадии реакции, которая разблокируется. В дальнейшем циклы повторяются. Реакция протекает в осциллирующем (колебательном) режиме.

Несмотря на то, что когерентность химических систем связана с разными механизмами, обсуждать ее можно с единых позиций, обобщенных в обзоре А.Л. Бучаченко (см. список рекомендуемой литературы).

За счет проявления когерентности случайное, статистическое поведение молекул, которое проявляется при обычных химических реакциях, заменяется организованным, упорядоченным и синхронным: вместо хаоса устанавливается порядок. Так, с помощью короткого лазерного импульса длительностью ≈ 50 фс (1 фемтосекунда равна 10^{-15} с) можно возбудить частицы NaI и перенести их с поверхности потенциальной энергии основного (ионного) состояния на поверхность возбужденного (ковалентного) состояния. В этом новом потенциале ансамбль молекул NaI , приготовленный лазерным импульсом, ведет себя когерентно, т.е. колебания атомов всех членов ансамбля синхронизированы, а сам ансамбль является *волновым пакетом*.

Волновой пакет испытывает когерентное движение в адиабатическом потенциале вдоль потенциальной поверхности (рис. 4.14,а, верхняя кривая), осциллируя между ковалентным и ионным состояниями. При своем движении волновой пакет периодически проходит точку квазипересечения ионного и ковалентного термов (точка контакта двух потенциальных кривых – верхней и нижней), которую называют *точкой бифуркации*. В этой точке (при $R_x = 0,693$ нм) волновой пакет частично «просачивается» на нижнюю кривую (неадиабатический процесс), образуя новый волновой пакет, который движется когерентно в нижней долине. В принципе, пакет с нижней потенциальной кривой через ту же точку бифуркации может вернуться на верхнюю потенциальную кривую, восстановив исходный пакет. Это явление называется *интерференцией*. Однако в данном конкретном примере интерференция оказывается маловероятной.

Происходит также частичное необратимое разложение «просочившегося» волнового пакета, что рождает поток атомов Na, которые являются продуктом данной реакции. Плотность этого потока осциллирует во времени с частотой колебаний волнового пакета в верхней долине, а амплитуда плотности затухает из-за распада пакета, его *дефазирования* и сброса в глубокую нижнюю долину (см. рис. 4.14,б).

Обратим внимание на то, что в связи с обсуждением когерентности в химию вносятся такие новые понятия, как волновой пакет, точка бифуркации, фаза (в волновом смысле), дефазирование (потеря когерентности), интерференция и другие.

Когерентность обнаруживается не только в простых реакциях, таких как диссоциация молекул NaI, I₂, HgI₂ и других, но и в сложных системах. Так, в широкой спектральной области (400 – 1100 нм) фотопревращение родопсина* и его аналогов осуществляется одновременно по когерентному и некогерентному каналам. Колебательная когерентность проявляется в химических превращениях даже такой крупной молекулярной системы, как фотосинтетический бактериальный центр.

Когерентность порождает новые и нетрадиционные способы управления химической реакционной способностью. Переводя волновой пакет с одной потенциальной поверхности на другую, можно управлять его динамикой, изменять соотношение разных химических каналов его превращений, выходы продуктов реакций. Появляется новый фактор управления химической реакцией – *фаза когерентного ансамбля*. Воздействуя на волной пакет в разных фазах его эволюции, можно изменять его химию.

Квантовая когерентность может проявляться в форме электронно-спиновых квантовых биений. В отличие от выше рассмотренных колебательных квантовых биений при *электронно-спиновой когерентности* осуществляется осцилляция спиновых пар между синглетом и триплетом. Так, представим систему, состоящую из двух час-

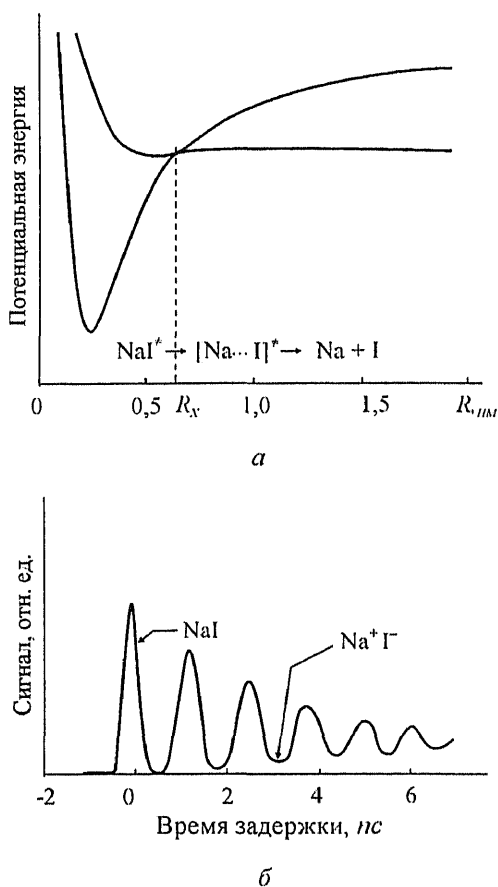


Рис. 4.14. Динамика фотодиссоциации NaI: потенциальные кривые ионного и ковалентного волновых пакетов, NaI^* активированный комплекс.

* Родопсин состоит из апобелка (опсина) и присоединенного к нему 11-*цис*-ретинала (альдегид). Содержится в палочках сетчатки глаза и отвечает за возбуждение зрительного нерва под действием света.

тиц, каждая из которых является носителем электронного спина. Такую систему может составлять, например, пара радикалов. Спиновая пара может находиться в двух состояниях: синглетном (реакционноспособном) и триплетном (химически инертном) (см. раздел 4.4). Ансамбль таких пар осциллирует синхронно между двумя состояниями, и выход продуктов химической реакции (именно при синглетном состоянии) моделируется во времени частотой процесса осциллирования.

Новый уровень науки подразумевает генерацию электронной когерентности, то есть создание электронно-когерентных волновых пакетов.

Примеров проявления когерентности в химических реакциях много. Так, в системе $\text{ClO}_2\text{-I}_2\text{-CH}_3\text{C(O)CH}_3$ потенциал платинового электрода является периодической функцией времени. При окислении формальдегида и метанола в гальванических условиях наблюдается кратное удвоение частоты осцилляций, и в точках бифуркаций происходит срыв в хаос. Химически осциллирующими процессами являются восстановление NO водородом (при понижении давления H_2 происходит удвоение периода с «выпадением» в хаос), окисление CO кислородом на Pt с образованием пространственно-временных спиральных волн и ряд других процессов.

В гетерогенно-каталитических осцилляторах источниками осцилляции могут быть нелинейная связь скоростей химических реакций и теплообмена, концентрационные градиенты и периодические модуляции состава реагента в адсорбционном слое.

Ярким и уникальным примером самоорганизующейся во времени и пространстве системы является мозг. В нем химическая активность ферментов и, как следствие, электрические потенциалы в системе синаптических мембран и нейронов великолепно синхронизированы (когерентны). Переход такой системы в состояние хаоса приводит к страшным патологиям. Биохимические осциллирующие процессы проявляются в нервных клетках, мышцах и митохондриях. Когерентность занимает все более важное место в современной химии.

Список рекомендуемой литературы

1. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995. 351 с.
2. Физическая химия: В 2 кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ /К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др. М.: Высш. шк. 1995. 319 с.
3. Жданов В.П. Скорость химических реакций. Новосибирск: Наука. Сибир. отделение, 1986. 101 с.
4. Бучаченко А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы//Успехи химии. 1999. Т.68. Вып.2. С.99-118.
5. Катализ на пути в XXI век //Российский хим. ж. (Ж. РХО им. Д.И. Менделеева). 2000. № 1.
6. Молчанов В.В., Буянов Р.А. Механохимия катализаторов//Успехи химии. 2000. № 5. С.476 – 493.
7. Мартинсен В., Шпиллер Е. Что такое когерентность //Природа. 1968. № 10.

Вопросы к главе 4

- 4.1. Химическая термодинамика и химическая кинетика, каждая со своих позиций, описывают химические реакции. Какие сведения о химической реакции можно получить с помощью химической термодинамики, а какие – с помощью кинетики? Что является предметом исследования химической кинетики?
- 4.2. Каким уравнением выражают скорость химической реакции? Почему, несмотря на использование в уравнении разных знаков перед производной dc/dt , скорость реакции всегда остается положительной величиной? Каковы особенности определения скорости параллельных и последовательных реакций? Выявите различия между гомогенными и гетерогенными реакциями и их реакционными пространствами. Находит ли отражение в уравнениях скорости реакций то, что они имеют гомогенный или гетерогенный характер? Чем осложняется определение скорости химических реакций в открытых системах?
- 4.3. Какие факторы влияют на скорость химических реакций? Какова роль при этом концентраций реагентов, температуры, катализаторов? Какие типы реакций называют фотохимическими, радиационно-химическими, плазмохимическими, механохимическими? За счет каких факторов достигается увеличение скорости в каждом из перечисленных типов реакций?
- 4.4. Что понимают под механизмом химической реакции? По каким признакам реакции подразделяются на простые и сложные? Что отражает элементарная стадия реакции? Почему понятие молекулярности относят именно к элементарной стадии? Каково соотношение между молекулярностью и стехиометрией элементарной стадии? Как определить молекулярность реакции в целом, если известны молекулярности ее стадий? Правильно ли утверждение, что молекулярность и порядок реакции для элементарной стадии совпадают друг с другом? Возможен ли дробный или отрицательный порядок реакции по тому или иному веществу? Если такие варианты встречаются, то что они означают в отношении зависимости скорости реакции от концентрации?
- 4.5. Выявите особенности анализа скорости двухстадийной последовательной реакции, у которой первая стадия является медленной, а вторая – быстрой. Что выражает понятие «скоростьопределяющая стадия»? Как составляют уравнение скорости реакции, если она включает в себя скоростьопределяющую стадию?
- 4.6. Каковы особенности анализа скорости сложной реакции, если ее первая стадия является быстрой, а последующая – медленной? Каким образом в этом случае можно исключить из уравнения скорости реакции концентрацию промежуточного вещества и заменить ее концентрацией реагента (реагентов)? Правильно ли утверждение, что в уравнение скорости реакции может входить константа равновесия какой-либо ее стадии?
- 4.7. В чем заключается принцип стационарных концентраций? Концентрации каких веществ и в каких условиях можно принимать постоянными? Как можно выразить концентрацию промежуточного вещества в стационарных условиях через концентрации реагентов? Что представляет собой уравнение скорости реакции, если соблюдается принцип стационарных концентраций? Какие условия приводят в этом случае к более простым формам уравнения скорости реакции?

- 4.8. Что происходит с элементарными стадиями в условиях равновесия химической реакции? Что выражает принцип микроскопической обратимости? Почему концентрации промежуточных веществ не входят в выражение константы равновесия химической реакции? Какое соотношение выполняется между показателями степени для концентраций веществ в выражении константы равновесия реакции и стехиометрическими коэффициентами в уравнении той же реакции?
- 4.9. Какие реакции называются цепными? Какие промежуточные вещества образуются в ходе цепных реакций? Какие три основных типа элементарных стадий составляют механизм цепных реакций? В чем различие неразветвленного и разветвленного механизмов цепных реакций? В чем заключается принцип частично-стационарных концентраций и для каких целей он применяется? При каких условиях происходит самовоспламенение или цепной взрыв в ходе разветвленных цепных реакций? Объясните такие понятия, как нижний и верхний пределы воспламенения, полуостров воспламенения. Как условия воспламенения зависят от давления и температуры газов?
- 4.10. Перечислите основные факторы, определяющие скорость реакции согласно теории молекулярных столкновений, и дайте оценку роли каждого из них. Чем определяется частота столкновений молекул? Примерно какая доля бимолекулярных столкновений приводит к химической реакции? Какова зависимость частоты бимолекулярных столкновений от температуры? Какой из факторов оказался очень чувствительным к температуре и как выражается его зависимость от температуры? Можно ли связывать скорость реакции с величиной энергии активации E_a ? Какова природа стерического фактора и что можно сказать о его зависимости от температуры? Составьте уравнение, связывающее константу скорости реакции k с тремя обсуждаемыми факторами – Z , f и p , и сравните его с уравнением Аррениуса. Насколько эти уравнения соответствуют друг другу?
- 4.11. Какие задачи призвана решать теория активированного комплекса? Как с позиций образования активированного комплекса и представлений о переходном состоянии можно объяснить разные скорости химических реакций? Каков физический смысл поверхности потенциальной энергии? Почему процесс движения ядер вдоль поверхности потенциальной энергии должен быть адиабатическим? Как можно представить переходное состояние на поверхности потенциальной энергии? Что означает переход от поверхности потенциальной энергии к координате реакции? Как проявляется образование активированного комплекса на кривой, выражающей зависимость потенциальной энергии системы от координаты реакции?
- 4.12. Проанализируйте энергетiku процессов образования и распада активированного комплекса, связанную с разрывом старых и возникновением новых химических связей. Как можно охарактеризовать состояние химических связей в самом активированном комплексе? Какое значение для образования и распада активированного комплекса имеет тот факт, что реакция является экзотермической или эндотермической? Можно ли говорить о несоблюдении закона сохранения энергии, если принять во внимание изменение потенциальной энергии системы вдоль координаты реакции, а также то, что процесс является адиабатическим? Какая связь существует между теориями активированного комплекса и столкновений молекул? Что выражает термин «сечение реакции» σ^* ?

- 4.13. Проведите анализ образования и распада активированного комплекса с позиций химической термодинамики. Какова методика оценки величин констант скорости образования и распада активированного комплекса? Как константа скорости реакции связана со стандартной свободной энергией активации $\Delta G^{\ddagger 0}$, а также с величинами $\Delta H^{\ddagger 0}$, $\Delta S^{\ddagger 0}$? В каком направлении происходит дальнейшее развитие метода переходного состояния?
- 4.14. Что выражает дифференциальное кинетическое и интегральное кинетическое уравнения реакции? Приведите в общем виде кинетические уравнения реакций нулевого, второго и третьего порядков. Как для реакций разного порядка определяют время полупревращения? Как можно определить порядок реакции по экспериментальным данным? Для каких реакций время полупревращения не зависит от начальной концентрации реагента c_0 ?
- 4.15. Какие факторы влияют на кинетику реакций в растворах, какие из них относятся только к реакциям в растворах, а какие – к реакциям и в растворах, и в газовых фазах? Почему «клеточный эффект» не дает больших преимуществ для реакций в растворах? Может ли скорость реакции контролироваться только частотой столкновений молекул? Почему роль фактора, связывающего скорость реакции с необходимостью оптимальной взаимной ориентации молекул при столкновении, может оказаться важной для одних реакций или оставаться несущественной для других?
- 4.16. Реакции в растворах делятся на быстрые и медленные. Какая стадия реакции в растворе должна иметь высокую скорость, чтобы реакция в целом оказалась быстрой? Почему быстрые реакции в растворах часто оказываются диффузионно-контролируемыми? Каким уравнением можно выразить кинетику диффузионно-контролируемых реакций? Почему скорость таких реакций относительно слабо зависит от температуры? Чем объясняются особенно высокие скорости реакций нейтрализации? При каком соотношении величин констант скоростей отдельных стадий проявляются медленные реакции в растворах?
- 4.17. Примените теорию активированного комплекса к реакциям в растворах. Почему скорость реакции оказывается пропорциональной произведению активностей реагентов в растворе и термодинамической константы равновесия стадии образования активированного комплекса? Какова методика вычисления констант скорости реакции в растворах разной концентрации, если определено значение константы скорости этой же реакции в растворе, который приблизительно можно отнести к категории бесконечно разбавленных (состояние сравнения)?
- 4.18. Какие реакции называются фотохимическими? В чем различие природы возбуждения в тепловых и фотохимических процессах и почему среди фотохимических реакций часто встречаются такие, которые не могут происходить при тепловом возбуждении? В чем различие между прямыми и непрямыми фотохимическими превращениями? Существует ли различие в действии света на первичный фотохимический акт и вторичные процессы? Какие возможны варианты поведения возбужденной молекулы?
- 14.19. В чем состоит различие синглетного и триплетного состояний молекулы? Если молекула O_2 не имеет непарных электронов и ее суммарный спин равен нулю, то в каком состоянии она находится? В триплетном или синглетном состоянии

молекула приобретает способность к химическому взаимодействию? Что происходит с возбужденной молекулой в синглетном состоянии, если она не вступила в химическую реакцию? Какую роль играют явления флюоресценции и фосфоресценции при переходе молекулы из возбужденного состояния в основное? В каких физических и химических процессах в общем случае может участвовать возбужденная молекула?

- 4.20. Перечислите и прокомментируйте основные законы фотохимии. Что характеризует квантовый выход реакции и почему он обычно не равен единице? Почему основные характеристики фотохимических реакций приводятся с указанием длины волны света? Каким образом скорость фотохимической реакции зависит от поглощения света веществом? Как изменяется форма кинетических уравнений для крайних вариантов, когда свет поглощается в очень тонком слое вещества или, наоборот, в слое очень большой толщины? Какие основания есть для утверждения, что жизнь на нашей планете была бы невозможной без фотохимических реакций?
- 4.21. Сопоставьте по методам активации молекул такие типы реакций, как фотохимические, радиационно-химические, плазмохимические и лазерохимические. Какие частицы образуются в воде при действии на нее ионизирующих излучений? Какова природа гидратированного электрона? Какие по величине возможны радиационно-химические выходы реакций? Почему для осуществления химических реакций используется низкотемпературная плазма, а не высокотемпературная? Какое состояние приобретают газы в низкотемпературной плазме и какие при этом появляются возможности для химических реакций? Известно, что в лазерной химии обычно применяют инфракрасное лазерное излучение, энергия фотонов которого оказывается относительно низкой. Как в этих условиях становится возможным активация химических реакций? Для каких процессов лазерная химия проявляет преимущества перед другими методами возбуждения молекул?
- 4.22. Обсуждая катализ с самых общих позиций, можно ли дать ответ на следующий вопрос: каким образом катализаторы ускоряют химические реакции? Что является мерой каталитической активности и насколько катализаторы различаются по этой величине? Какую роль играют промоторы катализаторов? Насколько важна селективность катализаторов? На какие характеристики катализаторов влияют каталитические яды?
- 4.23. Чем вызвано разделение величин энергий активации каталитических реакций на истинные ($E_{a,1}$, $E_{a,2}...$) и эффективные ($E_{a,эф}$)? Какие соотношения между эффективными и истинными величинами энергий активации устанавливаются для разных каталитических реакций? Значения эффективной энергии активации обычно определяют скорость химических реакций. Могут ли существовать реакции, скорость которых не зависит от величины энергии активации? Если ответ положительный, то какой же тогда фактор определяет скорость таких реакций?
- 4.24. Что выражают каталитические циклы? Рассмотрите в качестве примера каталитический цикл гомогенной реакции гидрирования алкенов. Какую роль в этом цикле играет образование и распад координационного соединения? Какими свойствами должен обладать комплекс $Rh(I)$, чтобы выполнять функции катализатора? Какие особенности проявляются в других типах каталитических циклов

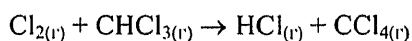
- при гомогенном катализе? Как выражается зависимость скорости гомогенных каталитических реакций от концентраций реагентов и катализатора? Какие достоинства и недостатки гомогенного катализа следует иметь в виду при его использовании?
- 4.25. Что представляют собой однофазные и многофазные катализаторы для гетерогенного катализа? Чем определяется удельная поверхность катализаторов? Какова природа активных центров на поверхности катализаторов? Какие активные центры обладают свойствами кислоты Бренстеда, основания и кислоты Льюиса? Какими свойствами должны обладать активные центры катализаторов окислительно-восстановительных реакций? Как можно объяснить действие металлических активных центров катализаторов на молекулы реагентов, активацию и диссоциацию молекул? Каким образом энергия образующихся связей может влиять на эффективность катализа?
- 4.26. Хемосорбцию представляют как стадию гетерогенного катализа. Какая аналогия существует между хемосорбцией молекул при гетерогенном катализе и координированием их ионами металлов при гомогенном катализе? Какую взаимосвязь можно проследить между эффективностью гетерогенного катализа и прочностью образующихся при хемосорбции соединений (на примере реакции разложения муравьиной кислоты на поверхности металлов)? Почему металлы платиновой группы проявляют наибольшую каталитическую активность в ряде реакций по сравнению с другими металлами? Какая стадия гетерогенного каталитического процесса является скоростьюопределяющей для реакции синтеза аммиака из H_2 и N_2 и какой материал выбирается в качестве катализатора для этой реакции? Чем объясняется выбор соединений ванадия в качестве катализатора реакции окисления SO_2 кислородом? Какая взаимосвязь существует между скоростью гетерогенных каталитических реакций и изотермами хемосорбции?
- 4.27. Что представляют собой ферменты, являющиеся катализаторами при ферментативном катализе? Как записывают ферментативную каталитическую реакцию в форме уравнения? Как можно представить активный центр в структуре фермента? Что происходит с белком-субстратом при его взаимодействии с активным центром фермента? Чем объясняется исключительно высокая селективность ферментативного катализа и его способность ускорять реакции вплоть до 10^{15} раз? Каким уравнением выражается скорость ферментативных каталитических реакций? Что представляет собой константа Михаэльсона k_M ? Как соотношение между величинами k_M и исходных концентраций субстрата c_s определяет форму кинетического уравнения? В каком случае скорость реакции не зависит от концентрации субстрата?
- 4.28. Дайте определение когерентности. Как когерентность проявляется в химических реакциях? Колебательный режим некоторых реакций связан с автокатализом. Как автокатализ влияет на величину скорости реакции? По какой причине может происходить замедление реакции? При каких условиях может осуществляться полный цикл колебания скорости реакции? Объясните природу колебательного режима реакции Белоусова – Жаботинского.
- 4.29. Приведите основные положения когерентной химии. В чем различие макроскопической и квантовой когерентности? Что означает понятие «волновой пакет»? Каково поведение волнового пакета на поверхности потенциальной энер-

гии (в адиабатическом потенциале)? Что может происходить с волновым пакетом при его периодическом происхождении точки бифуркации? Какую роль в поведении волнового пакета играет явление интерференции? На какой стадии процесса и каким путем образуется продукт реакции? Каким образом явление дефазирования отражается на выходе продукта? Объясните природу квантовой когерентности на примере поведения спиновых пар. Как осцилляция между триплетным и синглетным состоянием молекул или радикалов влияет на образование продукта реакции? Что с точки зрения химика означает переход от хаоса к упорядоченным ансамблям частиц и обратный переход? Как эти переходы отражаются на возможности управления химическими реакциями? Обсудите перспективы когерентной химии.

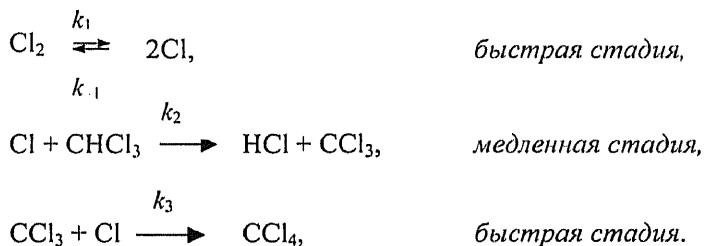
Задачи для самостоятельного решения к главе 4

- 4.30. Для реакции $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$ определите соотношение скоростей, выраженных через изменение концентраций каждого из веществ, включенных в уравнение реакции.
- 4.31. Для реакции $O_{3(g)} + 2NO_{2(g)} \rightarrow O_{2(g)} + N_2O_{5(g)}$ предложен следующий механизм:
 $O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3$, *медленная стадия*,
 $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$, *быстрая стадия*.
 Составьте уравнение скорости реакции и определите порядок общей реакции.

- 4.32. Для реакции

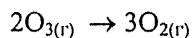


предложен следующий механизм:

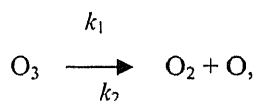


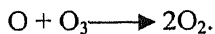
Выявите скоростьопределяющую стадию, определите порядок реакции, выразите константу скорости реакции через константы скоростей элементарных стадий.

- 4.33. Для реакции



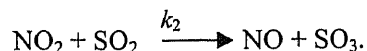
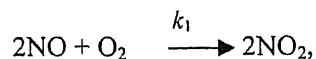
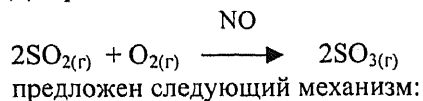
предложен следующий механизм:





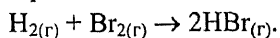
Используя принцип стационарных концентраций, выведите уравнение скорости реакции, в которой константа скорости выражена через константы скоростей элементарных стадий. Определите порядок реакции по O_3 и O_2 , если в газовой смеси содержится большой избыток O_2 по сравнению с O_3 .

4.34. Для реакции



Выразите константу равновесия реакции через константы скорости элементарных стадий.

4.35. Предложите механизм для реакции



Известно, что скорость реакции выражается уравнением

$$v = k \cdot c_{H_2} \cdot c_{Br_2}^{1/2}.$$

Можно ли сделать вывод о том, то данная реакция является неразветвленной или разветвленной цепной?

4.36. Вычислите частоту столкновений Z в газообразном аммиаке при $\rho = 0,15 \text{ нм}$, если $T = 273 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$.

При определении n_{NH_3} исходите из того, что газ является идеальным. Величину

\bar{v} оцените, используя максвелловскую функцию распределения по скоростям (см. пример 4.9). При проведении вычислений рекомендуется все величины выражать в основных единицах СИ (m, kg, s).

4.37. Оцените, насколько увеличится (в %) частота столкновений Z в газообразном аммиаке при повышении температуры на 10 К (при постоянном объеме).

4.38. Вычислите константу скорости реакции $2NO_{2(g)} \rightarrow 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$ при 500 К , если известно, что $R = 3,95 \cdot 10^{-2} \text{ нм}$ и $E_a = 111,0 \text{ кДж/моль}$.

4.39. Для реакции $Cl_{2(g)} + 2NO_{(g)} \rightarrow 2NOCl_{(g)}$ получены экспериментальные данные, характеризующие зависимость скорости реакции от концентраций реагентов. Начальные концентрации и соответствующие им скорости реакции имели следующие значения:

$c_{NO}, \text{ моль/дм}^3$	$c_{Cl_2}, \text{ моль/дм}^3$	$v, \text{ моль/с}$
0,175	0,123	$3,44 \cdot 10^{-7}$
0,175	0,369	$1,03 \cdot 10^{-6}$

0,350	0,123	$1,38 \cdot 10^{-6}$
0,525	0,123	$3,11 \cdot 10^{-6}$

Определите порядок реакции по Cl_2 и NO , составьте кинетическое уравнение реакции.

4.40. Происходит разложение вещества по типу реакции первого порядка. За 5, 10 мин разложение составило 15,5 % от начального содержания вещества. Вычислите величины k и $t_{1/2}$.

4.41. В верхних слоях атмосферы происходит разложение озона в присутствии NO_2 . Одна из стадий реакции выражается уравнением $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$. Данная стадия была исследована в экспериментальных условиях при большом избытке в реакционной смеси NO_2 ($1,0 \cdot 10^{16}$ молекул/дм³). В эксперименте определяли изменение концентрации O через определенные интервалы времени. Результаты эксперимента следующие:

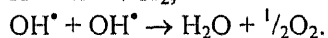
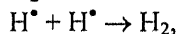
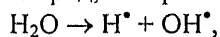
$c_{\text{O}}, \text{ атомов/дм}^3$	$5,0 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{12}$	$6,8 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$
$t, \text{ с}$	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$

Определите порядок реакции по кислороду, составьте дифференциальное уравнение скорости реакции и, используя интегральное уравнение, вычислите значение константы скорости реакции.

4.42. В растворе при 25 °С происходит бимолекулярная реакция. Вычислите величину $t_{1/2}$, если известны следующие термодинамические параметры образования активированного комплекса: $\Delta H^{\ddagger 0} = 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S^{\ddagger 0} = -50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. В порядке пояснения уместно отметить, что отрицательное значение $\Delta S^{\ddagger 0}$ связано с более высокой гидратацией и более сложным строением активированного комплекса по сравнению с аналогичными параметрами реагентов.

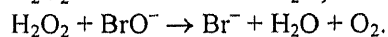
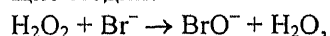
4.43. В молекулах углеводородов энергия связей $E_{\text{C-C}} = 350$ и $E_{\text{C-H}} = 415 \text{ кДж/моль}$. Вычислите величину λ для света, энергия фотонов которого была бы достаточной для разрыва каждого из этих видов связей.

4.44. В гомогенном ядерном реакторе происходит радиолиз воды на водород и кислород, который протекает по реакции, включающей в себя следующие стадии:



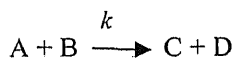
Радиационно-химический выход реакции $G = 1,7 \text{ моль H}_2/100 \text{ эВ}$. Какое количество H_2 в минуту выделяется в реакторе мощностью 1000 кВт?

4.45. Разложение пероксида водорода происходит в водном растворе в присутствии небольших количеств ионов Br^- . Механизм реакции включает в себя следующие стадии:

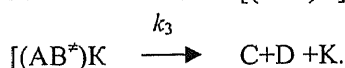
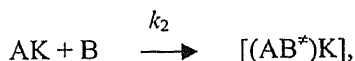
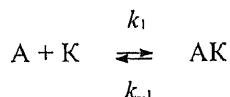


Составьте общее уравнение реакции. Определите, какие ионы выступают в качестве катализатора и какие могут быть отнесены к промежуточному веществу.

4.46. Гомогенная каталитическая реакция



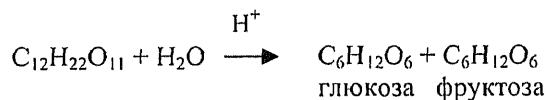
характеризуется следующим механизмом:



Первая стадия является обратимой. Докажите, что скорость реакции выражается уравнением

$$\frac{dc_c}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot c_A \cdot c_B}{k_{-1} + k_2 \cdot c_B} \cdot c_K.$$

4.47. Реакция инверсии сахарозы



катализируется ионами H^+ (сильные кислоты). Это – реакция первого порядка. Определены константы скорости реакции при разных концентрациях HCl , их значения следующие:

$[HCl], \text{ моль/дм}^3$	1,0	1,5	2,0
$k, \text{ с}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$

Вычислите время полупревращения для каждой концентрации HCl и сделайте вывод относительно того, что же нарастает быстрее – значения концентрации HCl или соответствующие им значения $t_{1/2}$.

4.48. Реакция инверсии сахарозы катализируется также ферментом – инвертазой. Для нее $k_M = 26 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. При некотором количестве фермента $v_{\max} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите время полупревращения при исходной концентрации сахарозы $0,45 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Концентрацию c_{E_0} примите за постоянную величину.

4.49. На рис. 4.14,б не приведена кривая, отражающая накопление Na как продукта колебательного процесса. Составьте прогноз относительно формы этой кривой.

Ядерные реакции

5.1. Радиоактивный распад и реакции при бомбардировке ядер

Химический элемент представлен ядрами, имеющими строго определенное число протонов в своем составе. Именно число протонов в ядре определяет номер элемента в периодической таблице. Изотопы одного и того же элемента имеют ядра с одинаковым числом протонов, но разным числом нейтронов. В ходе химических реакций ядра элементов остаются без изменений. Химические превращения сопровождаются разрывом одних химических связей и возникновением других. *Ядерные реакции – превращения веществ, связанные с изменением состава ядер*, при этом одни химические элементы переходят в другие.

Ядерные реакции подразделяются на два типа – *радиоактивный распад* (распад ядер) и *реакции при бомбардировке ядер*. Радиоактивный распад заключается в самопроизвольном распаде нестабильных ядер, и при этом один элемент превращается в другой или ядро атома переходит из возбужденного состояния в основное. При радиоактивных распадах испускаются различные виды излучений: электроны, протоны, нейтроны, легкие ядра (обычно ядра ${}^4_2\text{He}$), γ -кванты (жесткое рентгеновское электромагнитное излучение). Реакции при бомбардировке ядер, которые нередко называют просто ядерными реакциями, протекают при бомбардировке ядер одного вида (вещество мишени) пучком более легких ядер (${}^4_2\text{He}$ и др.), протонами, нейтронами, электронами или гамма-лучами. При ядерных реакциях происходят превращения одних элементов в другие.

При обсуждении ядерных реакций широко используются термины «нуклоны», «нуклид» и «радионуклид». Уточним их содержание. **Нуклоны** – это общий термин для протонов и нейтронов, содержащихся в ядрах. **Нуклид** – определенный вид атомов, характеризующийся составом ядра (числом протонов и нейтронов) и энергетическим уровнем. Например, изотопы ${}^{85}_{38}\text{Sr}$ и ${}^{90}_{38}\text{Sr}$ – разные нуклиды. Разные нуклиды представляют также ${}^{99m}_{43}\text{Tc}$ и ${}^{99}_{43}\text{Tc}$, где ${}^{99m}_{43}\text{Tc}$ – нуклид в возбужденном (метастабильном) состоянии, а ${}^{99}_{43}\text{Tc}$ – нуклид в основном состоянии. Нуклид изображают символом элемента с обязательным указанием массового числа (числа нуклонов) – верхний (надстрочный) символ. Атомный номер – нижний (подстрочный) символ – допускается либо указывать, либо нет, т.к. он однозначно определяется символом элемента. Факт метастабильного состояния отмечается верхним символом: *m* – метастабильный.

Если необходимо подчеркнуть склонность нуклида к радиоактивному распаду, то его называют *радионуклидом*. Так, $^{90}_{38}\text{Sr}$ – радионуклид, а $^{88}_{38}\text{Sr}$ – стабильный (нерадиоактивный) нуклид.

Устойчивость ядер и радиоактивный распад. Кратко ознакомимся с природой стабильности ядер элементов, т.к. она определяет склонность ядер к радиоактивному распаду.

Известно четыре типа сил*, действующих между частицами, – это силы тяготения (гравитационные), электромагнитные (электростатические), слабые и сильные (ядерные) взаимодействия.

Протоны и нейтроны (нуклоны) удерживаются в ядре за счет сильных взаимодействий. Подобно тому, как два атома удерживаются вместе за счет общих электронов, нуклоны также связаны друг с другом с помощью частиц, в первую очередь, – мезонов. Мезоны могут иметь разные заряды: π^+ , π^- и π^0 . За счет обмена π^+ - и π^- -мезонами связываются вместе нейтроны и протоны, а за счет π^0 -мезонов – два протона между собой или два нейтрона. Массы мезонов примерно одинаковы: $273 m_e$ для π^+ - и π^- -мезонов и $264 m_e$ для π^0 -мезонов. Вне ядра мезоны очень нестабильны. Внутри ядра мезоны постоянно участвуют в процессе обмена между протонами и нейтронами, осуществляя связь между ними.

В отличие от других типов взаимодействий сильные (ядерные) взаимодействия проявляются только на очень малых расстояниях: менее чем 10^{-15} м . Например, два протона ^1_1p , отстоящие друг от друга на расстоянии более 10^{-15} м , взаимно отталкиваются, а при сближении на дистанцию менее 10^{-15} м – взаимно притягиваются. Нейтроны ^1_0n , как нейтральные частицы, не испытывают сил отталкивания, но их взаимное притяжение за счет сильного взаимодействия также требует сближения на расстояние менее чем 10^{-15} м . Сильные взаимодействия (ядерные силы) не зависят от зарядов взаимодействующих частиц.

Короткодействующий характер ядерных сил обуславливает сильное сближение протонов и нейтронов в ядре, и плотность «ядерного вещества» достигает впечатляющей величины – $1,6 \cdot 10^8 \text{ т/см}^3$. Объем ядра оказывается прямо пропорциональным общему числу протонов и нейтронов в его составе. Напрашивается вывод о плотнейшей упаковке нуклонов в ядре. Но этот вывод не следует воспринимать так, как принято для твердых тел. Положение нуклонов в ядре не является стационарным: они перемещаются внутри ядра, вероятно, подобно частицам в жидкости.

Согласно одной из моделей строения ядра нуклиды распределяются в ядрах по оболочкам подобно электронам в атомах. Например, замечено, что нуклоны в ядре могут возбуждаться и переходить на более высокий энергетический уровень, а затем возвращаться на основной и при этом испускать квант энергии. Однако время

* Силы тяготения действуют между любыми частицами материи. Три других типа взаимодействий осуществляются с участием трех групп элементарных частиц: 1) фотонов или квантов электромагнитного излучения; 2) лептонов (электрон и электронное нейтрино, мюон и мюонное нейтрино, тяжелый τ -лептон и соответствующее нейтрино), они участвуют как в электромагнитных, так и слабых взаимодействиях; 3) адронов (мезоны и барионы), они участвуют в сильных взаимодействиях (и в других типах взаимодействий). Вопрос об элементарности многих из этих частиц является дискуссионным.

существования возбужденного состояния ядер значительно короче, чем возбужденного состояния атомов.

Обнаруживается некоторая периодичность состава и свойств ядер. Поскольку важным представляется вопрос о стабильности ядер, то обсудим это положение более подробно. Определенные комбинации протонов и нейтронов в ядре отличаются особой стабильностью:

1. Ядра элементов с четными атомными номерами более стабильны, чем с нечетными (исключение нуклид ${}^1_1\text{H}$).

2. Элементы с четными номерами представлены большим числом изотопов, и среди них не менее трех являются стабильными. Элементы же с нечетными атомными номерами обычно представлены только одним стабильным изотопом и никогда не имеют больше двух изотопов.

3. Большая часть стабильных изотопов имеет четное число протонов и нейтронов. Если проанализировать число стабильных изотопов для вариантов: а) N_p – четное и N_n – четное, б) N_p – четное и N_n – нечетное, в) N_p – нечетное и N_n – четное, г) N_p – нечетное и N_n – нечетное (N_p и N_n – числа протонов и нейтронов соответственно), то соотношение между ними приближенно выразится следующими числами: $164(a) : 55(b) : 5(в) : 4(г)$.

Предполагают, что пары нуклонов в ядре, подобно парам электронов с противоположными спинами в атомах, оказываются стабильными группировками и освободившаяся при их образовании энергия стабилизирует систему в целом.

Вероятно, с оболочечной структурой ядер связана особая стабильность тех из них, которые содержат некоторое наиболее благоприятное число нейтронов и/или протонов, а именно 2, 8, 20, 28, 50, 82 или 126. Почти такую же роль играют числа 114, 164 и 184.

Например, кальций ($N_p = 20$) имеет шесть стабильных нуклидов – ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{42}_{20}\text{Ca}$, ${}^{43}_{20}\text{Ca}$, ${}^{44}_{20}\text{Ca}$, ${}^{46}_{20}\text{Ca}$ и ${}^{48}_{20}\text{Ca}$ (период полураспада $>10^{16}$ лет), а его сосед по периодической таблице – скандий ($N_p = 21$) – не обладает благоприятным числом протонов и представлен в природе только одним стабильным нуклидом ${}^{45}_{21}\text{Sc}$. Среди нестабильных нуклидов кальция известны прежде всего те, которые содержат в ядрах нечетное число нейтронов: ${}^{39}_{20}\text{Ca}$, ${}^{41}_{20}\text{Ca}$, ${}^{45}_{20}\text{Ca}$, ${}^{47}_{20}\text{Ca}$, ${}^{49}_{20}\text{Ca}$.

Стабильными нуклидами свинца являются ${}^{207}_{82}\text{Pb}$ и ${}^{208}_{82}\text{Pb}$. Первый из них содержит благоприятное число протонов (82), а второй – благоприятные числа и протонов (82), и нейтронов (126). Поэтому нуклид ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ характеризуется особой стабильностью.

Существует также взаимосвязь между стабильностью ядер и отношением числа нейтронов к числу протонов (N_n / N_p) в их составе. У ядер элементов с низким массовым числом ($A < 41$) более стабильными оказываются те, у которых отношение $N_n / N_p = 1$, т.е. числа протонов и нейтронов равны. Примеры: ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^{16}_8\text{O}$ и другие. При $A > 41$ более стабильными становятся ядра, у которых $N_n / N_p > 1$, т.е. необходим избыток числа нейтронов по сравнению с числом протонов. Примеры стабильных ядер элементов с $A > 41$: ${}^{45}_{21}\text{Sc}$, ${}^{48}_{22}\text{Ti}$, ${}^{51}_{23}\text{V}$ и т.д.

Весьма важным представляется заключение о том, что все ядра, атомные номера которых больше 83 ($Z > 83$), становятся нестабильными. Это означает, что все элементы тяжелее висмута представлены только радиоактивными изотопами.

Пример 5.1. Даны ядра элементов ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{52}_{24}\text{Cr}$, ${}^{51}_{24}\text{Cr}$, ${}^{63}_{30}\text{Zn}$, ${}^{64}_{30}\text{Zn}$, ${}^{66}_{30}\text{Zn}$, ${}^{85}_{38}\text{Sr}$, ${}^{88}_{38}\text{Sr}$, ${}^{90}_{38}\text{Sr}$, ${}^{133}_{55}\text{Cs}$, ${}^{137}_{55}\text{Cs}$, ${}^{210}_{84}\text{Po}$, ${}^{211}_{84}\text{Po}$. Проведите оценку их возможной стабильности или нестабильности.

Решение. Нуклид ${}^{40}_{19}\text{K}$ – нестабилен, т.к. его ядро содержит нечетное число протонов. Наиболее вероятно, что стабильными являются нуклиды ${}^{52}_{24}\text{Cr}$, ${}^{64}_{30}\text{Zn}$ и ${}^{66}_{30}\text{Zn}$, в их ядрах – четное число протонов и нейтронов. Нечетное число нейтронов в ядрах ${}^{51}_{24}\text{Cr}$ и ${}^{63}_{30}\text{Zn}$, эти нуклиды нестабильны. Труднее отобрать стабильные и нестабильные ядра среди изотопов Sr и Cs. Известно, что среди них радиоактивными являются нуклиды ${}^{85}_{38}\text{Sr}$, ${}^{90}_{38}\text{Sr}$ и ${}^{137}_{55}\text{Cs}$, а стабильными – ${}^{88}_{38}\text{Sr}$ и ${}^{133}_{55}\text{Cs}$. Нестабильность нуклида ${}^{85}_{38}\text{Sr}$ можно объяснить нечетным числом нейтронов в его ядре. Что же касается радиоактивного нуклида ${}^{90}_{38}\text{Sr}$, то нестабильность его ядер может быть связана с особо большим избытком нейтронов по сравнению с протонами в ядре. Этой же причиной можно объяснить нестабильность ядер нуклида ${}^{137}_{55}\text{Cs}$, в то время как нуклид ${}^{133}_{55}\text{Cs}$ относится к стабильным. Нет сомнений, что ${}^{211}_{84}\text{Po}$ является радиоактивным нуклидом, как и другие нуклиды этого элемента, поскольку атомный номер полония $Z = 84$, т.е. больше предельной величины, равной 83.

Комментарий. Обсуждение приведенных примеров показывает, что простые правила оценки стабильности ядер по их составу являются весьма полезными, но в некоторых случаях вывод может быть не вполне однозначным.

Если ядра элемента оказываются нестабильными, то они испытывают радиоактивный распад. Ознакомимся с основными типами *радиоактивного распада*.

Альфа-распад заключается в испускании из ядер α -частиц (${}^4_2\alpha$), которые представляют собой ядра гелия ${}^4_2\text{He}^{2+}$. Скорость α -частиц составляет около 1/10 от скорости света ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с). Проходя через вещества, α -частицы выбивают электроны из молекул, при этом образуются «пары ионов» (обычно положительные ионы и электроны). Альфа-частица, испускаемая из ядра, в воздухе совершает пробег длиной 2,5–8,6 см и образует на своем пути (вдоль трека) около 10^5 пар ионов. В конденсированных фазах пробег α -частиц резко сокращается. Так, в воде длина пробега составляет лишь около 0,001 см. По мере уменьшения периода полураспада нуклидов энергия испускаемых ими частиц, как правило, возрастает. Соответственно увеличивается их проникающая способность в веществах.

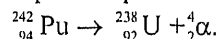
При альфа-распаде атомный номер ядер уменьшается на 2 единицы, а масса – на 4 единицы, что выражается *уравнением ядерного превращения*.



где ${}^A_Z\text{X}$ – материнский нуклид, ${}^{A-4}_{Z-2}\text{Y}$ – дочерний нуклид.

Альфа-распад наиболее характерен для нуклидов тяжелых элементов при $Z > 83$.

Пример:



Бета-распад – испускание из ядер высокоэнергетических электронов ${}_{-1}^0e^{-}$, которые обычно обозначают ${}_{-1}^0\beta$, или просто β^{-} . Скорость β -частиц, испускаемых из ядер, составляет от 0,5 до 0,7 скорости света. Бета-частицы обладают большей проникающей способностью, чем α -частицы такой же энергии. Длина пути β -частиц в воздухе около 1000 см, и при этом они производят примерно 40 пар ионов на каждый 1 см своего пути. Длина пробега β -частиц в воде достигает 0,5 см.

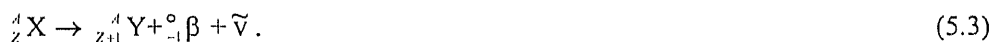
При бета-распаде в ядре происходит превращение нейтрона в протон



и из ядра выделяется бета-частица ${}^0_{-1}\beta$ и антинейтрино $\bar{\nu}$.

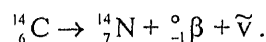
Нейтрино ν и антинейтрино $\bar{\nu}$ – весьма необычные частицы: их масса покоя и заряд равны нулю.

Процесс бета-распада выражается уравнением

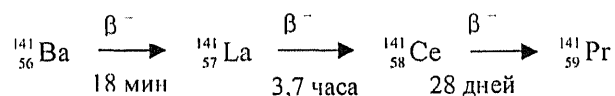


У дочернего нуклида атомный номер на единицу больше, чем у материнского.

Бета-распад стимулируется избытком нейтронов в ядре. Пример бета-распада:



В результате выбрасывания из ядра ${}^0_{-1}\beta$ -частицы избыток нейтронов по сравнению с количеством протонов в ядре понижается. Если оптимальное отношение нейтронов и протонов в ядре не достигается, то возможен ряд последовательных бета-распадов, который можно представить схемой



Цифры под стрелками выражают периоды полураспада (времена полупревращения) радионуклидов.

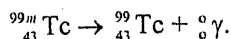
Гамма-излучение происходит тогда, когда нуклид, находящийся в метастабильном состоянии, испускает избыточную энергию в форме γ -квантов (фотонов) высокой энергии и сам при этом переходит в более стабильное состояние. γ -лучи являются одним из видов электромагнитного излучения и распространяются в открытом пространстве со скоростью света. Их проникающая способность значительно выше, чем у α - и β -частиц. Чтобы уменьшить интенсивность γ -лучей наполовину, нужно взять свинец толщиной примерно 1 см.

Процесс испускания метастабильным нуклидом ${}^A_ZX^*$ γ -излучения можно выразить уравнением

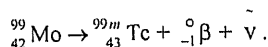


Поскольку γ -кванты не несут заряда и не обладают измеряемой массой, то нуклид сохраняет атомный номер и массовое число.

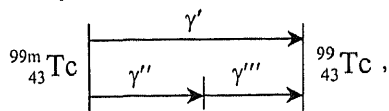
Так, метастабильный технеций-99, который обозначают $^{99m}_{43}\text{Tc}$ (период полураспада 6,02 часа), переходит в низкоэнергетическое состояние, испуская γ -квант. Происходит превращение



Нуклиды в возбужденном состоянии типа $^{Am}_Z\text{X}$ являются промежуточными продуктами радиоактивного распада. Например $^{99m}_{43}\text{Tc}$ – продукт радиоактивного распада $^{99}_{42}\text{Mo}$:



На последующем этапе материнский нуклид $^{99m}_{43}\text{Tc}$ переходит в более стабильный дочерний нуклид $^{99}_{43}\text{Tc}$, испуская γ -кванты. При детальном анализе этого перехода установлено, что происходит он двумя параллельными путями согласно схеме



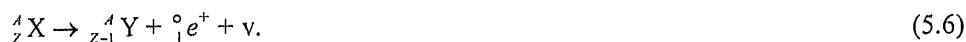
где символы γ' , γ'' , γ''' выражают испускаемые γ -кванты. Испускание γ -лучей в форме дискретных порций энергии отражает внутреннюю структуру ядра.

Позитронный распад – испускание ядрами позитронов ${}^0_1e^+$, которые обозначают также символом ${}^0_1\beta^+$. Позитронный распад сопровождается переходом в ядре протона в нейтрон:



где ν – нейтрино.

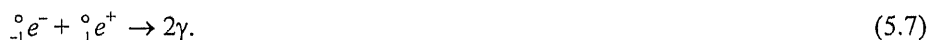
Общее уравнение позитронного распада имеет вид



В результате позитронного распада атомный номер нуклида уменьшается на единицу. Позитронный распад испытывают ядра с низким отношением N_n / N_p . Пример позитронного распада



Заметим, что позитрон является античастицей электрона и взаимное столкновение ${}^0_{-1}e^-$ и ${}^0_1e^+$ вызывает процесс аннигиляции



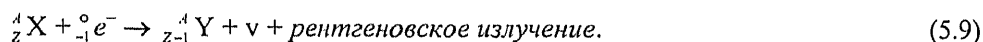
В результате этого процесса электрон и позитрон исчезают и вместо них выделяются два γ -кванта.

Электронный захват заключается в поглощении ядром электрона с низкой электронной оболочки атома, которую обозначают символом K . Отсюда электронный

захват называют также *K*-захватом. Процесс электронного захвата сопровождается переходом в ядре протона в нейтрон:



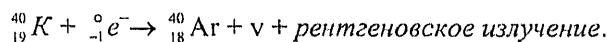
и перескоком электронов с высших электронных оболочек на вакантные позиции *K*-оболочки, что сопровождается испусканием рентгеновского излучения. В целом процесс электронного захвата выражается уравнением



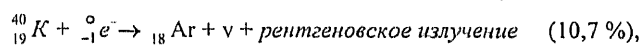
При данном распаде характер превращения нуклидов такой же как при позитронном распаде.

Электронный захват проявляется обычно у нуклидов тяжелых элементов, т.к. у них электронные оболочки с наименьшей энергией имеют малый радиус и ядра легко захватывают с них электроны. Но склонностью к захвату электронов обладают только те ядра, у которых отношение N_n/N_p оказывается низким.

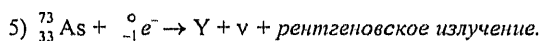
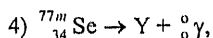
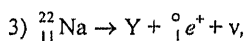
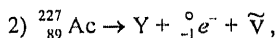
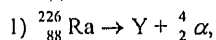
Электронный захват может быть проиллюстрирован следующим превращением нуклида ${}_{19}^{40}K$:



Приведенное уравнение отражает лишь один из двух путей радиоактивного распада нуклида ${}_{19}^{40}K$. Полная схема распада включает в себя две параллельные цепочки



Пример 5.2. Определим формулу дочернего нуклида для каждого из следующих радиоактивных распадов:



Решение. 1) Атомный номер материнского нуклида уменьшается на две единицы, а массовое число – на четыре единицы. Следовательно, дочерний нуклид – ${}_{88}^{222}Rn$.

2) Бета-распад сопровождается превращением внутри ядра ${}_0^1n^0 \rightarrow {}_1^1p^+ + {}_{-1}^0e^- + \tilde{\nu}$. Атомный номер дочернего нуклида увеличивается на единицу по сравнению с материнским. Следовательно, дочерний нуклид – ${}_{90}^{227}Th$.

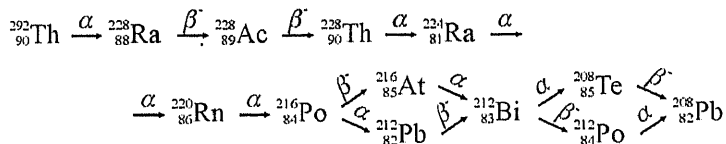
3) Позитронный распад сопровождается превращением внутри ядра ${}_1^1p^+ \rightarrow {}_0^1n^0 + {}_1^0e^+ + \nu$, что приводит к уменьшению атомного номера на единицу. Следовательно, дочерний нуклид – ${}_{10}^{22}Ne$.

4) Гамма-излучение не приводит к изменению атомного номера и массового числа нуклидов и обеспечивает лишь понижение их энергии. Следовательно, дочерний нуклид – ${}_{34}^{77}Se$.

5) Электронный захват сопровождается превращением внутри ядра ${}^1_1p^+ + {}^0_{-1}e^- \rightarrow {}^1_0n^0 + \nu$. Атомный номер дочернего нуклида уменьшается на единицу по сравнению с материнским. Следовательно, дочерний нуклид – ${}^{73}_{32}\text{Ge}$.

При единичном радиоактивном распаде нестабильного нуклида не всегда образуется стабильный дочерний нуклид. Он может вновь испытывать радиоактивный распад. Если такая ситуация повторяется многократно, то возникает радиоактивный ряд. Родоначальниками радиоактивных рядов могут быть наиболее тяжелые элементы, радиоактивный распад которых, обычно альфа-распад, вновь приводит к образованию неустойчивого нуклида.

В природе известны три радиоактивных ряда, родоначальниками которых являются нуклиды ${}^{232}_{90}\text{Th}$ (ряд тория), ${}^{238}_{92}\text{U}$ (ряд урана) и ${}^{235}_{92}\text{U}$ (ряд актиния). Родоначальник четвертого ряда ${}^{241}_{94}\text{Pu}$ (ряд нептуния) получается с помощью ядерных реакций. Ряд тория характеризуется следующей схемой радиоактивных распадов:



Ряд урана завершается нуклидом ${}^{206}_{82}\text{Pb}$, ряд актиния – ${}^{207}_{82}\text{Pb}$, ряд нептуния – ${}^{209}_{83}\text{Bi}$. В конце каждого ряда – стабильный нуклид. Нуклид ${}^{209}_{83}\text{Bi}$ является радиоактивным, но его период полураспада оценивается величиной $2,7 \cdot 10^{17}$ лет. Интересно, что массовые числа всех членов ряда тория кратны четырем и могут быть выражены формулой $4n$. Три других ряда также подчиняются определенным формулам: $4n + 1$ для ряда нептуния, $4n + 2$ для ряда урана и $4n + 3$ для ряда актиния.

Реакции при бомбардировке ядер (ядерные реакции). В ходе ядерных реакций происходит превращение одних элементов в другие путем бомбардировки ядер определенного нуклида γ -квантами, протонами, нейтронами, β -частицами, α -частицами (ядра He) и ядрами других элементов, обычно более легких, чем элемент мишени.

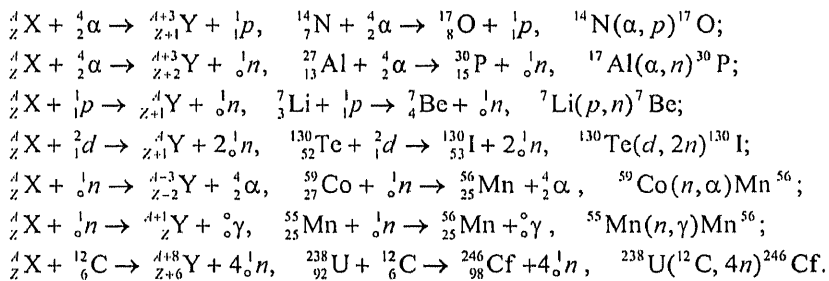
Первые ядерные реакции были осуществлены Ирен и Фредериком Жолио-Кюри в 1932 г. Они провели бомбардировку α -частицами ядер легких элементов, как например ${}^{24}_{12}\text{Mg} + {}^4_2\alpha \rightarrow [{}^{28}_{14}\text{Si}] \rightarrow {}^{27}_{14}\text{Si} + {}^1_0n$, и получили искусственные радионуклиды. Так, в результате проведенной реакции образуется неустойчивый нуклид ${}^{27}_{14}\text{Si}$, который испытывает позитронный распад ${}^{27}_{14}\text{Si} \rightarrow {}^{27}_{13}\text{Al} + {}^0_1e^+ + \nu$.

В последнее время в качестве бомбардирующих частиц начали использовать также протоны 1_1p , нейтроны 1_0n , дейтроны 2_1d (ядра ${}^2_1\text{H}^+$), ядра ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{15}_7\text{N}$, ${}^{18}_8\text{O}$ и другие. В связи с расширением круга бомбардирующих частиц существенно увеличилось разнообразие типов ядерных реакций. Многие из ядерных реакций удалось осуществить благодаря ускорению бомбардирующих частиц.

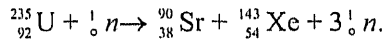
Протоны и ядра легких элементов, как бомбардирующие частицы, испытывают отталкивание от ядер вещества мишени, и для преодоления сил отталкивания эти частицы приходится разгонять до очень высоких скоростей. Альфа-частица, выделив-

шаяся в результате радиоактивного распада ядер, взаимодействует с легкими ядрами некоторых элементов без ускорения. В других случаях требуется их ускорение. Задачу ускорения заряженных частиц решают с помощью линейных или циклических ускорителей, принцип действия которых подробно обсуждается в курсе физики. Нейтроны также используют в качестве бомбардирующих частиц. Поскольку нейтроны — нейтральные частицы, они не испытывают отталкивания со стороны ядер и легко поглощаются многими из них, вызывая ядерные реакции.

Ознакомимся с некоторыми типами ядерных реакций, протекающих при бомбардировке ядер. Они различаются, в основном, видами бомбардирующих частиц, но возможны и разные схемы превращений нуклидов. Ознакомимся наряду с общими схемами реакций и их уравнениями также и с формой условного обозначения ядерных реакций. При составлении уравнений ядерных реакций обычно такие частицы, как нейтрино, опускаются.



Особый интерес вызывает ядерная реакция деления ядер ${}^{235}_{92} U$ (и некоторых других нуклидов) в результате захвата ими нейтронов. Ядра урана распадаются на ядра более легких элементов, массовые числа которых колеблются в пределах от 70 до 160. Типичный пример деления выражается уравнением



При делении ядер выделяется очень большая энергия (см. раздел 5.2).

Пример 5.3. Заполним пробелы в следующих уравнениях ядерных реакций: а) ${}^{63}_{29} Cr + ? \rightarrow {}^{66}_{31} Ga + {}^1_0 n$; ${}^{238}_{92} U + {}^{14}_7 n \rightarrow {}^{247}_{99} Es + ?$ и б) ${}^{238} U(\alpha, 3n)?$ $?(p, n) {}^{63}_{30} Zn$.

Решение. а) В ходе первой реакции с учетом выделения ${}^1_0 n$ изменения Z и A следующие: $Z + 2$ и $A + 4$. Следовательно, бомбардирующей частицей является ${}^4_2 \alpha$. В ходе второй реакции происходят следующие изменения Z и A : $Z = (92+7) - 99 = 0$ и $A = (238+14) - 247 = 5$, что соответствует испусканию $5 {}^1_0 n$.

б) Вычисления, аналогичные тем, которые выполнены для предыдущих реакций, приводят к следующим результатам: ${}^{238} U(\alpha, 3n) {}^{239} Pu$ и ${}^{63}_{29} Cu(p, n) {}^{63}_{30} Zn$.

Комментарий. Уравнения ядерных реакций основываются на балансе численных значений атомных номеров и массовых чисел.

Скорость радиоактивного распада. Характеризует число ядер, распавшихся в единицу времени. Очевидно, скорость радиоактивного распада пропорциональна числу радиоактивных ядер в образце, т.е.

$$-\frac{dN}{dt} = kN, \quad (5.10)$$

где k – константа радиоактивного распада; N – число радиоактивных ядер в момент времени t . Это – уравнение первого порядка (см. раздел 4.2). Представим уравнение (5.10) в форме

$$-\frac{dN}{N} = k \cdot dt, \quad (5.11)$$

где dN/N – доля ядер, которые распадаются за период времени dt .

Интегрирование уравнения (5.11) приводит к выражению

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt, \quad (5.12)$$

где N – число ядер, оставшихся после распада к моменту времени t ; N_0 – число ядер, присутствующих при $t = 0$.

Особый интерес вызывает период полупревращения $t_{1/2}$, который при радиоактивном распаде называется *периодом полураспада*. Поскольку при $t = t_{1/2}$ соотношение $N = \frac{1}{2} N_0$, то

$$\ln \frac{1}{2} = -k t_{1/2}$$

или

$$t_{1/2} = 0,693/k. \quad (5.13)$$

Конечная формула соответствует времени полупревращения для реакций первого порядка (см. раздел 4.2). При радиоактивном распаде величину k обычно называют *постоянной распада*.

Пример 5.4. В результате деления ядер ${}_{92}^{235}\text{U}$ произошло накопление радионуклида ${}_{38}^{90}\text{Sr}$. Его период полураспада равен 28,1 года. Вычислим период времени, необходимый для распада радионуклида на 95%.

Решение. Используем уравнение (5.13) для вычисления постоянной распада k .

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{28,1 \text{ года}} = 0,025 \text{ года}^{-1}.$$

По уравнению (5.12) определим время t , необходимое для разложения радионуклида ${}_{38}^{90}\text{Sr}$ на 95%.

$$t = \frac{\ln(N/N_0)}{k} = \frac{\ln(5/100)}{0,025 \text{ года}^{-1}} = 120 \text{ годам}.$$

Ответ: для распада радионуклида ${}_{38}^{90}\text{Sr}$ на 95% необходим период времени, равный 120 годам.

Важнейшими характеристиками любого радионуклида являются период полураспада и виды излучений, которые он испускает при распаде. Эти характеристики некоторых важных с практической точки зрения радионуклидов приведены в табл. 5.1.

Т а б л и ц а 5.1. Периоды полураспада и виды излучений некоторых радионуклидов

Радионуклид	$t_{1/2}$	Виды излучений	Радионуклид	$t_{1/2}$	Виды излучений
$^{238}_{92}\text{U}$	$4,51 \cdot 10^9$ лет	α, γ	^3_1H	12,26 года	β^-
$^{235}_{92}\text{U}$	$7,07 \cdot 10^8$ лет	α, γ	$^{14}_6\text{C}$	5730 лет	β^-
$^{239}_{94}\text{Pu}$	$2,44 \cdot 10^4$ лет	α, γ	$^{32}_{15}\text{P}$	14,3 дня	β^-
$^{226}_{88}\text{Ra}$	1600 лет	α, γ	$^{35}_{16}\text{S}$	87,1 дня	β^-
$^{222}_{86}\text{Rn}$	3,824 дня	α	$^{40}_{19}\text{K}$	$1,28 \cdot 10^9$ лет	β^-, γ
$^{90}_{38}\text{Sr}$	28,1 года	β^-	$^{45}_{20}\text{Ca}$	165 дней	β^-
$^{137}_{55}\text{Cs}$	30,23 года	β^-, γ	$^{131}_{53}\text{I}$	8,07 дня	β^-, γ

Указанные в табл. 5.1 виды излучений относятся непосредственно в акту распада соответствующих радионуклидов. Дочерние нуклиды также нередко оказываются радиоактивными и порождают те или иные виды излучений.

Методы регистрации радиоактивных излучений. При прохождении α - и β -частиц, а также γ -квантов сквозь вещества происходит ионизация атомов или молекул облучаемого вещества. Вдоль треков ионизирующих частиц накапливаются положительные ионы и электроны. Как уже отмечалось выше, γ -кванты обладают очень высокой проникающей способностью и поэтому проявляют наименьшее ионизирующее действие по сравнению с α - и β -частицами, что создает некоторые трудности при их регистрации. В ряде случаев частицы излучений и γ -кванты могут вызывать возбуждение электронов атомов вещества. При возвращении электронов на вакантные нижние атомные орбитали происходит испускание атомами квантов света. Все виды эффектов, порождаемых частицами излучений в веществах, используются в методах их регистрации. Основные типы регистрирующих устройств – счетчики Гейгера – Мюллера и сцинтилляционные счетчики.

Счетчики Гейгера – Мюллера работают по принципу регистрации импульсов электрического тока между электродами, которые возникают при ионизации газа за счет поступления в него ионизирующих частиц.

Счетчик представляет собой металлическую трубку, заполненную газом (обычно аргон), который способен ионизироваться. Корпус трубки – отрицательный электрод. В качестве положительного электрода используют тонкую проволоку, натянутую по оси трубки. Между электродами создается разность потенциалов около 1000 В. В трубку вмонтировано окно (обычно с торца счетчика) из тонкого стекла или пластика, через которое внутрь счетчика поступают частицы излучения. В нормальном состоянии газ в трубке является изолятором и цепь между электродами остается разомкнутой для электрического тока. Если ионизирующая частица, например $^4_2\alpha$, порождает электрон, то последний разгоняется в электрическом поле и на своем пути вызывает образование новых пар ионов и электронов, создавая лавину заряженных частиц. Электронный прибор регистрирует импульс тока. Далее специальное реле понижает разность потенциалов между электродами и процесс ионизации прекра-

щается. Для уменьшения продолжительности импульса в аргон добавляют примеси газов (CO_2 , CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ или Br_2), которые поглощают выделяющиеся электроны.

Созданы *пропорциональные счетчики*, по конструкции подобные счетчикам Гейгера – Мюллера. Отличие их в том, что в таких счетчиках понижают разность потенциалов между электродами и подбирают ее величину на уровне, при котором импульс тока оказывается пропорциональным энергии ионизирующей частицы.

Сцинтилляционные счетчики содержат твердое вещество или жидкость (сцинтиллятор), которые под действием частиц излучения, включая γ -кванты, дают вспышки света, а они фиксируются электронными приборами. Классические примеры сцинтилляторов – ZnS , NaI с добавкой TlI (1%).

Вспышки света внутри объема сцинтиллятора возникают вследствие того, что частицы излучений передают электронам его атомов (или молекул) свою энергию и переводят их на более высокие по энергии атомные орбитали. Возврат электронов на нижние вакантные орбитали приводит к испусканию квантов света, проявляющихся в форме вспышек света. Для регистрации вспышек света обычно используют фотоумножители. Создают такие схемы регистрирующих приборов, которые обеспечивают пропорциональность между амплитудами регистрируемых импульсов и энергией β -частиц или γ -квантов.

В качестве сцинтилляторов применяют также ароматические органические соединения, которые воспринимают энергию ионизирующих частиц и испускают ее в форме квантов ультрафиолетового света. Органические сцинтилляторы готовят в виде композиционных материалов с прозрачными полимерами или используют в качестве жидких сцинтилляторов.

Жидкие сцинтилляторы вводят непосредственно в раствор, содержащий радионуклид. Такая методика особенно привлекательна для регистрации β -излучений низкой энергии (радионуклиды ${}^3_1\text{H}$, ${}^{14}_6\text{C}$, ${}^{35}_{16}\text{S}$ и другие).

Для регистрации ионизирующих излучений используют *полупроводниковые детекторы*. Твердые полупроводники более эффективно взаимодействуют с ионизирующими излучениями. На основе полупроводниковых детекторов созданы γ -спектрометры высокого разрешения, но такие детекторы работают только при температуре жидкого азота.

Счетчики используют для определения *радиоактивности источников ионизирующих излучений*, т.е. для измерения в радиоактивном материале числа радиоактивных распадов в единицу времени. Единица радиоактивности – *беккерель*, *Бк*. 1 *Бк* равен одному распаду в секунду. Удельную радиоактивность веществ определяют как отношение радиоактивности A_B вещества к его массе m_B :

$$a_m = A_B/m_B, \text{ Бк/кг или Бк/г.}$$

Внесистемная единица радиоактивности – *кюри*, *Ki*. 1 *Ki* = $3,7 \cdot 10^{10}$ *Бк*. Именно такое число радиоактивных распадов происходит в 1 г нуклида ${}^{226}_{88}\text{Ra}$.

Пример 5.5. Радионуклид ${}^{87}_{38}\text{Sr}$ имеет период полураспада $t_{1/2} = 2,8$ часа. Какова активность препарата, содержащего 0,15 мг радионуклида?

Решение. Определим число ядер в 0,15 мг радионуклида.

$$N = \frac{0,15 \text{ мг} \cdot (1 \text{ г} / 10^3 \text{ мг})}{87 \text{ г} / \text{моль}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ ядер} / \text{моль} = 1,04 \cdot 10^{18} \text{ ядер.}$$

Вычислим постоянную распада:

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{(2,8 \cdot 3600)c} = 6,9 \cdot 10^{-5} c^{-1}.$$

Для определения числа распадов в секунду используем уравнение (5.10).

$$-\frac{dN}{dt} = k \cdot N = 6,9 \cdot 10^{-5} c^{-1} \cdot 1,04 \cdot 10^{18} \text{ ядер} = 7,2 \cdot 10^{13} \text{ ядер(распадов)} \cdot c^{-1}.$$

Следовательно, радиоактивность препарата $7,2 \cdot 10^{13}$ Бк. Переведем эту величину в кюри.

$$\frac{7,2 \cdot 10^{13} \text{ Бк}}{3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк/Ки}} = 1,9 \cdot 10^2 \text{ Ки}.$$

Ответ: радиоактивность 0,15 мг нуклида $^{87}_{38}\text{Sr}$ равна $1,9 \cdot 10^2$ Ки. Такая радиоактивность оценивается как достаточно высокая (при работе в лаборатории).

5.2. Энергия ядерных реакций

Ядерные реакции сопровождаются энергетическими эффектами. Как известно, химические реакции тоже вызывают изменение энергии системы. Но между ними существует различие, которое состоит в том, что в результате ядерных реакций, как правило, выделяется такое количество энергии, которое представляется огромным по сравнению с тепловыми эффектами химических реакций. Причина этого различия состоит в совершенно разных уровнях энергии связи нуклонов в ядре и энергии химических связей.

Энергия связи ядра. Уравнение Эйнштейна

$$E = m \cdot c^2$$

количественно выражает эквивалентность массы и энергии. Когда нуклоны, т.е. протоны и нейтроны, образуют ядро, то масса ядра становится меньше суммарной массы образующих его нуклонов. Разность между суммарной массой нуклонов и массой образованного ими ядра называется дефектом массы ядра Δm , т.е.

$$\Delta m = [Z \cdot m_p + (A - Z)m_n] - m_{\text{я}}, \quad (5.14)$$

где m_p , m_n и $m_{\text{я}}$ – массы протона, нейтрона и ядра соответственно.

На основе уравнения Эйнштейна можно составить выражение

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2, \quad (5.15)$$

где ΔE – изменение энергии при образовании (или разрушении) ядра.

Энергия, которую необходимо затратить для расщепления ядра на индивидуальные протоны и нейтроны, называется энергией связи ядра. Разделив эту величину на число нуклонов в ядре, получим *энергию связи на один нуклон*. Эта величина позволяет сравнивать нуклиды разных элементов по устойчивости их ядер.

Единицы энергии – Дж или кДж. Однако энергию ядерных процессов принято выражать в эВ (внесистемная единица). Напоминаем, что один электрон-вольт есть энергия, которую электрон приобретает под действием разности потенциалов в 1 В.

Заряд электрона равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. И поскольку $1 \text{ В} = 1 \text{ Джс} / 1 \text{ Кл}$, то 1 эВ эквивалентен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Джс. В практических расчетах часто используют единицы *МэВ*.

Оценить величину энергии связи нуклонов в ядре можно расчетным путем.

Пример 5.6. Вычислим энергию связи ядра и энергию связи на один нуклон для нуклида ${}^4_2\text{He}$, а именно $m_p = 1,00728$ а.е.м., $m_n = 1,00866$ а.е.м. и $m_{{}^4_2\text{He}} = 4,00260$ а.е.м. Примем во внимание, что $1 \text{ а.е.м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг.

Решение. Определим общую массу нуклонов.

$$\text{Масса протонов} = 2 \cdot 1,00728 \text{ а.е.м.} = 2,01456 \text{ а.е.м.}$$

$$\text{Масса нейтронов} = 2 \cdot 1,00866 \text{ а.е.м.} = 2,01734 \text{ а.е.м.}$$

$$\text{Общая масса нуклонов} = \underline{\underline{4,03190 \text{ а.е.м.}}}$$

Вычислим дефект массы.

$$\Delta m = (4,00260 - 4,03190) \text{ а.е.м.} = -0,02930 \text{ а.е.м.}$$

С помощью уравнения (5.15) вычислим величину ΔE .

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = -(0,02930 \text{ а.е.м.} \cdot 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг/а.е.м.}) \cdot (2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = -4,373 \cdot 10^{-12} \text{ Джс/атом.}$$

Выразим величину ΔE в *МэВ*.

$$\Delta E = -4,373 \cdot 10^{-12} \text{ Джс} \cdot 1 \text{ эВ} / 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Джс} = -2,730 \cdot 10^7 \text{ эВ} \cdot 1 \text{ МэВ} / 1 \cdot 10^6 \text{ эВ} = -27,30 \text{ МэВ.}$$

Следовательно, энергия связи ядра равна $27,30 \text{ МэВ}$. Энергия связи на один нуклон составляет

$$\frac{27,30 \text{ МэВ}}{4 \text{ нуклона}} = 6,82 \text{ МэВ / нуклон.}$$

Энергия связи ядра и энергия связи на один нуклон являются положительными величинами (по определению).

Величину ΔE можно выразить также в *кДжс/моль*. $\Delta E = -4,373 \cdot 10^{-12} \text{ Джс/атом} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ атом/моль} = -2,633 \cdot 10^{12} \text{ Джс/моль} \cdot 1 \text{ кДжс} / 1000 \text{ Джс} = -2,633 \cdot 10^9 \text{ кДжс/моль.}$

Ответ: энергия связи ядра нуклида ${}^4_2\text{He}$ равна $27,30 \text{ МэВ}$, или $2,633 \cdot 10^9 \text{ кДжс/моль}$, энергия связи на один нуклон составляет $6,82 \text{ МэВ/нуклон}$.

Комментарий. Энергия химических связей в молекулах редко превосходит 10^3 кДжс/моль . Следовательно, энергия связи ядра нуклида ${}^4_2\text{He}$ примерно в 10^6 раз выше, чем энергия химических связей.

Значение энергии связи на один нуклон вычислены для многих нуклидов. Зависимость энергии связи на один нуклон от массовых чисел нуклидов показана в форме кривой на рис. 5.1.

Чем выше значения энергии связи на один нуклон, тем более стабильны ядра. Судя по приведенному графику, наибольшими значениями энергии связи обладают ядра нуклидов Fe, Ni и Co (примерно $8,7 \text{ МэВ/нуклон}$). Высокие значения энергии связи имеют многие нуклиды элементов середины периодической таблицы, от ${}^{28}_{14}\text{Si}$ до ${}^{138}_{56}\text{Ba}$ ($28 < A < 138$). А что касается нуклидов более легких и более тяжелых элементов, то значения энергии связи и у тех, и у других оказываются ниже максимальных. Отсюда следует важный вывод: энергию можно получить как за счет слияния легких ядер (термоядерный синтез), так и за счет деления (расщепления) тяжелых ядер.

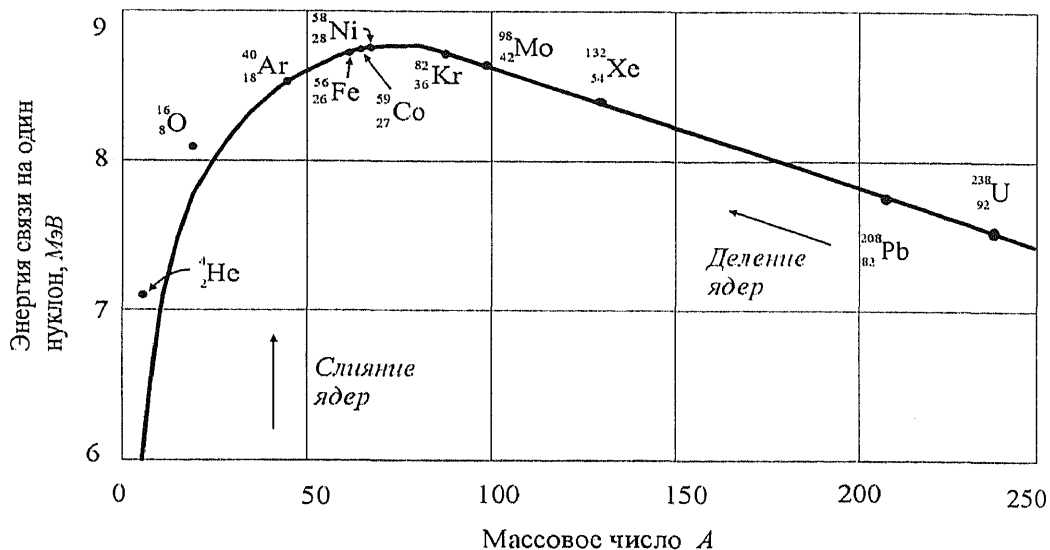


Рис. 5.1. Зависимость энергии связи на один нуклон от массового числа нуклидов

5.3. Деление ядер и термоядерный синтез

Деление тяжелых ядер. Энергия связи на один нуклон для нуклидов урана составляет приблизительно 7,6 Мэв. Если продуктами деления ядер урана оказываются нуклиды элементов середины периодической таблицы, то разница энергий связи на один нуклон достигнет около 1,0 МэВ, что и составляет выигрыш энергии.

Проведем оценку выделившейся энергии для процесса деления ядер, содержащихся в 1 г ${}^{235}_{92}\text{U}$. 1 ядро ${}^{235}_{92}\text{U}$ при делении выделяет следующую энергию:

$$1,0 \text{ МэВ} \cdot 235 \text{ нуклидов/ядро} = 235,0 \text{ МэВ/ядро.}$$

$$\text{Число ядер в } 1 \text{ г } {}^{235}_{92}\text{U}$$

$$(1 \text{ г}/235 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}) \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ ядер}\cdot\text{моль}^{-1} = 2,563 \cdot 10^{21} \text{ ядер.}$$

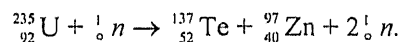
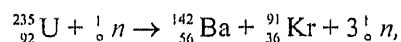
Следовательно, выделившаяся энергия составит

$$2,563 \cdot 10^{21} \text{ ядер} \cdot 235,0 \text{ МэВ/ядро} \cdot 10^6 \text{ эВ}/1 \text{ МэВ} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}/\text{эВ} = 9,60 \cdot 10^{10} \text{ Дж,}$$

или 26500 кВт·ч.

Таким образом, грубая оценка показывает, что 1 г «ядерного топлива» выделяет при делении ядер около 26500 кВт·ч энергии. Расчетная величина превышает фактическую примерно на 25 %. Но даже с учетом поправки 1 г ${}^{235}_{92}\text{U}$ эквивалентен по выделяемой энергии 2,5 т высококачественного каменного угля.

Деление ядер ${}^{235}_{92}\text{U}$ под действием нейтронов обнаружили в 1939 г. в Германии О.Ган, Л.Мейтнер и Ф.Штрассман. Ядра распадаются на неравные части (осколки деления), и даже при наиболее вероятных типах деления образуются нуклиды с массовыми числами A между 95 и 139. Всего образуется более 260 изотопов 35 различных элементов. Примерами реакций деления ядер ${}^{235}_{92}\text{U}$ могут быть следующие:

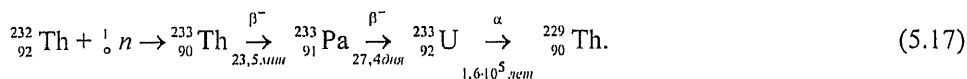
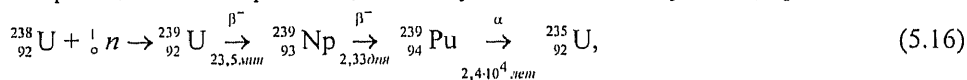


Очень важным представляется то, что на один затраченный на деление ядра нейтрон в результате деления выделяется 2 – 3 нейтрона. Среднее число нейтронов при делении ядер урана ${}_{92}^{235}\text{U}$ равно 2,5. Увеличение числа нейтронов в ходе реакции деления ядер создает условия для осуществления цепной ядерной реакции.

Физика процесса деления ядер более сложна, чем может показаться на первый взгляд. Нейтроны, выделившиеся в процессе деления ядер, обычно имеют энергию более 2 МэВ. Такие нейтроны называются *быстрыми*. Но для процесса деления ядер предпочтительны *медленные* (тепловые) нейтроны с энергией $< 0,1$ эВ, т.е. энергией, близкой по величине к энергии теплового движения молекул газа. Поэтому быстрые нейтроны замедляют, заставляя их многократно упруго сталкиваться с другими ядрами. Обмен энергией идет лучше в том случае, когда сталкиваются частицы, почти равные друг другу по массе. К тому же ядра замедлителя не должны поглощать нейтроны. Таким условием удовлетворяют вода (лучше тяжелая) и графит.

Было установлено также, что ядра поглощают нейтроны не в соответствии со своими реальными размерами, а для каждого вида поглощающих ядер проявляется некоторая эффективная поперечная площадь – *ядерное сечение* захвата нейтронов. Ядерное сечение выражают в барнах: $1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$. Некоторые нуклиды, например ${}_{48}^{113}\text{Cd}$, обладают очень большими ядерными сечениями. Их специально используют для поглощения нейтронов, что позволяет регулировать ту долю выделившихся нейтронов, которая пойдет на продолжение цепной реакции деления. Продукты деления (осколки) также способны поглощать нейтроны (без деления ядер). Накопление их в делящемся материале понижает вероятность прохождения реакции деления вплоть до ее полного прекращения.

Как оказалось, в природе сохранился лишь один нуклид, а именно ${}_{92}^{235}\text{U}$, ядра которого способны делиться под действием нейтронов. Способны делиться еще два нуклида – ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ и ${}_{92}^{233}\text{U}$, но они в природе не обнаружены, их получают с помощью ядерных реакций. Схемы реакций, используемые для их получения, приведены ниже.



В ходе последовательных превращений из нуклидов ${}_{92}^{238}\text{U}$ и ${}_{90}^{232}\text{Th}$, ядра которых не испытывают деления при поглощении нейтронов, можно получать делящиеся материалы – нуклиды ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ и ${}_{92}^{233}\text{U}$. Поскольку в реакциях деления ядер на каждый поглощенный нейтрон вновь выделяется в среднем около 2,5 нейтрона, создается возможность накапливать (размножать) делящиеся материалы.

Ядерные реакторы. Нейтроны, выделившиеся в результате реакции деления ядер, не только расходуются на последующие акты деления, но и могут захватываться другими веществами или уходить за пределы пространства, занятого делящимся материалом. Поэтому в ядерном реакторе, с учетом потерь нейтронов, должна быть сосредоточена минимальная масса делящегося материала, обеспечивающая протекание самоподдерживающейся цепной ядерной реакции деления. Ее называют *критической*

массой. Величина критической массы зависит от вида делящегося материала, его чистоты, от типа замедлителя и от конструкции реактора.

Природный уран содержит лишь 0,7% $^{235}_{92}\text{U}$. Для использования в ядерном реакторе уран обогащают и доводят содержание нужного нуклида до 2 ... 3%. Процесс обогащения урана основан на разделении изотопов одного и того же элемента и является весьма дорогостоящим. Обогащение урана выше 2 – 3% по $^{235}_{92}\text{U}$ считается оправданным только для специальных малогабаритных реакторов, например для реакторов подводных лодок. Обогащенный уран до сих пор остается основным видом топлива для ядерных реакторов, но в некоторых их типах в качестве ядерного топлива уже начинают использовать плутоний.

Из делящегося материала изготавливают *топливные стержни* (в алюминиевой или циркониевой оболочке). Их называют также тепловыделяющими элементами (ТВЭлами). В активную зону ядерного реактора помещают не только топливные стержни и замедлитель, но и *контрольные стержни*. Они содержат такие элементы, как Cd или В, которые имеют большие ядерные сечения захвата нейтронов. За счет различной глубины опускания контрольных стержней в активную зону реактора регулируется количество нейтронов, участвующих в процессе деления ядер. Такие же стержни не позволяют цепной реакции перейти в неуправляемый режим. В случае необходимости все контрольные стержни «сбрасываются» в пространство, занятое делящимся материалом, и цепная реакция деления ядер прекращается.

Энергия, выделяющаяся при делении ядер, распределяется между кинетическими энергиями осколков деления ($\approx 85\%$), энергиями распада осколков деления ($\approx 10\%$), γ -излучением ($\approx 2,5\%$) и энергией нейтронов (2,5 %). Температура в зоне реактора повышается. Если в качестве замедлителя используется вода, например $^1_1\text{H}_2\text{O}$, то ее температуру поддерживают на уровне 350 °С (под давлением 150 атм), так, чтобы она не кипела. Вырабатываемая внутри реактора энергия отводится в форме тепловой энергии. Для этого в реакторе предусмотрен контур, обеспечивающий отвод выделяющейся тепловой энергии благодаря циркуляции теплоносителя. В качестве теплоносителя в реакторах разных конструкций используют газы (CO_2 , He), воду, жидкие металлы (расплавленный натрий). Нагретый теплоноситель поступает в генератор пара, и далее пар используют для выработки электроэнергии по обычной схеме турбина – генератор.

При работе реактора наступает время, когда в составе делящегося материала накапливается такое количество продуктов деления, что дальнейшее поддержание цепной реакции становится невозможным. Тогда топливные стержни извлекают из реактора и заменяют новыми. Отработанное ядерное топливо выдерживают в течение примерно 100 дней, за это время оно «остывает», т.е. теряет значительную долю радиоактивности за счет распада короткоживущих радионуклидов. Затем оно поступает на химическую переработку, в ходе которой выделяют оставшийся уран и вновь образовавшийся нуклид $^{239}_{94}\text{Pu}$. Извлекают также некоторые ценные радионуклиды.

Существуют специальные *бридерные реакторы* (реакторы-размножители), целью которых является не столько получение тепловой энергии, сколько производство нового делящегося материала – нуклида $^{239}_{94}\text{Pu}$. В бридерных реакторах не используют замедлителей, они работают на быстрых нейтронах. В качестве ядерного топлива обычно применяют оксид плутония PuO_2 . Обогащение плутония не требуется,

т.к. все его нуклиды испытывают деление. На пути быстрых нейтронов, покидающих активную зону реактора, ставится оболочка из неделящегося нуклида $^{238}_{92}\text{U}$. На каждый акт деления ядра плутония образуется в среднем около 2,5 нейтрона. Один из них расходуется на продолжение цепной реакции деления, а 1,5 – на превращение $^{238}_{92}\text{U}$ в $^{239}_{94}\text{Pu}$ (см. схему последовательных ядерных превращений (5.16)). Поэтому в брідерных реакторах образуется больше плутония, чем расходуется, что отражено в их названии, как размножителей ядерного топлива.

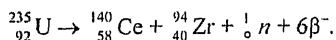
Остается упомянуть **атомную бомбу**. В качестве ядерного заряда в бомбе используют нуклиды $^{235}_{92}\text{U}$ и $^{239}_{94}\text{Pu}$. Критическая масса делящегося материала составляет 10-20 кг и при плотности $\rho = 18,7 \text{ г/см}^3$ занимает объем шара радиусом 4 – 6 см. До взрыва делящийся материал делится на две части, в каждой из которых цепная реакция невозможна. Для осуществления взрыва одна часть заряда выстреливается в другую, и при их соединении почти мгновенно происходит цепная реакция, которая приводит к взрыву. Конструкция заряда в плутониевой бомбе несколько иная. Делящийся материал размещают в виде клиньев у поверхности сферы, клинья выстреливаются за счет химического взрыва внутрь сферы. В итоге происходит ядерный взрыв.

При ядерном взрыве резко повышается температура (\approx до 10^8 градусов), происходит колоссальный рост давления и образуется мощная взрывная волна. За счет реакции деления выделяется огромное количество радионуклидов (осколков деления), которые представляют исключительно большую опасность для всего живого.

Пример 5.7. Небольшая урановая атомная бомба эквивалентна по мощности взрыва 20000 т тротила (тринитротолуола). Оценим массу нуклида $^{235}_{92}\text{U}$, которая расходуется при взрыве указанной мощности. Известно, что 1 т тротила выделяет при взрыве энергию в количестве $4 \cdot 10^9 \text{ Дж}$.

Решение. Вычислим общее количество энергии, выделяющейся при взрыве 20000 т тротила.
 $4 \cdot 10^9 \text{ Дж/т} \cdot 20000 \text{ т} = 8 \cdot 10^{13} \text{ Дж} = 8 \cdot 10^{10} \text{ кДж}$.

Для вычисления энергии, выделяющейся при делении ядра $^{235}_{92}\text{U}$, ограничимся одной из возможных реакций деления урана:



При выполнении расчетов используем точные значения масс: U 235,0439, Ce 139,9054, Zr 93,9063, ^1_0n 1,008665, $e^-(\beta^-)$ 0,00054859 а.е.м. Расчеты проведем в соответствии с методикой, изложенной в примере 5.6. Результат расчета: 205 МэВ/ядро . Выразим эту же энергию в кДж/моль .

$$205 \text{ МэВ/ядро} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ ядро/моль} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ} \cdot 10^6 \text{ эВ/1 МэВ} \cdot 1 \text{ кДж/} 10^3 \text{ Дж} = 2 \cdot 10^{10} \text{ кДж/моль}$$

Определим массу нуклида $^{235}_{92}\text{U}$, которую необходимо израсходовать при взрыве в атомной бомбе.

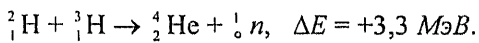
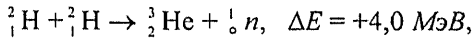
$$8 \cdot 10^{10} \text{ кДж} / 2 \cdot 10^{10} \text{ кДж/моль} \cdot 235 \text{ г/моль} = 940 \text{ г}$$

Ответ: в урановой атомной бомбе, эквивалентной по мощности 20000 т тротила, расходуется при взрыве на реакцию деления 940 г нуклида $^{235}_{92}\text{U}$.

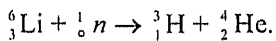
Термоядерный синтез. Слияние легких ядер – энергетически более выгодный процесс, чем деление тяжелых (см. рис. 5.1). Именно за счет реакций такого типа вырабатывается энергия внутри Солнца и звезд. На Земле процесс слияния легких ядер осуществлен в водородной бомбе. Для того чтобы процесс слияния ядер произошел, они должны иметь при столкновении очень высокую кинетическую энергию.

Эта энергия необходима, чтобы одноименно заряженные ядра сблизить на расстояние $1 - 2 \text{ фм}$ ($1 \text{ фм} = 10^{-15} \text{ м}$), при котором начинают проявляться сильные взаимодействия. Для решения этой задачи ускорители не приемлемы. Остается путь нагрева вещества до очень высоких температур – порядка 100 миллионов K . Вещество при таких температурах переходит в состояние плазмы и распадается на ионы (обнаженные ядра) и электроны. Кинетическая энергия сталкивающихся ядер (по крайней мере части из них) оказывается достаточной для их слияния. Таким образом, осуществляется процесс *термоядерного синтеза*.

Перспективными для термоядерного синтеза представляются реакции



Первая из них привлекательна тем, что ресурсы дейтерия ${}^2_1\text{H}$ практически неограниченны: природный водород содержит 0,015 % дейтерия. Но для ее осуществления требуется весьма высокая температура – $4 \cdot 10^7 K$. Вторая реакция возможна при более низких температурах. Однако тритий ${}^3_1\text{H}$ в природе не встречается. Его получают в ядерном реакторе, облучая нуклид ${}^6_3\text{Li}$ медленными нейтронами:



Этот процесс является достаточно дорогостоящим. К тому же ${}^3_1\text{H}$ – радионуклид, распадающийся по реакции ${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + \beta^-$, $t_{1/2} = 12,26$ года. Несмотря на указанные сложности, именно реакция слияния ядер ${}^2_1\text{H}$ и ${}^3_1\text{H}$ составила основу термоядерного синтеза в водородной бомбе и в экспериментальных устройствах, используемых при поиске путей осуществления управляемого термоядерного синтеза.

Для создания температуры, необходимой для начала термоядерного синтеза, в водородной бомбе производят взрыв небольшой урановой (атомной) бомбы. Таким путем запускаются реакции синтеза ядер. Мощность взрыва водородной бомбы примерно в 100 раз выше мощности взрыва урановой или плутониевой бомбы.

Трудности на пути создания *реакторов управляемого термоядерного синтеза* пока преодолеть не удастся. С одной стороны, в отличие от деления тяжелых ядер, синтез легких ядер не требует критической массы ядерного топлива. Но, с другой стороны, для него необходима очень высокая температура и приемлемая плотность плазмы, а время существования плазмы должно быть достаточным для осуществления реакции синтеза. Очевидно, любые вещества, из которых можно было бы изготовить сосуд для плазмы, при температурах в несколько миллионов градусов просто испарятся (и охладят плазму). Основной путь решения этой задачи – создание кольцевого (тороидального) «сосуда» из магнитных полей. Для создания таких полей используются сверхмощные магниты, работающие на основе сверхпроводников. Плазму разогревают с помощью лазерных разрядов. От группы лазеров излучения направляются в точку, где сосредоточены дейтерий и тритий. В ходе эксперимента плазму стремятся быстро сжать и довести ее плотность до уровня, при котором возможна реакция синтеза. Другой путь разогрева плазмы – электрические разряды.

Трудности осуществления управляемого термоядерного синтеза порождают стремление исследователей искать нетрадиционные пути для осуществления процесса слияния ядер. Одна из интересных методик заключается в замене в молекулярном ионе D_2^+ (${}^2_1H_2^+$) электрона мюоном (его масса $207 m_e$), что должно привести к сокращению расстояния D–D в 200 раз и облегчить процесс термоядерного синтеза.

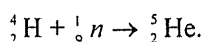
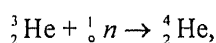
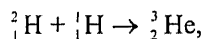
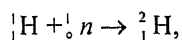
Известны попытки осуществить реакции слияния легких ядер без использования плазмы. В 1989 г. опубликовано сенсационное сообщение о *холодном ядерном синтезе*. Был проведен электролиз тяжелой воды, обогащенной на 99,5 % D_2O ($D = {}^2_1H$). Ее электропроводность обеспечивалась растворением LiOD. Исследователи, проводившие такие эксперименты, утверждали, что обнаружили выделение мощных импульсов тепловой энергии и нейтронов. Но объявленные результаты этих экспериментов не подтвердились. Однако заманчивая идея холодного ядерного синтеза по-прежнему привлекает исследователей.

Ученые развивают идею *фотоядерных реакций*. Если привести в возбуждение электроны внутренних оболочек атомов, то они становятся источником рентгеновского или γ -излучения. В свою очередь, эти излучения могут поглощаться ядрами. Возбужденные таким образом ядра могут распадаться, генерируя новые γ -кванты и (или) нейтроны. Возникает возможность осуществления энергоядерной цепной реакции. Важное условие проявления такой реакции – высокая энергия γ -квантов. Полагают, что генерирование атомами γ -квантов высокой энергии удастся достигнуть путем механохимического возбуждения атомов с помощью ударных волн.

Нет сомнения, что возникнут новые идеи, способствующие решению проблемы осуществления управляемых реакций слияния легких ядер. Полагают, что эту проблему удастся решить в XXI веке и человечество будет обеспечено практически неисчерпаемым источником энергии.

Генезис химических элементов и ядерные реакции на Солнце и звездах. Существует несколько теорий, позволяющих обсуждать пути возникновения Вселенной. Они призваны объяснить процессы, которые приводят к сгущению вещества до огромных плотностей и к достижению очень высоких температур и давлений. Предполагают, что исходное вещество Вселенной было представлено атомами водорода. В определенных условиях вещество сгущалось и уплотнялось настолько, что возникли огромные гравитационные силы. С участием этих сил температура поднималась до $10^6 \dots 10^9 K$ и создавались условия для ядерных реакций.

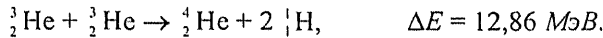
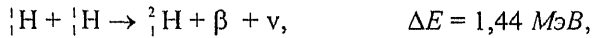
Возможно, что на первом этапе происходили реакции с участием водорода и нейтронов:



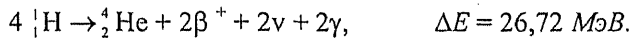
Последующее обогащение ядер He нейтронами не возможно, т.к. период полураспада 5_2He равен всего $2 \cdot 10^{-21} c$. В результате таких реакций происходило накопление гелия. И до настоящего времени вещество Вселенной обогащено водородом: содержание

атомов Н = 88,6 %, атомов Не – около 11,3 %. В целом они составляют 99,9 % массы Вселенной. Из вещества примерно такого же состава сформированы звезды.

Не касаясь физики процессов образования и эволюции звезд, отметим лишь, что они представляют собой сгустки вещества огромной плотности ($\approx 10^8 \text{ г/см}^3$) и имеют очень высокую температуру ($\approx 10^7 \text{ К}$). Температура оказывается достаточной для того, чтобы ядра ${}^1_1\text{H}$ при столкновении преодолевали силы взаимного отталкивания и происходили реакции синтеза ядер Не:



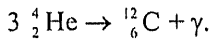
Если эти реакции суммировать так, чтобы сократились промежуточные продукты, то получим общее уравнение



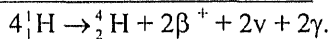
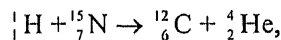
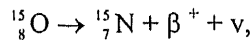
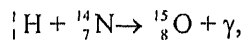
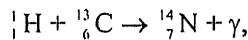
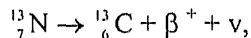
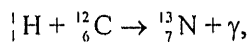
Такая серия реакций является основным источником энергии, излучаемой звездами. Они представляют также основной тип реакций, протекающих на Солнце.

Возраст Солнца порядка $5 \cdot 10^9$ лет. Но до сих пор в нем сохранилось около 90% водорода. Реакция сжигания (в ядерном смысле) водорода является источником солнечной энергии. Ежесекундно Солнце излучает энергию $3,9 \cdot 10^{23} \text{ Дж}$, что соответствует уменьшению его массы на 4,3 тысячи тонн. Но масса Солнца около $2,7 \cdot 10^{24} \text{ т}$, и потеря нескольких тысяч тонн оказывается лишь ничтожной долей от его массы. Мощность излучения Солнца мало изменилась за несколько миллионов лет существования Солнечной системы.

В более старых и массивных звездах аккумулируются значительные количества ядер Не. И в наиболее плотной и горячей части звезд происходит реакция



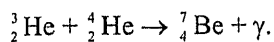
Далее ядра углерода выступают катализатором для превращения протонов в ядра Не. Реакция включает в себя следующие стадии:



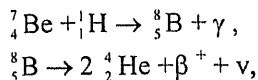
Общее уравнение реакции такое же как при трехстадийном превращении протонов в ядра гелия (см. выше). Но за счет каталитического действия ядер углерода реакция протекает с более высокой скоростью, чем предыдущая.

Элементы с атомными номерами вплоть до 26 образуются внутри звезд. Более тяжелые элементы начинают синтезироваться в значительных количествах, когда во-

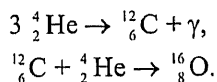
дород «выгорает», происходит дальнейшее повышение плотности вещества в сердцевине звезд, и температура достигает 10^8 K. Наступает стадия «горения» гелия. Так, происходит реакция



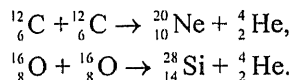
Но бериллий не накапливается. В его составе нечетное число нейтронов, и он неустойчив. Быстро происходят дальнейшие превращения:



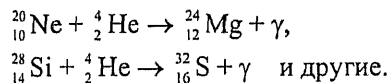
которые подтверждают, что нестабильными являются также ядра ${}^8_5\text{B}$. Не накапливаются и ядра Li. Неустойчивость ядер ряда легких элементов приводит к тому, что гелий непосредственно превращается в углерод и кислород. Протекают реакции



Такие реакции протекают и на Солнце. Но синтез более тяжелых элементов, чем C и O, на Солнце затруднен. Процессы «горения» углерода и кислорода осуществляются в более массивных звездах и при более высоких температурах. Например, протекают реакции



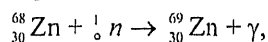
При температурах порядка 10^9 K становятся возможными реакции



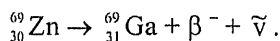
Такие реакции остаются экзотермическими вплоть до образования нуклида ${}^{56}_{26}\text{Fe}$. Преимущественно образуются те элементы, ядра которых стабильны. Реакции образования ядер более тяжелых элементов, чем ${}^{56}_{26}\text{Fe}$, становятся эндотермическими, и их прямой ядерный синтез оказывается нереальным. Но возможны реакции захвата нейтрона с последующими (одним или несколькими) β^- -распадами.

Пример реакций такого типа:

первая стадия



вторая стадия

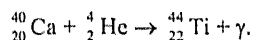
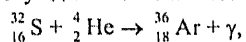


В итоге реакции образуется нуклид, атомный номер которого на единицу больше материнского нуклида. Наиболее тяжелые элементы синтезируются при одновременном

захвате ядром нескольких нейтронов. Такие реакции вполне возможны в мощных потоках нейтронов. Поэтому не удивительно, что следы ${}_{98}^{254}\text{Cf}$ существуют на звездах. В продуктах взрыва водородной бомбы были обнаружены такие элементы, как ${}_{99}\text{Es}$ и ${}_{100}\text{Fm}$.

Пример 5.8. Составим уравнения реакций взаимодействия ${}_{16}^{32}\text{S}$ и ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ с ядрами ${}_{2}^4\text{He}$ при очень высоких температурах ($\approx 10^9\text{K}$) и оценим стабильность образующихся нуклидов.

Решение. Ядерные реакции нуклидов ${}_{10}^{20}\text{Ne}$ и ${}_{14}^{28}\text{Si}$ с α -частицами при высоких температурах уже обсуждались. По аналогии составим следующие уравнения:



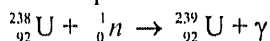
Оценим стабильность образующихся нуклидов ${}_{18}^{36}\text{Ar}$ и ${}_{22}^{44}\text{Ti}$. В составе ядра ${}_{18}^{36}\text{Ar}$ четное число протонов и четное число нейтронов. Можно предположить, что такое ядро должно быть устойчивым, и это соответствует действительности. Аналогичный прогноз можно сделать относительно устойчивости ядра ${}_{22}^{44}\text{Ti}$. Но в действительности оно неустойчиво, а устойчивыми нуклидами являются ${}_{22}^{46}\text{Ti}$ и особенно ${}_{22}^{48}\text{Ti}$. Известно, что ядра более тяжелых элементов становятся устойчивыми при $N_n / N_p > 1$.

5.4. Синтез трансурановых элементов

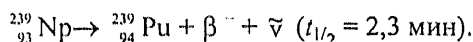
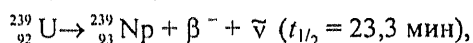
Уран – наиболее тяжелый элемент, встречающийся в природе.* И по меньшей мере 12 элементов, более тяжелых, чем уран, получены искусственным путем. Их называют *трансурановыми элементами*. Они входят во второй ряд *f*-элементов (актиноиды), начинающийся с тория и заканчивающийся лоуренсием. Последующие трансурановые элементы входят в четвертый ряд *d*-элементов.

Первые трансурановые элементы – нептуний и плутоний – были открыты в США в 1940 г. Э.Макмиллан и Ф.Эйблсон обнаружили нептуний в продуктах облучения урана нейтронами. Плутоний открыли Г.Сиборг, Э.Макмиллан, Дж.Кеннеди и А.Валь при изучении ядерной реакции, в ходе которой ${}_{92}^{238}\text{U}$ облучали дейтронами ${}_{1}^2\text{H}$.

В настоящее время нуклид ${}_{94}^{238}\text{Pu}$ получают в ядерных реакторах путем облучения природного урана (${}_{92}^{238}\text{U}$) нейтронами. Ядерная реакция включает в себя стадии захвата нейтронов



и последующих (β^-)-распадов:

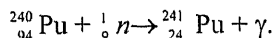
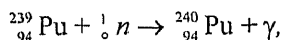


Указанные значения периодов полураспада относятся к материнским нуклидам.

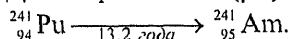
Нептуний в продукте облучения почти не накапливается из-за малого периода полураспада. Период полураспада нуклида ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ равен 24400 годам.

* Следовые количества нептуния и плутония обнаружены в урановых рудах.

Нуклид $^{239}_{94}\text{Pu}$ был использован для синтеза следующего по периодической таблице элемента – америция, но для этого потребовалось осуществить два последовательных нейтронных захвата:



Далее происходит (β^-)-распад

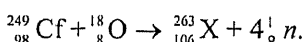
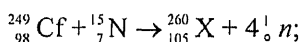
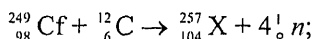
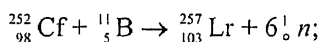
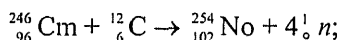
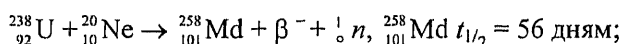
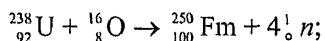
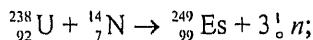
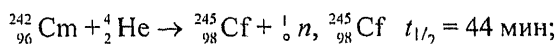
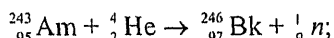
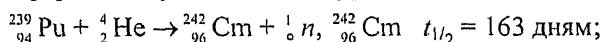


Для $^{241}_{95}\text{Am}$ $t_{1/2} = 433$ годам.

Путем нескольких последовательных захватов нейтронов можно синтезировать и более тяжелые элементы, но такая методика не является перспективной, т.к. многократное попадание нейтронов в одно и то же ядро становится тем менее вероятным, чем выше необходима кратность такого события. Тем не менее, в интенсивных нейтронных потоках многократный захват нейтронов одним и тем же ядром возможен, что подтверждается образованием небольших количеств $_{98}\text{Cf}$ на звездах и обнаружением следов $_{99}\text{Es}$ и $_{100}\text{Fm}$ в продуктах взрыва водородной бомбы.

Более надежным путем синтеза юрия $_{96}\text{Cm}$ и последующих элементов периодической таблицы признаны реакции бомбардировки трансурановых элементов положительными ионами (ядрами легких элементов). Чтобы преодолеть силы отталкивания между ядрами и ионами при их столкновении, ионы должны иметь очень высокую кинетическую энергию. Ускорители ионов (линейные ускорители, циклотроны) представляют собой весьма сложные и дорогостоящие аппаратные комплексы. Исследования такого типа проводились, в основном, в двух физических центрах – лаборатории в Беркли (Калифорния, США) и в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне (СССР).

Некоторые результаты синтеза новых трансурановых элементов можно представить в форме следующих общих уравнений ядерных реакций:



Еще раз отметим, что приведенные ядерные реакции отражают далеко не единственные варианты методик синтеза трансурановых элементов. Более того, некоторые из них приводят к образованию не самых стабильных нуклидов данных элементов. Обсуждение вариантов методик синтеза трансурановых элементов можно было бы продолжить. Однако более интересным представляется вопрос о том, будет ли и дальше расширяться периодическая таблица за счет открытия новых трансурановых элементов. На пути синтеза более тяжелых трансурановых элементов существуют несомненные трудности. Периоды полураспада даже наиболее стабильных их изотопов становятся очень короткими. Этот вывод можно проиллюстрировать следующими данными:

Элемент

(нуклид)	$^{258}_{101}\text{Md}$	$^{255}_{102}\text{No}$	$^{256}_{103}\text{Lr}$	$^{261}_{104}\text{X}$	$^{262}_{105}\text{X}$	$^{260}_{106}\text{X}$	$^{262}_{107}\text{X}$	$^{265}_{108}\text{X}$	$^{266}_{109}\text{X}$
$t_{1/2}$	56 дней	185 с	45 с	≈ 70 с	34 с	180 с	0,12 с	$2 \cdot 10^{-6}$ с	$5 \cdot 10^{-6}$ с

При исследованиях короткоживущих изотопов трансурановых элементов ограничиваются несколькими атомами. Их идентифицируют по радиоактивному распаду. Однако надежность идентификации сверхкороткоживущих изотопов понижается. Исходя из правила особой устойчивости нуклидов, в ядрах которых содержится 114, 126, 164 или 184 протонов или нейтронов, прогнозируют относительную стабильность ядер $^{278}_{114}\text{X}$, $^{298}_{114}\text{X}$, $^{310}_{126}\text{X}$. Допускается возможность существования «островов стабильности» ядер, которые по составу будут близки вышеприведенным нуклидам.

Возникла также проблема с названиями трансурановых элементов, начиная с $Z = 104$. Так, элемент $_{104}\text{X}$ в СССР был назван «курчатовием», а в США – «резерфордием». По рекомендации ИЮПАК для некоторых трансурановых элементов введены временные названия, которые указаны в периодической таблице (см. первый разворот книги). Предложена также система названий элементов, построенная на основе латинских и греческих слов. Пока она не вошла в наш обиход. Тем не менее, в периодических таблицах появляются необычные символы элементов. Знакомство с этими символами ограничим элементами с Z от 101 до 110:

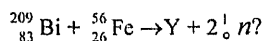
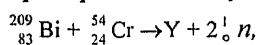
Символ

элемента	Unu	Unb	Unt	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun
Z	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110

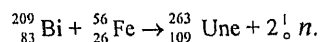
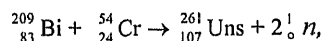
В этой системе нуклид элемента, например с $Z = 104$, имеет символ $^{259}_{104}\text{Unq}$.

Из числа трансурановых элементов наибольшее практическое значение имеет плутоний. Его нуклид $^{239}_{94}\text{Pu}$ получают в ядерных реакторах. Плутоний применяют в качестве ядерного топлива. Для этого пригодны любые изотопы плутония. Критическая масса металлического плутония в форме сферы составляет около 10 кг, но в растворе она может быть менее 1 кг. Нуклид $^{238}_{94}\text{Pu}$ ($t_{1/2} = 86,4$ года) используют для изготовления ядерных источников электрического тока в бортовых космических системах. Но следует иметь в виду, что плутоний очень токсичен. Летальная доза плутония – 10^{-6} г, а концентрат – еще меньше. Нуклид $^{241}_{95}\text{Am}$ ($t_{1/2} = 433$ годам) – удобный лабораторный α -излучатель, а нуклид $^{251}_{98}\text{Cf}$ ($t_{1/2} = 2,63$ года) – источник нейтронов, используемый в активационном анализе и медицине. Критическая масса $^{251}_{98}\text{Cf}$ ($t_{1/2} = 900$ годам) составляет лишь около 10 г. Но даже для атомных бомб он пока недоступен.

Пример 5.9. Какие нуклиды могут быть получены в результате следующих ядерных реакций:



Решение. Простейшие вычисления значений Z и A позволяют установить природу образовавшихся нуклидов и составить уравнения реакций:



5.5. Биологические эффекты ионизирующих излучений

Открытие радиоактивности и появление искусственных источников ионизирующих излучений породило проблему их действия на живые организмы. Люди могли неоднократно убедиться в губительных эффектах радиации. В то же время известно, что каждый человек постоянно подвергается воздействию космических излучений и естественной радиоактивности Земли, что представляется вполне нормальным явлением. Очевидно, биологические эффекты ионизирующих излучений определяются многими факторами. Для правильной оценки опасности различных ситуаций, связанных с проявлением ионизирующих излучений, необходимо иметь некоторые знания в этой области.

Основные виды ионизирующих излучений – γ -лучи, α - и β -частицы (см. раздел 5.1). Фотоны и частицы ионизирующих излучений, сталкиваясь на своем пути с атомами или молекулами, вызывают их возбуждение и ионизацию (образование пар положительных ионов и электронов), разрыв химических связей и появление возбужденных атомов и радикалов. Характер и результат взаимодействия различных видов ионизирующих излучений с веществом неодинаков и определяется проникающей способностью (длиной пробега) излучения и скоростью потери энергии ионизирующей частицей при прохождении единицы пути в веществе.

Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом количественно выражается *дозой излучения*, мерой которой является *грей*. Один *грей* (*Гр*) соответствует такой дозе излучения, при которой в 1 кг любого вещества выделяется энергия, равная 1 Дж, независимо от вида и энергии излучения. Ранее в качестве единицы дозы излучения использовали *рад*, 1 *Гр* = 100 *рад*. Единица мощности поглощенной дозы – *Гр/с*.

Поскольку разные виды излучений вызывают неодинаковые эффекты в облучаемых веществах, то для учета этого различия введено понятие эквивалентной дозы излучения, которая равна произведению дозы излучения D на коэффициент качества q :

$$H = q \cdot D.$$

Название единицы эквивалентной дозы излучения – *зиверт*, 1 *Зв* = 1 Дж·кг⁻¹.

Величину коэффициента q задают следующим образом: для γ -квантов и β -частиц $q = 1$, для α -частиц $q = 10$.

Для рентгеновского и гамма-излучения за единицу экспозиционной дозы излучения принимают внесистемную единицу – *рентген*, R . 1 $R = 2,58 \cdot 10^{-4}$ Кл·кг⁻¹, где 1 Кл·кг⁻¹ означает, что суммарный заряд всех ионов одного знака, возникающих под действием излучения в 1 кг воздуха, равен 1 Кл. Один рентген дает $2,08 \cdot 10^9$ пар ионов в 1 см³ воздуха при $T = 273$ К и давление $P = 1$ атм.

Эффекты, которые вызывают излучения в веществе, зависят от ряда факторов: а) энергии излучения (увеличивается энергия – возрастают эффекты); б) проникающей способности излучения (γ -лучи обладают высокой проникающей способностью, β -излучение поглощается примерно 1 см вещества в биологических тканях, α -излучение задерживается кожным покровом); в) ионизирующей способности излучения (γ -лучи образуют на своем пути редкие ионные пары, α -лучи оставляют плотный след ионизированных частиц); г) химических свойств радионуклида (разная способность удерживаться в живом организме).

Радионуклиды характеризуются периодом полураспада $t_{1/2}$, в соответствии с величиной которого происходит понижение уровня радиоактивности (см. раздел 5.1). Но для биологических объектов имеет значение также *биологический период полувыведения*, в течение которого половина поглощенного радионуклида покидает организм. С помощью величин физического периода полураспада $t_{1/2(\text{ф})}$ и биологического периода полувыведения $t_{1/2(\text{б})}$ можно вычислить *средний эффективный период воздействия* $t_{\text{эфф}}$ излучения на биологический объект (организм или отдельный его орган):

$$t_{\text{эфф}} = \frac{t_{1/2(\text{ф})} \cdot t_{1/2(\text{б})}}{t_{1/2(\text{ф})} + t_{1/2(\text{б})}}$$

Примеры:

Радионуклид	$t_{1/2(\text{ф})}$	$t_{1/2(\text{б})}$	$t_{\text{эфф}}$
$^{90}_{38}\text{Sr}$	28,1 года	11 лет	7,9 года
$^{137}_{55}\text{Cs}$	30,23 года	70 дней	69,6 дня
$^{131}_{53}\text{I}$	8,07 дня	138 дней	7,6 дня
$^{239}_{94}\text{Pu}$	$2,44 \cdot 10^4$ лет	120 лет	120 лет

Стронций близок по химическим свойствам к кальцию и легко замещает его в составе костей, что объясняет высокое значение для него $t_{1/2(\text{б})}$. Радионуклид $^{90}_{38}\text{Sr}$ вызывает заболевание лейкемией и раком. Радионуклид $^{137}_{55}\text{Cs}$ удерживается, в основном, в мышечных тканях и легче, чем стронций, выводится из организма. Радионуклид $^{131}_{53}\text{I}$ концентрируется в щитовидной железе и сохраняется в ней практически весь период своего существования. Выведению радионуклида $^{131}_{53}\text{I}$ из организма способствует обычный йод (KI). Он вступает в изотопный обмен с радионуклидом. Плутоний, попавший в организм человека, остается в нем на всю жизнь. Помимо того, что $^{239}_{94}\text{Pu}$ имеет большой период полураспада, этот элемент является самым токсичным из всех известных элементов. Как уже отмечалось (см. раздел 5.4), летальная доза плутония для человека – 10^{-6} г, а канцерогенная – еще меньше. Свои особенности поведения в живом организме и окружающей среде проявляют и радионуклиды других элементов.

Обсуждая биологические эффекты ионизирующих излучений, следует различать *действие больших и малых доз облучения*. Большие дозы облучения могут вызвать немедленный эффект, приводящий к болезни или смертельному исходу. Чувствительность живых организмов к облучению весьма различна. Смертельная доза для бактерий составляет около 10^4 Гр, для насекомых – 10^3 Гр, для млекопитающих – 10 Гр. Для человека LD_{50} составляет 4 Гр, а LD_{100} – 7 Гр. Острый лучевой синдром

проявляется в недомогании, тошноте, общей слабости, кровотечениях, упадке сил, выпадении волос.

Малые дозы облучения повышают вероятность заболевания раком и вызывают мутации, приводящие к генетическим изменениям. Наиболее непредсказуемы последствия генетических изменений. Большинство мутаций носит рецессивный характер, т.е. они проявляются только в тех случаях, когда в организме встречаются две однородные мутации. Вероятность этого проявления возрастает в случае накопления мутаций у многих людей.

В качестве максимальной дозы излучения, не причиняющей вреда здоровью человека, при одновременном его действии принято $0,025 \text{ Гр}$. При систематическом облучении организма человека допустимой признают годовую дозу $0,005 \text{ Гр}$, или $0,15 \text{ Гр}$ за 30 лет. Эквивалентная доза облучения за счет радиоактивного фона составляет для человека в течение года около $0,0013 \text{ Зв}$. Наиболее чувствительными к облучению являются туловище, половые железы, костный мозг.

Что же происходит в организме под действием ионизирующих излучений? В тканях организма высокое содержание воды. Ионизирующие излучения вызывают радиолиз воды, в результате которого образуются радикалы H^\bullet , OH^\bullet , O_2^\bullet , HO_2^\bullet , пероксид водорода H_2O_2 и сольватированный электрон $e^-_{(p)}$. Все эти частицы обладают высокой реакционной способностью и вызывают множество дальнейших реакций. Под действием радикалов происходит разрушение клеточных мембран, изменение ферментативной активности. Радикалы H^\bullet и $e^-_{(p)}$ реагируют с нуклеиновыми кислотами, вносят в них изменения, что приводит к образованию ложных нуклеотидов и к возникновению мутаций. Под действием радикалов и H_2O_2 происходит разрыв мостиков в молекуле ДНК.

Сложные процессы протекают в клетках, образуется ряд производных, обладающих мутагенным действием. Считают, что этим негативным процессам благоприятствуют кислородсодержащие окислители. Поэтому при защите от действия облучения целесообразно использовать в качестве лекарственных препаратов восстановители. В частности, предложены восстановители, содержащие тиольные группы, в том числе глутатион и цистеин. А вот кофеин противопоказан, он препятствует восстановлению структур ДНК и таким образом усиливает мутагенное действие облучения.

Пример 5.10. Радионуклид $^{226}_{88}\text{Ra}$ имеет период полураспада $t_{1/2(\text{ф})} = 1600$ годам. Установлено, что биологический период полувыведения для радионуклида радиуса $t_{1/2(\text{б})} = 55$ годам. Вычислим величину $t_{\text{эфф}}$, т.е. эффективный период воздействия излучения на организм человека.

Решение. Для вычисления величины $t_{\text{эфф}}$ применим формулу

$$t_{\text{эфф}} = \frac{t_{1/2(\text{ф})} \cdot t_{1/2(\text{б})}}{t_{1/2(\text{ф})} + t_{1/2(\text{б})}}$$

Результаты расчета:

$$t_{\text{эфф}} = \frac{1600 \text{ лет} \cdot 55 \text{ лет}}{1600 \text{ лет} + 55 \text{ лет}} = 53,2 \text{ года.}$$

Ответ: за счет распада поглощенного радионуклида $^{226}_{88}\text{Ra}$ организм человека может подвергаться облучению в течение не менее 53,2 года.

5.6. Применение радиоактивных изотопов

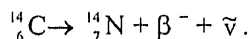
Современные приборы позволяют фиксировать даже единичные акты радиоактивного распада, и поэтому существует возможность надежно оперировать с минимальными количествами радионуклидов. Внешние условия не влияют на величины констант распада (и периодов полураспада), вследствие чего последние являются важной характеристикой каждого радионуклида. Химические свойства радиоактивных и стабильных изотопов одного и того же элемента практически одинаковы, их можно смешивать, и при химических реакциях они остаются неразделимыми. Все это открывает уникальные возможности для практического использования радионуклидов.

Определение возраста. С помощью радионуклидов определяют возраст природных минералов, ископаемых остатков организмов, археологических материалов и других объектов. Ознакомимся с методикой определения возраста, ориентируясь на конкретные типы объектов.

Для определения возраста археологических материалов используют методику, предусматривающую анализ распада радионуклида $^{14}_6\text{C}$ (излучение β^- , $t_{1/2} = 5730$ год). Радионуклид $^{14}_6\text{C}$ постоянно образуется в атмосфере в результате бомбардировки ядер $^{14}_7\text{N}$ космическими нейтронами:



Концентрация радионуклида $^{14}_6\text{C}$ в атмосфере сохранялась постоянной в течение, по крайней мере, многих предыдущих веков. Нуклиды $^{14}_6\text{C}$ и $^{12}_6\text{C}$ в форме CO_2 поглощались растениями и через них – животными. Соотношение этих нуклидов в живых тканях также было постоянным, оно характеризуется радиоактивностью $15,3 \pm 0,1$ распада в минуту на грамм углерода. После отмирания живого организма прекращается обмен изотопами углерода между твердым веществом и атмосферой, и уровень радиоактивности материала за счет распада радионуклида углерода начинает понижаться, что связано с реакцией



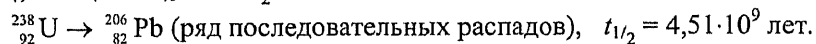
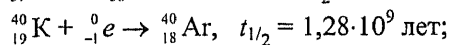
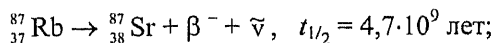
По прошествии времени определяют радиоактивность материала, что позволяет вычислить его возраст t . Величину t вычисляют по формуле (5.12)

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt,$$

где N_0 – радиоактивность углеродного материала, находящегося в равновесии с атмосферой, N – радиоактивность подобного материала, возраст которого после отмирания необходимо определить.

Эта методика наиболее приемлема для исследования археологических материалов, возраст которых находится в интервале 1000 ... 10000 лет.

Для определения возраста природных минералов используются другие виды радионуклидов:



Отметим некоторые особенности методик определения возраста минералов, основанных на использовании указанных радионуклидов. Радионуклид ${}_{37}^{87}\text{Rb}$ содержится в некоторых минералах, например в слюде. При образовании минерала наступает момент, когда его твердофазное состояние оформляется и обмен атомов с внешней средой практически прекращается. Распад нуклида ${}_{37}^{87}\text{Rb}$ приводит к накоплению в минерале нуклида ${}_{38}^{87}\text{Sr}$, который является стабильным. Если исходить из того, что нуклида ${}_{38}^{87}\text{Sr}$ в исходном минерале не было, то по результатам анализа минерала в современном состоянии определяют содержание (число атомов) нуклида ${}_{37}^{87}\text{Rb}$ — это величина N , и общее содержание (число атомов) нуклидов ${}_{37}^{87}\text{Rb}$ и ${}_{38}^{87}\text{Sr}$ — это величина N_0 . Принимается во внимание, что один атом Sr соответствует одному атому Rb, распавшемуся за период существования минерала.

Радионуклид ${}_{19}^{40}\text{K}$ испытывает по меньшей мере два типа распада с образованием ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ и ${}_{18}^{40}\text{Ar}$ (см. раздел 5.1). Но нуклид ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ часто встречается в природных минералах и имеет разное происхождение, а нуклид ${}_{18}^{40}\text{Ar}$ образуется только непосредственно в затвердевшем минерале за счет распада нуклида ${}_{19}^{40}\text{K}$. Поэтому для определения возраста минералов были выбраны «аргонные часы». Но любые потери аргона из минерала до его анализа приводят к ошибке в определении возраста.

Соотношение нуклидов ${}_{92}^{238}\text{U} / {}_{82}^{206}\text{Pb}$ в минералах менее подвержено потерям какого-либо из них и определяется только радиоактивным распадом урана. Поэтому методика определения возраста минералов по данным нуклидам оказывается достаточно надежной.

Пример 5.11. При анализе природного минерала установлено, что соотношение числа атомов нуклидов ${}_{82}^{206}\text{Pb} / {}_{92}^{238}\text{U}$ в нем составляет 0,113. Оценим возраст этого минерала.

Решение. Для вычисления возраста минерала t используем формулу (5.12)

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt, \text{ которую приведем к виду}$$

$$t = \frac{2,303 \cdot t_{1/2}}{0,693} \cdot \log \frac{N_0}{N}.$$

В соответствии с условиями задачи примем $N = 1,000$ (число атомов ${}_{92}^{238}\text{U}$ в минерале) и $N_0 = 1,113$ (число атомов ${}_{92}^{238}\text{U}$ в исходном минерале, определяемое как сумма числа атомов обоих нуклидов в настоящее время).

Зная значения N и N_0 , выполним вычисления.

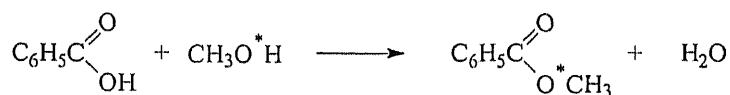
$$t = \frac{2,303 \cdot 4,51 \cdot 10^9 \text{ лет}}{0,693} \cdot \log \left(\frac{1,113}{1,000} \right) = 7,0 \cdot 10^8 \text{ лет}.$$

Ответ: возраст минерала $7,0 \cdot 10^8$ лет.

Комментарий. Минералы на Земле имеют наибольший возраст $3,8 \cdot 10^9$ лет. Эту величину принимают за минимальный возраст Земли, когда произошло затвердевание земной коры. Возраст метеоритов – от $4,0 \cdot 10^9$ до $4,6 \cdot 10^9$ лет. С этой величиной связывают время формирования твердых тел в Солнечной системе.

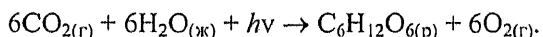
Метод меченых атомов. Каждый химический элемент представлен в природе определенным набором изотопов. В него можно внести «метки» (изотопные индикаторы) в виде радиоактивных или стабильных изотопов, которые отсутствуют в природной изотопной смеси. При анализе смесей стабильных изотопов используют масс-спектрометрию. Изотопные индикаторы позволяют следить за поведением меченого таким образом элемента в различных химических превращениях.

Одно из применений метода меченых атомов – изучение скорости и механизма химических реакций. Классический пример – определение механизма реакции этерификации:



В качестве изотопного индикатора был использован стабильный нуклид $^{18}_8\text{O}$. Этим нуклидом был обогащен (мечен) кислород в метаноле. Исследование показало, что из состава гидроксильных групп кислоты и спирта в состав сложного эфира входит атом кислорода только гидроксильной группы спирта.

Проведено исследование механизма реакции фотосинтеза



В качестве «метки» использовали радионуклид $^{14}_6\text{C}$. Как оказалось, данное уравнение отражает лишь общий результат процесса фотосинтеза, который включает в себя много промежуточных стадий.

В ходе фотосинтеза происходит расщепление молекулы H_2O с образованием протонов, электронов и атома кислорода. Электроны, «возбужденные» энергией света, восстанавливают никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ⁺), который, в свою очередь, выступает в качестве восстановителя для CO_2 , «фиксирует» его и переводит в органическое соединение. Побочным продуктом фотосинтеза становится O_2 . Это – лишь небольшая часть процессов, сопровождающих фотосинтез.

Активационный анализ. Основан на облучении анализируемого вещества ядерными частицами (нейтронами, протонами, α -частицами и др.) или γ -квантами. Под действием облучения в веществе образуются радиоактивные изотопы. Изменение интенсивности излучения и периодов полураспада позволяет определить элементный состав вещества. При этом предполагается, что активность каждого изотопа пропорциональна количеству ядер исходного вещества, участвующего в ядерной реакции.

Наиболее распространен *нейтронно-активационный анализ*. При проведении анализа исследуемое вещество облучают тепловыми нейтронами с энергией 0,025 эВ, способными активировать почти все химические элементы, начиная с Na. Пределы обнаружения анализируемых элементов составляют $10^{-6} \dots 10^{-14}$ г. Чувствительность нейтронно-активационного анализа зависит от интенсивности нейтронного потока, используемого для анализа, от способности ядер поглощать нейтроны и от энергии радиоактивного распада образующихся радионуклидов. Например, такие элементы,

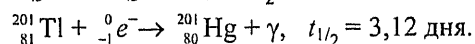
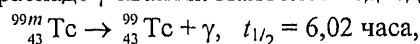
как Na, Cu или W, можно определить, когда они присутствуют в анализируемом образце в количестве 10^{-10} г.

С помощью быстрых нейтронов (≈ 14 МэВ) удается активировать некоторые легкие элементы – O, N, F и др. Пределы их обнаружения составляют $10^{-5} \dots 10^{-7}$ г.

Активационный анализ применяют преимущественно для анализа особо чистых веществ, используемых в радиоэлектронике, авиационной промышленности, атомной энергетике.

Терапия и диагностика в медицине. Радиоактивные изотопы, такие как $^{226}_{88}\text{Ra}$ и $^{60}_{27}\text{Co}$, используют при лечении раковых заболеваний. В раковой опухоли клетки делятся быстрее, чем в нормальных тканях, и гамма-излучения для них более губительны.

Особо расширяется применение радиоактивных изотопов при диагностике заболеваний. Для этих целей используют короткоживущие изотопы, испускающие при распаде γ -кванты. Наиболее подходящими для этих целей оказались радионуклиды



Радионуклид $^{99m}_{43}\text{Tc}$ используют при диагностике заболеваний сердца. Радиоактивный препарат вводят в организм человека внутривенно. Специальное оборудование позволяет по испускаемому γ -излучению наблюдать всю картину прохождения крови через сердце. Радионуклид $^{201}_{81}\text{Tl}$ особенно эффективен, когда нужно обнаружить сужение артерий, состояние мышцы сердца. Только те ткани насыщаются радионуклидом, которые хорошо пропускают кровь. Таким образом можно выявить пораженные ткани, которые слабо пропускают кровь. Применение радионуклидов в медицине быстро расширяется. В настоящее время используется уже более 100 различных радионуклидов.

Список рекомендуемой литературы

1. Бабаев Н.С., Ильин Л.А., Легасов В.А. и др. Ядерная энергетика, человек и окружающая среда / Под ред. акад. А.П.Александрова. М.: Энергоатомиздат. 1984.
2. Александров А.В., Колбасов А.М. Радиоизотопные исследования для защиты подземных вод от загрязнений. М.: Энергоатомиздат. 1983.
3. Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торопова М.А. Радиохимия. М.: Высш.шк. 1987. 271 с.
4. Трифонов Д.Н., Кривомазов А.Н., Лисневский Ю.И. Учение о периодичности и учение о радиоактивности. Комментированная хронология важнейших событий. М.: Атомиздат. 1974. 248 с.
5. Смияга В.П. О возможности ядерных реакций синтеза в твердых телах в ударных волнах // Российск.хим.ж. (Ж. РХО им.Д.И.Менделеева), 1999. № 2. С. 15–17.

Вопросы к главе 5

- 5.1. Чем отличаются ядерные реакции от обычных химических? На какие два основных типа подразделяются превращения ядер? Что происходит с ядрами при радиоактивном распаде? В чем сущность реакций, протекающих при бомбардировке ядер? Могут ли происходить ядерные реакции, в ходе которых химические элементы сохраняются, т.е. не превращаются в другие? Что означают термины «нуклид» и «радионуклид»? Каким символами обозначают нуклиды? Возможно ли существование разных нуклидов для ядер, содержащих в своем составе одинаковое число нейтронов и протонов?
- 5.2. Какова природа ядерных сил? Чем объясняется огромная величина ядерных сил, очень высокая плотность «ядерного вещества»? Как можно качественно оценивать стабильность ядер, зная содержание в них нейтронов и протонов, какие комбинации нейтронов и протонов наиболее благоприятны для стабильности ядер?
- 5.3. Что представляет собой радиоактивный распад? Какими видами излучений могут сопровождаться различные типы радиоактивного распада? Составьте в общем виде уравнение ядерного превращения при α -распаде. Как можно предсказать дочерний нуклид, зная материнский нуклид, при α -распаде? Какие превращения испытывает нуклид при β -распаде, а также при ряде последовательных β -распадов? Что происходит с ядрами элементов при γ -распаде? В чем сходство и в чем различие между (β^-)-распадом и позитронным распадом? Утверждают, что изменение атомного номера, а также постоянство массового числа носят одинаковый характер при позитронном распаде и электронном захвате. В чем причина такого совпадения и каково различие между этими типами радиоактивного распада? Какую роль играют в природе радиоактивные ряды?
- 5.4. Какие виды частиц используют при бомбардировке ядер? Почему нередко приходится ускорять частицы, используемые при бомбардировке ядер? Могут ли происходить ядерные реакции при облучении ядер γ -лучами? В каких формах составляются уравнения ядерных реакций? Приведите примеры нескольких типов ядерных реакций.
- 5.5. Какие положения кинетики химических реакций (см. раздел 4.2) можно применить к ядерным реакциям? Что выражает такая характеристика радионуклидов, как период полураспада? Насколько существенно могут различаться радионуклиды по величине периода полураспада?
- 5.6. Какие свойства радиоактивных излучений позволяют проводить их регистрацию (обнаружение)? Возможно ли регистрировать единичные распады ядер? Каков принцип работы счетчиков Гейгера–Мюллера? Возможно ли с помощью счетчиков Гейгера–Мюллера определять энергию ионизирующих частиц? Какие свойства атомов позволяют регистрировать β -частицы и γ -кванты с помощью сцинтилляционных счетчиков? Проведите сравнительную оценку счетчиков Гейгера–Мюллера и сцинтилляционных счетчиков? Какие, на ваш взгляд, принципы могут быть заложены в основу устройств, регистрирующих нейтроны?
- 5.7. В каких единицах выражается радиоактивность источников ионизирующих излучений и какое отношение существует между разными видами единиц?

- 5.8. Энергия ядерных реакций примерно в миллион раз превышает энергию химических реакций. В чем причина такого большого различия энергий этих типов реакций? Объясните смысл таких терминов, как энергия связи ядра и энергия связи на один нуклон. Что такое дефект массы? Как вычисляют дефект массы и энергию связи ядра? Какую форму имеет зависимость энергии на один нуклон от массовых чисел нуклонов? Как из этой зависимости вытекают идеи получения энергии в результате термоядерного синтеза и деления ядер? В каком из этих двух процессов можно получить большую энергию и почему?
- 5.9. Какие нуклиды образуются при делении ядер ${}^{235}_{92}\text{U}$? Что определяет возможность осуществления цепной реакции деления ядер? Что означает классификация нейтронов – быстрые и тепловые, и почему для реакций деления ядер в обычных ядерных реакторах необходимы тепловые нейтроны? Как осуществляют замедление нейтронов? Какое значение для реакций деления имеет ядерное сечение? Каким образом из нуклидов ${}^{238}_{92}\text{U}$ и ${}^{232}_{90}\text{Th}$ получают ядерные делящиеся материалы?
- 5.10. Зачем необходимо обогащение природного урана нуклидом ${}^{235}_{92}\text{U}$ при его использовании в качестве ядерного топлива? Что такое критическая масса и какую величину она имеет для обогащенного урана и плутония? Опишите основные конструкционные узлы ядерного реактора. Как управляют ядерным реактором? Каким образом утилизируют теплоту, вырабатываемую в ядерном реакторе? Чем отличаются бридерные реакторы от обычных ядерных реакторов? Почему они работают на быстрых нейтронах? Как можно объяснить утверждение, что бридерные реакторы производят больше делящегося материала, чем расходуют? Почему периодически заменяют твэлы в ядерных реакторах и в чем заключается переработка отработанных твэлов? Каков принцип действия атомной бомбы и какую опасность для окружающей среды создает ее взрыв?
- 5.11. Почему термоядерный синтез может протекать только при очень высоких температурах? Чем определяется выбор нуклидов ${}^2_1\text{H}$ и ${}^3_1\text{H}$ в качестве предпочтительных реагентов для термоядерного синтеза? Чем можно объяснить то обстоятельство, что термоядерный синтез осуществлен при взрыве водородной бомбы, но его пока не удается использовать в форме управляемой термоядерной реакции? Какие методики применяются для осуществления управляемых термоядерных реакций при проведении экспериментов? Какие новые идеи представляются перспективными для реакций слияния ядер? Почему именно с реакциями синтеза ядер ученые связывают перспективу обеспечения потребности человечества в энергии?
- 5.12. Какие термоядерные реакции определили генезис химических элементов во Вселенной? Какие должны были создаться условия для превращения водорода в гелий и более тяжелые элементы? Какие термоядерные реакции протекают на Солнце и звездах? Считают, что на звездах могут образовываться элементы с атомными номерами вплоть до 26. Где и в каких условиях образуются тяжелые элементы? Как можно объяснить появление следов ${}_{99}\text{Es}$ и ${}_{100}\text{Fm}$ в продуктах взрыва водородной бомбы?
- 5.13. Чем вызвано объединение трансурановых элементов в особую группу, несмотря на то, что они представлены элементами разных блоков (*f*- и *d*-элементами)?

Какие ядерные реакции можно использовать для получения плутония и как его производят в промышленных условиях? Для каких целей используют плутоний? Какие типы ядерных реакций применяют для получения более тяжелых трансурановых элементов? Какие возникают трудности и надежды на пути получения и идентификации новых трансурановых элементов? Какие разногласия появились по поводу названий новых элементов и как предполагается их решить? Существует ли предел для расширения периодической системы за счет открытия новых элементов?

- 5.14. Какие эффекты общего характера вызывают ионизирующие излучения в веществах? В каких единицах выражают дозу излучения? Как учитывают различие во влиянии на вещества разных типов излучений при определении эквивалентной дозы излучения? Почему радионуклиды, имеющие близкие периоды полураспадов, могут вызывать разные эффекты в живых организмах? Как определяют эффективный период воздействия излучений радионуклидов на живые организмы и что выражает «биологический период полувыведения»? В чем различие во влиянии на живые организмы больших и малых доз облучения? Какие дозы облучения признаются толерантными (допустимыми) для человека? Каков механизм воздействия ионизирующих излучений на живые ткани организма и какие намечаются пути ослабления этого воздействия?
- 5.15. Благодаря каким уникальным свойствам радиоактивных изотопов формируются основные направления их практического использования? Объясните, как определяют возраст археологических материалов и природных минералов с помощью изотопных методов. Какие свойства радионуклидов позволили создать метод меченых атомов и для каких целей его используют? Сформулируйте какие-либо экспериментальные задачи, которые можно решить с помощью метода меченых атомов. В чем заключается метод активационного анализа и какие возможности он открывает при определении чистоты материалов? Какие существуют перспективы использования радионуклидов для терапии и диагностики в медицине?

Задачи для самостоятельного решения к главе 5

- 5.16. Даны пары нуклидов ${}^{69}_{31}\text{Ga}$ и ${}^{65}_{31}\text{Ga}$, ${}^{90}_{42}\text{Mo}$ и ${}^{92}_{42}\text{Mo}$, ${}^{102}_{47}\text{Ag}$ и ${}^{107}_{47}\text{Ag}$. В каждой паре один нуклид стабильный, а другой – нестабильный. Определите стабильные и нестабильные нуклиды и приведите аргументы в пользу сделанного выбора.
- 5.17. Определите тип радиоактивного распада и составьте полные уравнения для следующих превращений:
- 1) ${}^{55}_{26}\text{Fe} + ? \rightarrow {}^{55}_{25}\text{Mn}$,
 - 2) ${}^{30}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{30}_{14}\text{Si} + ?$
 - 3) ${}^{234}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + ?$
 - 4) ${}^{89m}_{38}\text{Sr} \rightarrow {}^{89}_{38}\text{Sr} + ?$
 - 5) ${}^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + ?$

- 5.18. Составьте полные уравнения следующих ядерных реакций:
 а) ${}^1_7\text{N} + ? \rightarrow {}^{15}_8\text{O} + {}^0_0\gamma$; б) ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \rightarrow ? + {}^4_2\text{He}$; в) ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{139}_{56}\text{Ba} + ? + 3{}^1_0\text{n}$;
 г) $? (n,p)\text{S}^{35}$.
- 5.19. Проведен эксперимент. Активность препарата, содержащего радионуклид ${}^{99}_{42}\text{Mo}$, определена дважды – в определенный момент времени, принятый за $t = 0$, и точно через 10 суток. Установлено, что в препарате через 10 суток сохранилось 8,4 % активности от первоначальной. Вычислите период полураспада данного радионуклида.
- 5.20. Препарат содержит радионуклид ${}^{32}_{15}\text{P}$, период полураспада которого 14,3 дня (см. табл. 5.1). Радионуклид в препарате разлагается со скоростью $6,0 \cdot 10^{12}$ распадов в секунду. Вычислите массу радионуклида в препарате.
- 5.21. Вычислите энергию связи ядра и энергию связи на один нуклон для нуклида ${}^2_1\text{H}$. Масса нуклида ${}^2_1\text{H}$ равна 2,021410 а.е.м. Значения масс протона и нейтрона даны в примере 15.6 (см. раздел 5.2).
- 5.22. Плутоний был впервые получен в 1940 г. при бомбардировке ядер ${}^{238}_{92}\text{U}$ нейтронами. Ядро урана поглощает один нейтрон, а дочерние нуклиды испытывают два последовательных (β^-)-распада. Определите, какой нуклид образуется в ходе ядерной реакции, и составьте уравнения ее стадий.
- 5.23. Определите, какой нуклид образуется, если ядро ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ поглощает три нейтрона, а образовавшийся при этом нуклид испытывает один (β^-)-распад. Составьте уравнения ядерных реакций.
- 5.24. Нуклид ${}^{239}_{94}\text{Pu}$ используют в качестве источника энергии для стимуляторов сердечной деятельности. Определите, какую энергию можно получить при распаде 200 мг плутония по реакции
 ${}^{239}_{94}\text{Pu} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{235}_{92}\text{U}$.
 Известно, что из общего количества энергии в электрическую превращается 25 %. При вычислениях используйте точные значения масс: ${}^{239}_{94}\text{Pu}$ 239,0006, ${}^{235}_{92}\text{U}$ 234,9935, ${}^4_2\text{He}$ 4,00150 а.е.м.
- 5.25. Опытное животное подвергли действию α -излучения. Доза излучения составила 0,15 Гр. Вычислите эквивалентную дозу излучения, которую получило животное.
- 5.26. Кусочек обуглившегося дерева из древнего захоронения показал радиоактивность $10,1 \pm 0,1$ распадов в минуту на 1 г материала. Определите возраст этого захоронения.

Химия окружающей среды

6.1. Наука об окружающей среде

Осознание обществом того факта, что деятельность человека создает серьезную угрозу сохранению окружающей среды и даже жизни на Земле, побуждает к действиям по защите окружающей среды. При этом под термином «*окружающая среда*» понимают комплекс всех объектов, явлений и процессов, внешних по отношению к живым организмам, но взаимодействующих с ними. Выбор правильных решений по защите окружающей среды может основываться только на глубоком понимании процессов, протекающих в ней в нормальных условиях, и того влияния, которое оказывают на эти процессы *антропогенные факторы*, т.е. факторы, связанные с человеческой деятельностью. Необходимую объективную информацию призвана добывать и обобщать наука об окружающей среде.

Существует, по крайней мере, два подхода к изучению окружающей среды. Согласно одному из них условно выделяют концентрические оболочки вокруг центра Земли – *геосферы*, включая атмосферу, гидросферу, литосферу и другие, и исследуют процессы, происходящие в каждой из них отдельно. При изучении той или иной из геосфер учитывают входы и выходы энергии и веществ при взаимодействии ее с другими геосферами. Особо выделяют также биосферу, представляющую собой совокупную среду обитания живых организмов. Биосфера распространяется на ряд геосфер и особо чувствительна к обменным процессам между ними.

Другой подход предусматривает изучение Земли как единой биогеосистемы. Но для упрощения методик исследования в этой системе выделяют отдельные химические элементы (или узкие группы элементов) и изучают их кругооборот в целом в окружающей среде (циклы веществ).

В данной главе рассмотрены оба подхода к изучению окружающей среды. Знакомление с ними начнем с обсуждения отдельных природных сфер.

Атмосфера представляет собой тонкий слой газов, покрывающий поверхность Земли.

Атмосфера играет важную роль в поглощении солнечной энергии и космических излучений, в защите биосферы от губительного ультрафиолетового излучения Солнца, в переносе энергии от экваториальной области Земли в сторону ее более высоких широт, в кругообороте воды и химических элементов.

Пример 6.1. Вычислим общую массу O_2 в атмосфере Земли. Для выполнения расчетов воспользуемся следующими справочными данными: содержание O_2 в атмосфере – 21 %, средняя моляр-

ная масса воздуха – 29 г/моль, давление воздушного столба на поверхность Земли – $1 \cdot 10^3$ г/см² (≈ 1 атм), общая площадь поверхности земного шара – $5,1 \cdot 10^{14}$ м².

Решение. Все необходимые вычисления можно выразить в форме единого уравнения:

$$m_{O_2} = 1 \cdot 10^3 \text{ г/см}^2 \cdot 5,1 \cdot 10^{14} \text{ м}^2 \cdot \frac{1 \cdot 10^4 \text{ см}^2}{1 \text{ м}^2} \cdot \frac{1}{29 \text{ г/моль}} \cdot 0,21 \cdot 32 \text{ г/моль} \cdot \frac{1 \text{ т}}{1 \cdot 10^6 \text{ г}} = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ т.}$$

Ответ: масса O₂ в атмосфере Земли равна $1,2 \cdot 10^{15}$ т.

Гидросфера включает в себя все виды природных вод Земли.

По оценкам специалистов на нашей планете около $1410 \cdot 10^6$ км³ воды. Более 97 % воды из этого количества содержится в океанах, около 2 % – в виде льда у полюсов Земли и в ледниках, примерно 0,70 % – в подземных водах, не более 0,01 % – в озерах, около 0,001 % – в виде паров в атмосфере, только лишь 0,0001 % – в реках, менее 0,00005 % – в биосфере, около 0,005 % – в почве, горных породах и других материалах. Таким образом, лишь небольшая доля воды связана с атмосферой и биосферой, но вода в них находится в постоянном движении и играет важную роль в обеспечении жизни на Земле.

Литосфера связана с твердой частью Земли (толщина до 75 км), включая почву. Верхняя часть литосферы, особенно ее слои глубиной до 8 – 10 м от поверхности, находится в постоянном взаимодействии с атмосферой и гидросферой и участвует в биогеохимическом кругообороте веществ на Земле. Но биологические процессы возможны и в более глубоких слоях литосферы. В нефтеносных слоях литосферы живые бактерии обнаружены на глубине 2 – 3 км.

Процесс преобразования литосферы живыми организмами начался около 450 млн. лет назад и привел к образованию почвы.

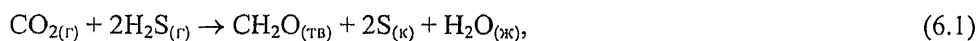
Биосфера – область существования и функционирования живого вещества, включающего в себя все ныне живущие организмы.

Биосфера охватывает нижнюю часть атмосферы (до 15 км в высоту, ниже озонового слоя), всю гидросферу и верхнюю часть литосферы (до 4 км в глубину при температурах до 100 °С).

Составляя единую гигантскую биосистему, атмосфера, гидросфера и поверхностный слой земного шара находятся в постоянном взаимодействии друг с другом и каждый из них – с биосферой. Такая система обладает огромной буферностью, т.е. способностью противостоять внешним воздействиям. Однако многолетние наблюдения показывают, что отдельные звенья биосистемы поддаются воздействию антропогенных факторов. Такое влияние не всегда очевидно, и наука призвана дать объективные представления о тех изменениях, которые происходят в биосистеме под действием конкретных антропогенных нагрузок.

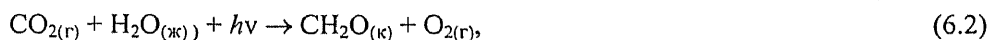
Для более надежного *прогнозирования будущего Земли* необходимо иметь хотя бы приближенное представление о ее прошлом. Предполагают, что атмосфера Земли на начальном этапе ее эволюции была совсем иной, чем в настоящий период. При остывании раскаленной земной оболочки выделялись газы, сходные, вероятно, с продуктами вулканической деятельности. Их состав: около 80 % паров H₂O, примерно 10 % CO₂, 5...7% H₂S, 0,5...1,0 % H₂, N₂ и CO, а также следы CH₄, HCl, Ag и других благородных газов. В составе этих газов отсутствовал свободный кислород.

Океан сформировался на Земле $3,8...4,2 \cdot 10^9$ лет тому назад. По оценкам специалистов зарождение первых бактерий произошло около $3,5 \cdot 10^9$ лет до нашего времени. Полагают, что в отсутствии кислорода синтез органических веществ происходил с участием сероводорода:



где $\text{CН}_2\text{O}$ – условное обозначение органических веществ (углеводов).

На последующем этапе эволюции Земли появились организмы, способные осуществлять процесс фотосинтеза



где $h\nu$ – фотон света. В ходе этого процесса начал вырабатываться молекулярный кислород. Первоначально он растворялся в водах Мирового океана, где и протекал, в основном, процесс фотосинтеза. Но по мере того, как океаническая вода насыщалась кислородом, последний начал выделяться в атмосферу. Поступление O_2 в стратосферный слой атмосферы привело к образованию озона O_3 и появлению защиты земной поверхности от губительного ультрафиолетового излучения Солнца, что создало условия для формирования высокоорганизованных живых организмов.

Примерно 1,0...1,5 млрд лет потребовалось на формирование современной атмосферы, в составе которой содержание O_2 достигло 21 %. Если в «двокислородный» период на Земле существовали только бактерии и сине-зеленые водоросли, то за последние 1,5 млрд лет возникли все виды животных, а также водоросли, грибы и растения. Однако по мере изменения состава атмосферы и связанных с ней условий жизни происходило преобразование форм и видов живых организмов, одни из них исчезали, а новые – появлялись. В конечном итоге сформировалась та природная среда, которая окружает нас сегодня.

При знакомстве с процессами эволюции жизни на Земле снова возникает вопрос: насколько опасны для природной среды результаты деятельности человека, если естественные глобальные изменения в ней происходят неизбежно? Но даже не имея хорошо обоснованного ответа на этот вопрос, следует признать, что изменения в природной среде под влиянием человеческой деятельности пока по масштабам относительно небольшие, но по скорости своего протекания они заметно отличаются от тех изменений, которые вызваны естественными причинами. Как говорилось выше, увеличение концентрации кислорода от 1 до 21 % в атмосфере Земли происходило в течение 1,5 млрд лет, и для живых организмов сохранялась возможность генетически приспособиться к этому изменению. Скорость возрастания антропогенной нагрузки значительно выше, о ней можно судить на примере роста выбросов в атмосферу CO_2 . В период с 1860 по 1978 г. ежегодный прирост выделяемого углерода составлял около 1 млрд *т*. Известно также, что за 200 лет концентрация CO_2 в воздухе возросла с 0,028 до 0,034 %. Эти изменения состава атмосферы происходят в совсем ином масштабе времени, чем те, которые протекают естественным путем.

Для более детального ответа на вопрос о возможных последствиях антропогенной нагрузки на окружающую среду важно знать состояние последней в естественных условиях, определить изменения в ней в результате влияния конкретных антропогенных факторов, установить формы и механизмы связей между живыми организмами и антропогенными факторами. Казалось бы, многие из указанных взаимосвязей не являются предметом обсуждения в данной главе, посвященной знакомству с отдельными аспектами химии окружающей среды. Но невозможно обособленно изучать химические процессы в окружающей среде, т.к. они нередко протекают с участием живых организмов. Поэтому неизбежно их обсуждение в свете общих проблем экологии и, следовательно, целесообразно ознакомление с некоторыми экологическими терминами.

При изучении окружающей среды в ее составе выделяют **биоты** – совокупности видов организмов, свойственные тем или иным крупным территориям или природным сферам (биота моря, биота почвы, биота тундры и т.п.). По отношению к ним другие части окружающей среды можно представить как **абиоты**. Условия среды существования и движущую силу жизнедеятельности организмов относят к **экологическим факторам**. Различают **биотические экологические факторы**, связанные с отношениями организмов между собой, и **абиотические экологические факторы**, порождаемые неживой природой, это факторы климатические (свет, температура, влажность и др.) и эдафические (плодородие, минерализация и др.). Условно выделенная из окружающей среды система, в которой между биотическими и абиотическими компонентами происходит обмен энергией и веществом, называется **экосистемой**. Взаимоотношения организмов и образуемых ими сообществ с биотическими и абиотическими экологическими факторами являются предметом изучения **экологии**.

Всё многообразие взаимосвязей в окружающей среде, осуществляемых за счет физических, химических, геохимических и биологических процессов, и связанный с ними перенос энергии и вещества принято выражать в форме циклов. Например, выделяют **биогеохимические циклы веществ** или элементарные циклы воды, углерода, азота, кислорода, фосфора, серы и др. Природные циклы подразделяют также на **экзогенные** и **эндогенные**. Первые из них связаны с жизнедеятельностью организмов и осуществляются преимущественно на поверхности Земли под действием солнечного излучения. Вторые протекают за счет энергии, выделяемой из недр Земли. При обсуждении процессов в окружающей среде мы ограничимся экзогенными циклами.

Исследование кругооборота веществ в окружающей среде дает много полезной информации о взаимодействии между ее разными природными сферами. Но особенности нарушений, происходящих в окружающей среде под влиянием антропогенных факторов, более удобно изучать применительно к отдельным ее природным сферам. Поэтому в первую очередь важно ознакомиться с процессами, протекающими отдельно в атмосфере, гидросфере или литосфере (преимущественно в почве). В соответствии с задачами данной главы, при обсуждении проблемы антропогенного воздействия на окружающую среду особое внимание будем уделять химическим превращениям, в том числе происходящим с участием микроорганизмов.

Знакомясь с химией атмосферы, гидросферы и почвы, будем опираться на те положения фундаментальной химии, которые изложены в предыдущих главах. Так, термодинамика реакций не зависит от того, в какой системе протекают реакции – в химической или биохимической (с участием микроорганизмов). Но следует обратить внимание на некоторые особенности природных химических процессов. Они могут протекать как быстро, так и очень медленно – в соответствии со шкалой геологического времени. Осаждение веществ в лабораторных условиях обычно осуществляется при сильном пересыщении растворов, а выделение твердой фазы в природной среде, как правило, происходит при слабом пересыщении жидкой или газообразной среды. Существуют и другие особенности «природной» химии. Процессы в атмосфере протекают при низких концентрациях веществ, а процессы в водных средах и в почве обычно осложнены присутствием биосферных компонентов. Многие процессы в природе происходят на границах раздела фаз: жидкость – газ, твердое тело – газ, твердое тело – жидкость.

6.2. Химические процессы в атмосфере

Общая характеристика атмосферы. При обсуждении глобальных проблем охраны окружающей среды особое внимание уделяется атмосфере. Именно с процессами в атмосфере связывают такие явления, как усиление «тепличного» эффекта, ослабление защитной способности озонового слоя, кислотные дожди. Существуют опасения, что неблагоприятные экологические последствия этих явлений могут существенно усилиться в недалеком будущем, что обусловлено высокой чувствительностью процессов в атмосфере к антропогенным загрязнениям. Возникает вопрос: почему же атмосфера так быстро реагирует на поступление в нее ряда загрязнений?

Атмосфера по сравнению с гидросферой и литосферой является наименьшим резервуаром для веществ. Ее масса составляет лишь около одной миллионной доли от общей земной массы, хотя и достигает $5,15 \cdot 10^{15} \text{ т}$. Вместе с тем атмосфера активно участвует в обмене веществ с гидросферой и литосферой. Так, при общем содержании воды в атмосфере около $15 \cdot 10^3 \text{ км}^3$ перенос ее через атмосферу превышает $35 \cdot 10^3 \text{ км}^3$ в год, что свидетельствует об активном взаимодействии атмосферы и гидросферы. В атмосферу поступает большая масса твердых, жидких и газообразных загрязняющих веществ, которые образуются в результате естественных процессов, а также являются продуктами деятельности человека.

Именно атмосфера принимает на себя весь поток достигающих Земли космических и солнечных излучений. В атмосфере интенсивно протекают фотохимические реакции с участием многих неорганических и органических веществ. Реакции эти многообразны, и их влияние на окружающую среду неодинаково. Но обобщение наблюдаемых эффектов не возможно без отнесения их к отдельным слоям атмосферы. Поэтому вспомним некоторые сведения о структуре атмосферы. Схема, отражающая структуру нижней части атмосферы, приведена на рис. 6.1.

Космические лучи и солнечное излучение высокой энергии ($\lambda < 100 \text{ нм}$) задерживаются в верхних слоях атмосферы ($> 200 \text{ км}$). Лучи ультрафиолетовой области спектра (преимущественно $270 \dots 330 \text{ нм}$) поглощаются в значительной мере в стратосфере (преимущественно в верхней ее части) за счет взаимодействия с озоном. Стратосферу преодолевают, в основном, излучения с меньшей энергией ($\lambda > 330 \text{ нм}$). Однако не вся энергия этих излучений достигает поверхности океана или земли. Часть излучений рассеивается в тропосфере частицами пыли, отражается и поглощается облаками. Вода является особенно хорошим поглотителем инфракрасного излучения. В конечном итоге лишь около половины солнечной энергии достигает поверхности земного шара, что составляет $600 \dots 700 \text{ Вт/м}^2$, а в безоблачный летний полдень – до 1 кВт/м^2 . Максимальная интенсивность излучения у поверхности Земли приходится на интервал длин волн $300 \dots 500 \text{ нм}$. Часть этого излучения поглощается почвой и массой воды и в той или иной мере используется в процессе фотосинтеза, но некоторая ее часть отражается обратно в атмосферу уже в форме инфракрасного излучения. Именно с этой частью излучения связан «тепличный» эффект. Он заключается в поглощении некоторой доли отраженного инфракрасного излучения в тропосфере молекулами диоксида углерода. Такой процесс протекает в естественных условиях и вносит существенный вклад в формирование теплового баланса Земли. А экологическая проблема обусловлена тем, что сложившийся тепловой баланс нарушается

за счет увеличения содержания в тропосфере CO_2 , участвующего в экранировании инфракрасного излучения.

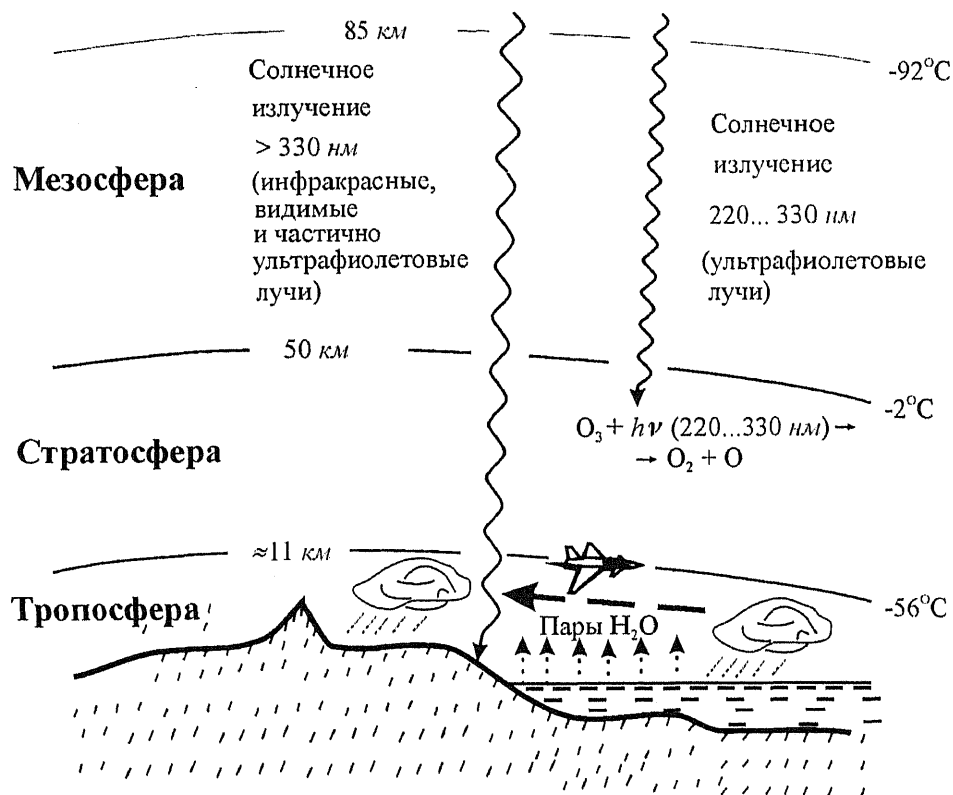


Рис. 6.1. Основные области нижней части атмосферы

На границе тропосферы и стратосферы (узкий приграничный слой называется *тропопаузой*) температура понижается до -56°C . Поэтому пары воды сосредоточены, в основном, в тропосфере. Небольшое количество воды в стратосфере находится в виде мельчайших кристалликов льда. На границе между стратосферой и мезосферой (*стратопауза*) температура повышается преимущественно за счет поглощения ультрафиолетового излучения озоном.

Плотность атмосферы быстро понижается с увеличением высоты, т.е. расстояния от уровня моря. Основная доля массы атмосферы, которая превышает величину 0,99, сосредоточена в ее слое высотой 30 км. При сравнении этого расстояния с диаметром земного шара можно прийти к выводу, что атмосфера представляет собой тончайший слой у поверхности Земли.

Уже отмечалось, что химические реакции, протекающие в разных слоях атмосферы, оказывают неодинаковые влияния на окружающую среду. Поэтому ознакомимся раздельно с реакциями в тропосфере и в стратосфере.

Химические реакции в тропосфере. Важное место занимают реакции окисления разных веществ кислородом воздуха и реакции фотосинтеза. Происходит горение лесов и сжигание ископаемых видов топлива, например каменного угля и природного газа CH_4 :



В промышленных условиях осуществляются реакции окисления неорганических веществ. Так, при производстве серной кислоты используется реакция

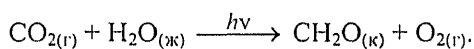


Имеет также значение реакция окисления азота:



Молекула N_2 является очень прочной вследствие тройной связи $N \equiv N$, и окисление азота молекулярным кислородом происходит при температурах выше $1000^\circ C$.

Во всех перечисленных и многих других реакциях окисления происходит поглощение молекулярного кислорода из атмосферы. Но как и на протяжении многих предыдущих веков, атмосфера обогащается кислородом за счет процесса фотосинтеза, протекающего согласно уравнению (6.2) суммарной реакции



При фотосинтезе расходуется часть накапливающегося в атмосфере диоксида углерода. Процесс фотосинтеза поддерживает также баланс кислорода в атмосфере, и потери кислорода за счет реакций окисления пока не представляют серьезной опасности для окружающей среды. Однако продукты реакций окисления, например, такие как CO_2 и SO_2 , попадая в тропосферу, оказывают существенное влияние на атмосферные процессы.

Поступивший в атмосферу CO_2 остается в ней в среднем 2...4 года. За это время выбросы CO_2 продолжают. Накопление CO_2 в тропосфере вызывает «тепличный» эффект, т.е. потепление климата на Земле. Как уже отмечалось, этот эффект связан с поглощением инфракрасного излучения молекулами CO_2 , что предотвращает потерю земной поверхностью значительной доли энергии, которая иначе рассеялась бы в окружающем пространстве.

В настоящее время среднее содержание CO_2 в атмосфере составляет около 0,035 %. Существуют разные прогнозы о развитии «тепличного» эффекта. Многое зависит от усилий человечества по ограничению выбросов CO_2 в атмосферу. Но если существующие темпы прироста выбросов CO_2 сохранятся и в будущем, то около 2050 г. содержание CO_2 в атмосфере достигнет 0,06 %. Это может привести к среднему глобальному увеличению температуры на 0,8...2,9 °C, причем в тропиках в меньшей мере, а в полярных зонах – в большей. Не касаясь прогнозов относительно таяния льда на полюсах и повышения уровня Мирового океана, – они хорошо известны, – отметим, что усиление «тепличного» эффекта, вероятно, вызовет сдвиг климатических поясов Земли в направлении ее полюсов, субтропические засушливые зоны окажутся на территории бывших наиболее плодородных областей, а потеря последних создаст дополнительный дефицит продуктов питания.

При более строгой оценке перспектив развития «тепличного» эффекта следует учитывать и другие вещества, способные поглощать инфракрасное излучение. Среди них – CH_4 (≈15 %), NO_x (до 6 %) и фреоны (более 20 %). Величины в процентах, указанные в скобках, характеризуют вклады каждого из приведенных газов в изменение «тепличного» эффекта за период в 10 лет. Экологическую роль фреонов рассмотрим немного позднее, но уже в связи с проблемой стратосферного озона. А пока ограничимся оценкой перспектив изменения вклада в «тепличный» эффект метана. Потепление климата на Земле могут усилить процессы разложения органических веществ и, следовательно, уве-

личить выделение в атмосферу таких продуктов, как CO_2 и CH_4 . Предполагают также, что оттаивание слоя вечной мерзлоты в зоне тундры высвободит огромные количества CH_4 , которые длительное время накапливались под этим слоем в недрах Земли. Таким образом, потепление климата может привести к ускорению процесса развития «тепличного» эффекта.

В атмосферу поступают в качестве загрязнений и другие газы. Из них, прежде всего, обратим внимание на SO_2 и NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$). Их поведение связано с тропосферным озоном, который образуется в высших слоях тропосферы и в тропопаузе. Определенный вклад в образование тропосферного озона вносят выхлопные газы самолетов. Содержание O_3 в тропосфере составляет 0,001 – 0,010 %. Под действием излучений озон разлагается:



где ${}^3\text{O}$ – атом кислорода в триплетном, ${}^1\text{O}$ – в синглетном (активном) состояниях (см. раздел 4.4). Синглетный кислород взаимодействует с парами воды, образуя радикалы OH^\bullet :



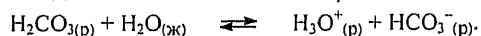
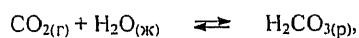
которые являются активными окислителями и превращают SO_2 в серную кислоту:



Серная кислота переходит в состояние аэрозоля и обычно возвращается на поверхность Земли в виде *кислотного дождя*. Другие кислотные оксиды, такие как CO_2 и NO_x , также участвуют в образовании кислотных дождей.

Пример 6.2. Диоксид углерода является кислотным оксидом, и раствор CO_2 в воде должен иметь кислую реакцию среды. Определим, какое значение pH будет иметь вода, насыщенная CO_2 из воздуха при 25 °C.

Решение. При взаимодействии $\text{CO}_{2(\text{г})}$ с водой протекают реакции



Равновесие первой из них выражается с помощью закона Генри:

$$c_{\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{р})}} = k_{\text{Г}} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

где $k_{\text{Г}}$ – константа Генри. $k_{\text{Г}(\text{CO}_2, 25^\circ\text{C})} = 0,034 \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{атм})$. Вычислим значение $c_{\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{р})}}$ при $P_{\text{CO}_2} = 0,00035 \text{ атм}$.

$$c_{\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{р})}} = 0,034 \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{атм}) \cdot 0,00035 \text{ атм} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3.$$

Равновесие второй из приведенных выше реакций выражается уравнением

$$K_{\text{к}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}},$$

где $K_{\text{к}}$ – константа кислотности H_2CO_3 . Для слабой двухосновной кислоты можно принять $K_{\text{к}} = K_{\text{к}}^1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$. При $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{HCO}_3^-} = x$ выражение константы кислотности можно представить в виде

$$x^2 = K_{\text{к}}^1 \cdot c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,3 \cdot 10^{-7} \cdot 1,2 \cdot 10^{-5} = 5,2 \cdot 10^{-12}.$$

Отсюда

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = x = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3,$$

что позволяет вычислить величину рН:

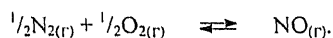
$$\text{рН} = -\log c_{\text{H}^+} = 5,6.$$

Ответ: вода, находящаяся в равновесии с CO_2 воздуха при 25°C , подкисляется до $\text{рН} = 5,6$.

При электрических разрядах в атмосфере идет образование NO . Антропогенным источником NO являются тепловые электростанции и автомобильный транспорт.

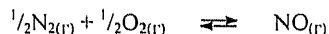
Процесс образования NO не связан с наличием или отсутствием азота в топливе. При высоких температурах ($> 1000^\circ\text{C}$) происходит непосредственное взаимодействие N_2 и O_2 воздуха. Для понижения содержания CO и продуктов неполного сгорания органических веществ в выхлопных газах автомобилей предполагалось поднять температуру процесса горения топлива в двигателях. Но такой вариант решения проблемы может привести к увеличению образования оксидов азота.

Пример 6.3. Оксид NO образуется в выхлопных газах автомобилей по реакции



Вычислим парциальное давление NO при температурах 1000 и 2500°C . Константы равновесия реакции равны $0,0003$ и $0,06$ соответственно. Как известно, парциальное давление N_2 и O_2 в воздухе примерно равно $0,8$ и $0,2$ атм.

Решение. Для реакции



выражение константы равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

Отсюда

$$P_{\text{NO}} = K_p \cdot P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Вычислим значение P_{NO} при температуре 1000°C :

$$P_{\text{NO}(1000^\circ\text{C})} = 0,0003 \cdot (0,8)^{1/2} \cdot (0,2)^{1/2} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ атм.}$$

Вычислим значение P_{NO} при температуре 2000°C :

$$P_{\text{NO}(2500^\circ\text{C})} = 0,06 \cdot (0,8)^{1/2} \cdot (0,2)^{1/2} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ атм.}$$

Вывод: при увеличении температуры воздуха (за счет нагретых выхлопных газов) с 1000 до 2500°C равновесное парциальное давление NO может возрасти в 200 раз и достичь $0,0254$ атм.

Комментарий. При понижении температуры газовой смеси образовавшийся оксид NO должен разлагаться обратно до N_2 и O_2 . Но быстрое охлаждение NO в воздухе способствует его «закалке», т.е. сохранению в неравновесном состоянии. Более того, происходит последующее окисление NO кислородом воздуха до NO_2 .

Продолжительность пребывания NO в атмосфере – около 4 дней. Часть NO включается в азотный цикл, претерпевает ряд химических превращений и усваивается растениями. Но с позиций проблемы охраны окружающей среды важным представляется следующий вариант поведения NO. Оксид азота легко окисляется до NO₂ и в ходе примерно таких же реакций, в которых участвует SO₂ в тропосфере, превращается в HNO₃. При низких концентрациях NO₂ в атмосфере происходит реакция



Образовавшаяся азотная кислота пополняет ресурсы образования кислотных дождей.

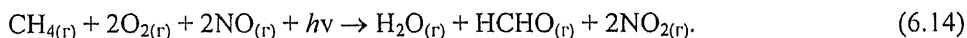
Другим опасным явлением, обусловленным выбросами вредных веществ в атмосферу, является химический смог (от англ. smoke – дым и fog – туман). Возникновение химического смога обычно связано с присутствием в атмосфере SO₂, CO, NO_x и углеводородов. Образованию смога способствуют выхлопные газы автомобилей, дым котельных. Органические радикалы R[•], содержащиеся в газовых выбросах, образуют в присутствии кислорода и дополнительных частиц M (см. раздел 4.4) радикалы пероксидов:



Радикалы ROO[•] обладают сильными окислительными свойствами и вызывают окисление ряда органических и неорганических веществ, которые при этом становятся более токсичными. Например:



Как предполагают, дальнейшие процессы образования смога связаны с полимеризацией углеводородов, включая пероксирадикалы. Последние могут вступать в химическую реакцию с NO₂, образуя продукты, очень опасные для человека и других живых существ. Среди них известен пероксиацетилнитрат (CH₃COO₂NO₂), который принято называть сокращенно ПАН. Его концентрация в смоге может достигать (0,005...0,010)·10⁻³ %. Высокая токсичность этого вещества обусловлена его способностью реагировать с ферментами. Токсичными являются также альдегиды, в частности формальдегид, которые образуются в смоге при окислении углеводородов. Так, возможна реакция



Смог, возникающий в тех или иных условиях, может иметь специфический состав, но его природа при этом сохраняется. Наличие в смоге свободных радикалов, пероксидных соединений, альдегидов, озона и других компонентов позволяет отнести его к числу чрезвычайно опасных явлений, причиной которых оказываются антропогенные загрязнения.

В нижних слоях тропосферы проявляются *локальные и региональные загрязнения* промышленными выбросами газов. Среди них не только CO₂, SO₂ и NO_x, но CO, NH₃, CH₄, HCl, Cl₂, HF, углеводороды и многие другие химические соединения. За счет перемещений воздушных масс нередко происходят трансрегиональные переносы оксидов CO₂, SO₂ и NO_x, что расширяет сферу их воздействия на биоты. Многие

из этих веществ являются токсичными и могут оказывать непосредственное влияние на здоровье людей, проживающих на близлежащих территориях. Опасность веществ зависит также от продолжительности их сохранения в атмосфере с момента поступления. Например, NH_3 сохраняется в атмосфере около 2 дней. За это время он не успевает распространиться на большие расстояния от места выброса. Но некоторые другие вещества сохраняются в атмосфере в течение больших периодов времени: CO_2 – в течение 4 лет, CH_4 – 3,5 года, фреоны – от 50 до 150 лет. За это время их влияние распространяется так широко, что эффект можно оценивать не только в региональном, но и в глобальном масштабе.

Ниже приведены некоторые сведения о токсичности ряда широко распространенных газообразных загрязнений атмосферы.

SO_2 раздражает слизистую оболочку, вызывает кашель. Особенно опасен для больных астмой. В сочетании с другими веществами (NO_x , пыль) токсичность SO_2 усиливается (синергизм совместного действия). Возникает опасность заболевания хроническим бронхитом.

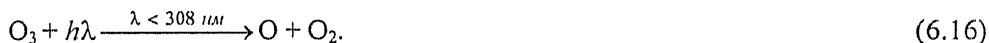
N_2O не токсичен по отношению к человеку. Кратковременное вдыхание небольших количеств NO не очень опасно. Тем не менее постоянное воздействие NO на человека приводит к раздражению нервной системы, NO переводит оксигемоглобин в метгемоглобин (переход Fe^{2+} в Fe^{3+}) и нарушает процесс усвоения O_2 . Следует также иметь в виду, что NO легко окисляется кислородом воздуха до NO_2 . При взаимодействии NO_2 с влагой образуются две кислоты:



Они разъедают стенки альвеол легких и кровеносных капилляров, которые становятся проницаемыми для сыворотки крови, и последняя начинает поступать в полость легких, что может вызвать их отек.

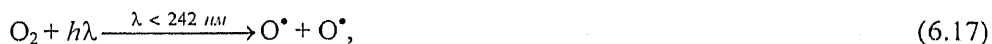
CO может связываться с гемоглобином крови. Сродство гемоглобина к CO в 200...300 раз выше, чем к O_2 . Концентрация CO в воздухе 0,066 % (об.) достаточна, чтобы половина гемоглобина оказалась связанной с CO . Как следствие, возможны потеря сознания, паралич, прекращение дыхания. Вдыхание в течение часа воздуха, содержащего 0,075 % (об.) CO , вызывает летальный исход.

Химические процессы в стратосфере. Стратосфера играет роль экрана, прикрывающего Землю от ультрафиолетового излучения Солнца. Защитную функцию выполняет непосредственно стратосферный озон. Химическая связь в молекуле O_3 разрывается под действием фотонов ультрафиолетового излучения с $\lambda < 308 \text{ нм}$, и происходит реакция



Благодаря этой реакции ультрафиолетовое излучение в значительной степени поглощается, а озон разлагается. Общее содержание озона в атмосфере очень небольшое. Если бы удалось собрать вместе весь атмосферный озон, то при $P = 1 \text{ атм}$ и $T = 273 \text{ К}$ он образовал бы вокруг земного шара слой толщиной 3 мм. Тем не менее масса озона в атмосфере в нормальных условиях сохраняется постоянной: около 350 000 т O_3 разлагается ежедневно и столько же синтезируется вновь.

Синтез озона в стратосфере происходит, в основном, за счет следующих реакций:

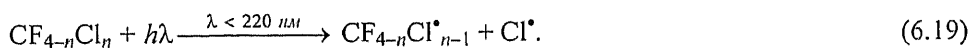


где M – молекулы N_2 или O_2 .

Важная задача охраны окружающей среды заключается в том, чтобы предотвратить разложение озона под действием веществ антропогенного происхождения. Разрушение озонового слоя иногда представляют образно как появление «озоновых дыр». Впервые дефицит озона в стратосфере был зафиксирован над Антарктидой в октябре 1987 года. Ослабление плотности озонового слоя составило около 50 %. Некоторое понижение содержания озона в атмосфере было обнаружено позднее и над Арктикой.

Сформировавшаяся над Антарктидой «озоновая дыра» достигла Австралии, и около месяца население этого континента подвергалось повышенному воздействию ультрафиолетового излучения. Было обнаружено ухудшение самочувствия у многих людей и рост заболеваемости меланомой (рак кожи) среди населения этого континента.

Результаты исследований показали, что разрушение озонового слоя происходит, в основном, под действием фторхлоруглеродородов (фреонов). Состав наиболее распространенных фреонов можно выразить общей формулой $CF_{4-n}Cl_n$. Под действием ультрафиолетового излучения происходит разложение фреонов:



Радикал Cl^* вступает во взаимодействие с озоном, при этом протекают следующие реакции:



Таким путем озон разрушается.

Наблюдения за содержанием озона в стратосфере показали, что плотность озонового слоя обычно понижается в зимний период и восстанавливается – в летний. Полагают, что при низких температурах в зимний период в стратосферных облаках образуются кристаллики сильно охлажденного льда, включающего в свой состав NO_2 . На поверхности льда ускоряется реакция, способствующая выведению радикалов ClO^* из атмосферы:



Отметим, что тропопауза, на уровне которой существует низкая температура ($-56^\circ C$), представляет собой барьер для поступления паров воды из тропосферы в стратосферу. Однако вода может образовываться непосредственно в стратосфере, например, по реакции



Далее происходит взаимодействие $ClONO_2$ с водой и хлорсодержащими соединениями, и в конечном итоге резко возрастает содержание в атмосфере радикалов Cl^* , которые усиливают разложение озона.

Фреоны (от лат. *frigo* – холод) широко используются в качестве хладоносителей в холодильных машинах (холодильники, кондиционеры). Потери фреонов неизбежны при их производстве и эксплуатации холодильных машин. Поэтому поставлена задача найти замену фреонам как хладоносителям и прекратить их производство. На первом этапе предложено ограничиться применением наименее опасных фреонов. Так, если способность фреона-11 (CCl_3F) разрушать O_3 принять за единицу, то для фреона-22 ($CHClF_2$) эта величина составит 0,03, а для фреона-123 ($CHCl_2CF_3$) – 0,013.

Менее стойкие фреоны сами частично разрушаются в тропосфере, что уменьшает их поступление в стратосферу. К сожалению, есть еще одно обстоятельство, отягчающее влияние фреонов на разрушение озонового слоя. Эти вещества, однажды попав в атмосферу, могут сохраняться в ней от 50 до 150 лет, что объясняется их высокой химической инертностью.

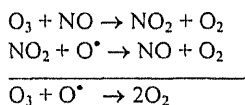
Вклад реактивных и авиационных двигателей в разрушение озонового слоя связан с образованием в продуктах сгорания топлива оксида N_2O . Этот газ сохраняется в атмосфере в течение десяти лет. В стратосфере при взаимодействии с радикалами O^* оксид азота окисляется:



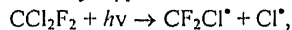
а NO включается в цикл разложения O_3 .

Возможно, что в разрушении озонового слоя участвует также метан.

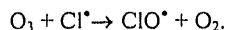
Пример 6.4. Разложение озона в стратосфере катализируется молекулами NO и атомами Cl. Реакция в присутствии катализатора NO имеет следующий механизм:



Энергия активации реакции $E_a(O_3, NO) = 11,9 \text{ кДж/моль}$. Атомы Cl образуются за счет разложения молекул фреона под действием фотонов ультрафиолетового излучения:



и далее они выступают в качестве катализатора реакции разложения озона:



Энергия активации реакции разложения озона $E_a(O_3, Cl) = 2,1 \text{ кДж/моль}$.

Сопоставим эти две реакции разложения озона, определим отношение их констант скоростей. При этом пренебрежем различием предэкспоненциальных множителей в уравнениях Аррениуса.

Решение. Для выполнения расчета применим уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}.$$

Составим отношение констант скоростей двух реакций

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(-E_{a,2} - E_{a,1})/RT}.$$

Полученное выражение позволяет провести вычисление:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-(2,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} - 11,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1})/(0,00831 \text{ кДж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} \cdot 271 \text{ К})} = e^{4,35} = 77,5.$$

Ответ: в присутствии Cl как катализатора реакция разложения O_3 протекает в 77,5 раза быстрее, чем при катализе оксидом NO. Поскольку атомы Cl образуются при разложении фреонов, то результаты расчета еще раз подтверждают опасность этих веществ для стабильности озонового слоя.

6.3. Химические процессы в гидросфере

Гидросфера включает в себя воду, присутствующую на Земле в жидком, газообразном и твердом состояниях (см. раздел 6.1). Но основная ее часть находится в форме жидкой воды. Вода непрерывно переносится между разными сферами за счет постоянного действия *гидрологического цикла*. Вместе с водой осуществляется перенос энергии и многих веществ. Жидкая вода сосредоточена в Мировом океане, в подземных горизонтах Земли, в озерах и реках. Соотношение масс воды в них выражается примерно как соотношение следующих чисел: $0,97 : 0,7 \cdot 10^{-2} : 1,0 \cdot 10^{-4} : 1,0 \cdot 10^{-6}$ (см. раздел 6.1). Океаническую (и морскую) воду относят к категории соленой воды, а подземную, озерную и речную воду – к категории пресной воды. Но при этом не следует забывать об исключениях. Существуют озера с соленой водой, и подземные воды, особенно глубинные, нередко оказываются солеными. Общее количество пресной воды не достигает и одного процента от общей массы воды на Земле.

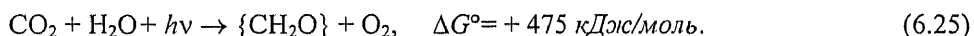
Химические реакции, которые протекают в гидросфере, неодинаковы в разных ее частях. Сказывается влияние внешних условий и природы растворенных веществ, набор и концентрации которых различны, например, в океане и в пресном озере.

Важную роль в химических превращениях в открытых водных бассейнах играют микроорганизмы. Именно с их участием осваивается энергия солнечного света, а элементы, такие как углерод, азот, фосфор, железо и ряд других, в форме химических соединений используются микроорганизмами как питательные вещества. В биохимических системах протекают реакции обычных типов (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразование и т.п.), но биологические процессы в таких системах приобретают ключевую роль. Термодинамика реакций при этом сохраняется (она не зависит от пути протекания реакций). Загрязнения антропогенного происхождения, попадая в гидросферу, оказывают пагубное влияние, прежде всего, на ее биологические процессы. Всё сказанное следует иметь в виду при изучении процессов в гидросфере.

Перейдем к краткому знакомству с химическими процессами, протекающими в основных частях гидросферы.

Мировой океан. В науке об охране окружающей среды океаны и моря принято изучать как единую природную систему. Их вода связана течениями. Даже внутренние моря, например Черное море, обмениваются своей водой с океанами. Состав воды океанов и морей (морской воды) характеризуется относительным постоянством по основному иону. Общее содержание солей в морской воде составляет в среднем 35 ‰ (г/кг) и колеблется от 33 до 37 ‰ . Содержание по отдельным ионам следующее (‰): Na^+ 10,77; Mg^{2+} 1,29; Ca^{2+} 0,4121; K^+ 0,399; Sr^{2+} 0,0079; Cl^- 19,354; SO_4^{2-} 2,712; HCO_3^- 0,1424; Br^- 0,0673. Вывод о постоянстве состава воды не распространяется на те элементы, которые участвуют в биохимическом цикле и поглощаются микроорганизмами.

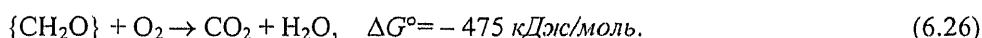
Биологические процессы, протекающие у поверхности водного бассейна и в его глубине, не одинаковы. В тонком слое воды у поверхности осуществляется процесс фотосинтеза, который можно выразить хорошо известным уравнением суммарной реакции



Реакция требует поступления энергии в систему. Поэтому фотосинтез осуществляется за счет утилизации энергии солнечного света. Для процесса фотосинтеза требуются питательные вещества – CO_2 и многие другие. Процесс фотосинтеза протекает внутри клеток тканей *фитопланктона* – микроскопических водорослей.

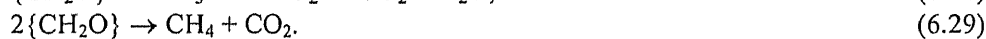
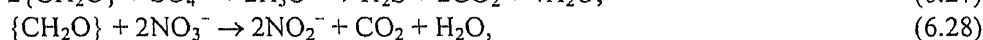
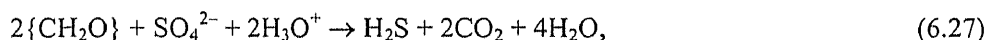
Таким образом, фитопланктон выступает в качестве *продуцента* органического вещества и с него начинается биологический цикл. В последующих звеньях биоцикла участвуют потребители органического вещества – *консументы* (растительоядные и хищные животные). На восходящей ветви биологического цикла формируется цепочка пищевых связей, за счет которых биомасса каждого последующего звена приблизительно в 10 раз меньше, чем предыдущего.

Нисходящая ветвь биологического цикла выражает гибель живых организмов и разложение отмершего органического вещества до минерального (процесс деструкции). Этот процесс можно выразить следующей суммарной реакцией:



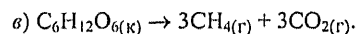
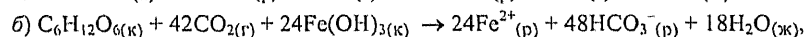
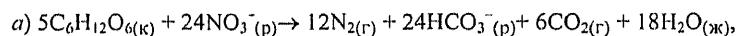
Энергия, затраченная на процесс фотосинтеза, возвращается. Процесс деструкции осуществляют организмы – *редуценты*. Они используют кислород для окисления органического вещества. Такие условия, при которых содержание O_2 в воде оказывается достаточным для полного окисления отмершего органического вещества, относятся к *аэробным*. Нормальное содержание кислорода в воде является одним из признаков ее благополучия. Максимальная растворимость O_2 в воде при 25°C составляет $8,32 \text{ мг/дм}^3$.

В отсутствии свободного кислорода, т.е. в *анаэробных* условиях, процесс окисления отмершего органического вещества протекает с участием иных окислителей: ионов SO_4^{2-} и NO_3^- , осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 (из донных отложений). Некоторые процессы окисления органических остатков в анаэробных условиях приближенно выражаются следующими уравнениями:



Все эти реакции протекают в анаэробных условиях с участием бактерий. Образующиеся токсичные вещества отравляют воду, и в ней не могут существовать формы жизни, свойственные аэробным условиям, например рыбы.

Пример 6.5. Разложение остатков отмерших организмов в анаэробных условиях может протекать за счет разных процессов. Некоторые из них выражаются упрощенно уравнениями следующих суммарных реакций:



В качестве конкретного представителя углеводов выбрана глюкоза, для которой в справочной литературе имеются термодинамические данные.

Вычислим для каждой реакции значения ΔG° и, используя полученные величины, сопоставим реакции по термодинамической вероятности их протекания.

Решение. Выбрав из справочной литературы значения ΔG°_f для веществ, участвующих в каждой из данных реакций, проведем вычисления значений ΔG° (кДж/моль):

$$\begin{aligned}
 \text{а) } \Delta G^\circ &= 12\Delta G^\circ_f(\text{N}_{2(\text{г})}) + 24\Delta G^\circ_f(\text{HCO}_3^-(\text{р})) + 6\Delta G^\circ_f(\text{CO}_{2(\text{г})}) + 18\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - 5\Delta G^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{к})}) - \\
 &- 24\Delta G^\circ_f(\text{NO}_3^-(\text{р})) = 12 \text{ моль} \cdot 0 + 24 \text{ моль} \cdot (-587,1 \text{ кДж/моль}) + 6 \text{ моль} \cdot (-394 \text{ кДж/моль}) + \\
 &+ 18 \text{ моль} \cdot (-237 \text{ кДж/моль}) - 5 \text{ моль} \cdot (-911 \text{ кДж/моль}) - 24 \text{ моль} \cdot (-110,5 \text{ кДж/моль}) = -13513 \text{ кДж}.
 \end{aligned}$$

Для последующих реакций приведем только результаты вычислений. Используем значение $\Delta G^\circ_f(\text{Fe}(\text{OH})_3) = -699 \text{ кДж/моль}$ (данные из научной литературы).

$$\text{б) } \Delta G^\circ = -249,2 \text{ кДж}.$$

$$\text{в) } \Delta G^\circ = -424 \text{ кДж}.$$

Полученные значения ΔG° приведем к 1 моль $\{\text{CH}_2\text{O}\}$.

$$\text{а) } -13513 \text{ кДж}/30 \text{ моль} = -450,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{б) } -249,2 \text{ кДж}/6 \text{ моль} = -41,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{в) } -424 \text{ кДж}/6 \text{ моль} = -70,7 \text{ кДж/моль}.$$

Вывод: термодинамическая вероятность прохождения первой реакции значительно выше, чем второй и третьей. Две последние реакции возможны только при недостатке ионов NO_3^- для окисления органических остатков. Предполагается, что соответствующие микроорганизмы присутствуют в реакционной системе в достаточных количествах.

Анаэробные условия характерны для нижних слоев глубоких водоемов, но могут возникать и в верхнем слое воды, если антропогенные факторы, например сброс в воду удобрений, вызывают бурный рост биопродуктивности экосистемы. Затем происходит столь же интенсивное отмирание биомассы и быстрое потребление кислорода, что приводит к недостатку или полному отсутствию свободного кислорода в воде. Отсутствие кислорода в нижних слоях глубоких водоемов объясняется тем, что фотосинтез в этих условиях не осуществляется и кислород не вырабатывается. Не поступает кислород и из верхнего слоя воды, т.к. циркуляция воды между верхним и нижним слоями отсутствует в течение почти всех сезонов года.

В глубоком водоеме происходит стратификация (расслоение) воды. В нижнем слое вода имеет температуру около $+4^\circ\text{C}$, при которой ее плотность самая высокая. В верхнем слое температура или выше (летний период), или ниже (зимний период), чем температура в нижнем слое, и в обоих случаях вода имеет меньшую плотность. Два эти слоя разделены *термоклин*ом, который представляет собой границу, через которую вода не циркулирует, и, следовательно, предотвращается обогащение воды нижнего слоя кислородом. Только в короткие периоды времени весной и осенью наступают моменты «прокидывания», когда температура в верхнем и нижнем слоях воды выравнивается и становится возможной циркуляция воды между ними.

Основная экологическая проблема океана заключается в загрязнении океанической воды отходами человеческой деятельности и вовлечении токсичных веществ в пищевой цикл, в который включен и сам человек.

Уровень океана находится на нижней отметке уровня поверхности Земли. Поэтому в него устремляется практически весь сток поверхностных вод суши. Реки несут в океан растворимые и суспензированные отходы городов, промышленных предприятий, сельскохозяйственных комплексов, ядохимикаты, пестициды и удобрения с полей. Ежегодно в Мировой океан сбрасывается около 1,2 млрд т различных химических соединений. Значительная часть их оказывается в зонах наиболее активных жизненных процессов. Живые организмы проявляют способность концентрировать элементы из водной среды, что особенно свойственно микроорганизмам. Так, планк-

тон пропускает через себя всю воду в зоне своего существования за 20 суток и поглощает из нее не только питательные, но и токсичные вещества. Согласно принципу построения пищевого цикла масса вещества в каждом последующем звене уменьшается. Например, масса рыбы в 1000 раз меньше массы планктона, и в то же время в 1 кг рыбы токсичных веществ, в том числе тяжелых металлов, может содержаться столько же, сколько их накопилось в 1000 кг планктона.

Некоторые вещества представляют особую опасность для океана и его прибрежных зон.

Нефть и нефтепродукты попадают в океан вместе со стоками, за счет аварий танкеров, при нефтедобыче на континентальном шельфе и по ряду других причин. Обладая гидрофобными свойствами, вещества такого типа растекаются по поверхности воды и покрывают большие площади. Так, капля бензина создает на поверхности воды пленку, которая занимает круг диаметром 30 см. Пленки нефти и нефтепродуктов являются препятствием для массообменных процессов между водой и атмосферой, приводят к гибели фитопланктона, наносят особый ущерб нерестилищам рыбы. По телевидению неоднократно демонстрировались ужасные последствия выбросов нефти в прибрежных зонах.

Отходы целлюлозно-бумажной промышленности содержат лигнинсульфоновую кислоту, которая медленно разрушается в природных условиях. В присутствии лигнинсульфоновой кислоты увеличивается вязкость воды и у воды появляется запах и цвет.

Ионы многих тяжелых металлов обладают высокой токсичностью. Среди них по токсичности особенно выделяются ртуть и кадмий. Включение их в пищевой цикл определяется следующими механизмами. Ртуть, как и некоторые другие элементы, испытывает микробиологические алкилирование и образует ионы метилртути CH_3Hg^+ или диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Эти соединения легко усваиваются живыми организмами.

Механизм поступления кадмия в живые организмы иной. Кадмий замещает цинк в цинксодержащих ферментах (гидроксилазах) (см. раздел 4.5). Кадмийсодержащие ферменты становятся неактивными, но вместе с другими белками попадают в пищевой цикл.

Токсичные металлы через планктон, моллюсков и рыб, накапливаясь в каждом последующем звене цепи, попадают, в конце концов, в пищу человека и вызывают заболевания. Так, в 1953 г. у жителей побережья бухты Минамата (Япония) было обнаружено заболевание (болезнь Минамата), связанное с токсичным действием ртути. Почти треть заболевших жителей погибла, у многих больных отмечалось нарушение слуха и зрения.

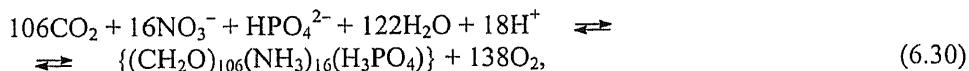
Подобным путем возникает и заболевание, связанное с попаданием в организм человека кадмия. Заболевание выражается в скрючивании костей, анемии и почечной недостаточности.

Опасность токсичных веществ для человека усиливается, если они имеют длительный биологический период полувыведения (аналогия с радионуклидами, см. раздел 5.5). Для большинства тканей организма человека биологический период полувыведения ртути составляет 70–80 дней, а кадмия – более 10 лет. Такие вещества постепенно аккумулируются в организме человека, что повышает вероятность возникновения заболевания.

Приведенные примеры являются лишь некоторой иллюстрацией негативных последствий антропогенного загрязнения морской воды. Несмотря на огромный объем Мирового океана (около $1,4 \cdot 10^9 \text{ км}^3$), человек уже сегодня способен создавать ситуации, угрожающие его собственному здоровью и даже жизни. Выход – обязательная очистка сточных вод, сбрасываемых в реки и океан, и обязательная ликвидация последствий экологических катастроф.

Озера. От океана они отличаются, прежде всего, нестационарностью своих химических и биологических характеристик. Вода пресных озер характеризуется низким содержанием растворенных веществ, и биологические процессы в такой воде лимитируются поступлением в нее питательных веществ. Углерод в форме CO_2 редко оказывается в недостатке по сравнению с другими питательными веществами, но содержание в воде азота и/или фосфора (в форме соединений) часто становится факто-

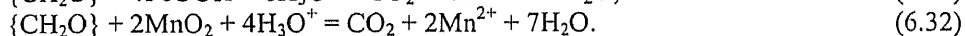
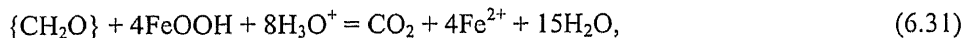
ром, контролирующим рост биомассы. При этом имеет значение не только их реальное содержание в воде, но и молярное соотношение N/P, т.к. в составе живых организмов это соотношение должно быть вполне определенным. Так, синтез протоплазмы водорослей можно выразить уравнением



где формула в фигурных скобках призвана выразить соотношение между элементами в составе протоплазмы. Из формулы следует, что молярное соотношение C:N:P в составе протоплазмы составляет 106:16:1.

Процесс, выраженный уравнением (6.30), находится в равновесии в том смысле, что одновременно протекают реакции синтеза биомассы и деструкции отмирающего органического вещества. Уравнение обратной реакции подтверждает необходимость потребления кислорода в процессе деструкции органического вещества. Такой процесс может протекать только в аэробных условиях. В процессе деструкции в раствор выделяются соединения углерода, азота и фосфора, а также микроэлементы, которые не отражены в уравнении (6.30). Возврат в раствор элементов питания в значительной мере поддерживает материальный баланс в биохимическом цикле.

Если остатки биологической массы не успевают разложиться в аэробных условиях, например из-за недостатка O_2 , то они опускаются в более глубокие слои водоема, где свободный кислород может отсутствовать и условия тогда являются анаэробными. При разложении органических остатков в анаэробных условиях, как отмечалось для морской воды, альтернативными кислороду окислителями являются SO_4^{2-} , NO_3^- , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 . Однако содержание ионов SO_4^{2-} в пресной воде обычно не бывает достаточным для разложения больших количеств биомассы. Более вероятными оказываются реакции с участием NO_3^- (см. уравнение (6.28)), FeOOH и MnO_2 (из донных отложений). Окисление органических остатков оксигидроксидом железа (III) и диоксидом марганца (IV) приближенно выражается уравнениями



Выбор окислителя для разложения органических остатков в анаэробных условиях определяется не только его содержанием в данной среде, но и энергетикой процесса. Если содержание ионов NO_3^- оказывается достаточным для деятельности микроорганизмов, то реакция окисления органических остатков азотом (V) становится преобладающей (см. пример 6.5).

В некоторых озерах, особенно заболоченных, деструкция органических остатков протекает с участием бактерий, которые вырабатывают метан (см. уравнение (6.29)). Образующийся метан поступает в атмосферу и пополняет содержание в ней «парниковых» газов.

Замечено, что *кислотные дожди* представляют серьезную опасность для биологических процессов в озерах. Понижение pH озерной воды до 5,2 нарушает Ca-обмен у раковинных моллюсков. Для рыбы предельное понижение pH составляет 5,0...4,5. Более устойчива к понижению pH воды форель, и весьма чувствителен карп. Примерно при этих же значениях pH наступает гибель планктона. При pH < 4,5 начинают

выщелачиваться из донных отложений ионы Al(III), которые вызывают некрозы (разрушение) тканей организма рыб и их гибель.

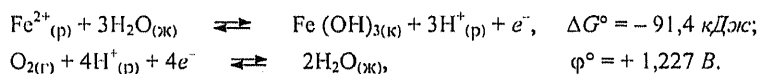
Загрязнение озерной воды токсичными элементами и включение последних в пищевой цикл представляет такую же опасность на региональном уровне, как и глобальная проблема загрязнения воды Мирового океана.

Реки. Вода рек является пресной, содержание ионов в речной воде, как правило, низкое. Основные катионы – Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} , а основные анионы – HCO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} . Кроме того, в воде рек содержатся коллоидные вещества и суспензированные твердые вещества. Вода разных рек может существенно отличаться по составу и содержанию растворенных и коллоидных веществ, что зависит от химических и биологических процессов, а также от климатических условий региона.

Химические процессы связаны с выщелачиванием ионов из минералов литосферы. Наиболее устойчивы в водных растворах катионы, имеющие заряд +1 или +2 (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и др.) и анионы сильных кислот (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и др.). Многозарядные катионы и анионы слабых кислот в воде подвергаются гидролизу. Питьевой воде свойственны значения pH, близкие к 7, и в этих условиях анионы углерода и фосфора представлены преимущественно формами HCO_3^- и HPO_4^{2-} . Фосфор образует также полифосфатные анионы, например $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$. В нейтральной воде отсутствуют такие ионы Fe^{3+} и Al^{3+} , т.к. они подвергаются гидролизу и образуют малорастворимые продукты. Однако в воде нередко содержатся ионы Fe^{2+} , если они связаны в комплексы, например, с гуминовой кислотой. Их состав – FeL , где L – анион гуминовой кислоты. Свободные ионы Fe^{2+} в воде нестабильны, они окисляются кислородом до Fe^{3+} и далее испытывают гидролиз и выпадают в осадок. Многие другие металлы в воде также существуют в форме комплексных соединений.

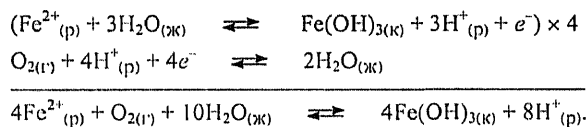
Пример 6.6. В речную воду поступили ионы Fe^{2+} , их концентрация составила $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Определим, возможно ли окисление ионов Fe^{2+} кислородом воздуха и осаждение в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для речной воды pH $\approx 6,0$.

Решение. Расчеты проведем раздельно по двум полуреакциям:



Для полуреакций указаны те термодинамические характеристики, которые можно было выбрать из справочной литературы.

В целом процесс окисления ионов Fe^{2+} выражается суммарным уравнением:



Проанализируем с позиций поставленной задачи первую полуреакцию, изменив ее направление в сторону восстановления. Уравнение Нернста для нее имеет вид

$$\varphi_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} = \varphi^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \right),$$

где $2,3 \frac{RT}{nF} = \frac{0,059}{n} = 0,059 \text{ В}$ (для $T = 298 \text{ К}$).

Отсюда восстановительный потенциал

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,059 (-3\text{pH} + \text{pFe}^{2+}),$$

где $\text{pFe}^{2+} = -\log [\text{Fe}^{2+}]$.

Вычислим величину φ° , используя зависимость $\Delta G^\circ = -n\varphi^\circ F$.

$$\varphi^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{n \cdot F} = \frac{91400 \text{ Джс}}{1 \cdot 96485 \text{ Джс / В}} = 0,946 \text{ В}.$$

Вычислим величину φ .

$$\varphi = 0,947 \text{ В} + 0,059 \text{ В} (-3 \cdot 6,0 + 4,0) = +0,121 \text{ В}.$$

Проанализируем вторую полуреакцию, уравнение которой отражает процесс восстановления.

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{1}{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4} \right).$$

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{0,059}{4} (4\text{pH} - \log P_{\text{O}_2}) = 1,227 \text{ В} - \frac{0,059 \text{ В}}{4} (4 \cdot 6,0 - \log 0,20) = +0,833 \text{ В}.$$

Вычислим ЭДС общей реакции.

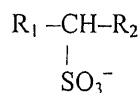
$$E = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}} = 0,833 \text{ В} - 0,121 \text{ В} = 0,712 \text{ В}.$$

Ответ: судя по величине E , ионы Fe^{2+} в речной воде должны окисляться кислородом воздуха.

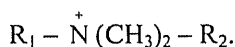
Развитие **биологических процессов** в речной воде зависит от режима рек. В быстрых и малых реках биологические процессы не успевают достигать больших масштабов, и превращения веществ определяются преимущественно химическими реакциями. Но в больших и медленно текущих реках уровень биологических процессов существенно повышается, и закономерности их протекания приближаются к тем, которые свойственны для озера.

Климатические факторы нередко сводятся к ветрам и температурным режимам. За счет ветров в речную воду попадают частички почвы и различных горных пород, часть которых остается в воде в суспензированном (взвешенном) состоянии. Высокие температуры приводят к некоторому испарению воды и ускорению биологических процессов, а низкие – к их замедлению. На состав речной воды влияют также сезонные сельскохозяйственные работы.

Реки подвержены действию кислотных дождей и особенно страдают от сброса в них **загрязняющих веществ**, включая неорганические и органические отходы. Из большого спектра загрязняющих веществ выделим поверхностно-активные вещества (ПАВ). Эти вещества понижают поверхностное натяжение воды, способствуют пенообразованию и используются как моющие средства. В молекулах ПАВ сочетаются гидрофильные и гидрофобные группы, имеющие различный химический состав. Гидрофильные группы часто представлены остатками неорганических кислот, например – SO_3^- , или ОН-группами, а гидрофобные группы – остатками жирных кислот или высших спиртов. Широко распространенную группу ПАВ составляют алкилсульфоновые кислоты с общей формулой



или алкиламмониевые соединения, характеризующиеся составом

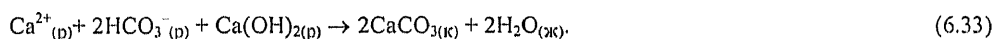


Поверхностно-активные вещества медленно разрушаются в природной среде, способствуют образованию пены и вызывают пептизацию донных отложений, среди которых могут быть токсичные вещества. Решение данной экологической проблемы пока заключается в том, чтобы синтезировать ПАВ, которые способны быстрее разлагаться под действием биологических факторов и менее токсичны для человека и рыбы.

Особое положение в окружающей среде занимают *устья рек*, впадающих в моря и океаны. В достаточно узкой зоне происходит смешение пресной и морской воды. Резко нарастает солевое содержание воды. Катионы растворенных солей подавляют отрицательный заряд поверхности коллоидных частиц, принесенных пресной водой, что вызывает процессы их флокуляции и выпадение осадка. Если устье реки подвержено действию приливов и отливов, то донные осадки постоянно взмучиваются, а взвешенные частички в воде ускоряют многие биологические процессы. Питательные вещества не успевают израсходоваться в речной воде (в среднем вода из верховьев рек достигает океана за 12 дней) и выносятся в зону смешения речной и морской воды. Нередко около устьев рек располагаются крупные города, и в воду сбрасываются дополнительные количества отходов. Все это приводит к резкому возрастанию продуктивности фитопланктона, который согласно своему жизненному циклу обновляется ежедневно. Соответственно, большая масса планктона отмирает. Если для разложения отмирающего органического вещества оказывается недостаточно кислорода, то условия процесса разложения становятся анаэробными.

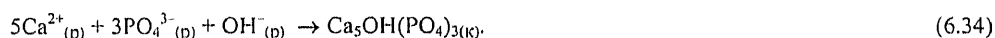
Реки – один из основных источников *питьевой воды*. Но мало осталось чистых рек (или участков рек в их верховьях), из которых можно пить воду без ее предварительной обработки. Вода может содержать различные загрязнения, включая болезнетворные микроорганизмы. Поэтому воду подвергают очистке и обезвреживанию. Схема водоподготовки включает в себя следующие основные операции: аэрацию, удаление ионов Ca^{2+} (преимущественно из подземных вод), коагуляцию, рекарбонизацию, хлорирование или озонирование, пропускание через угольные фильтры. В конкретных схемах может быть изменен порядок операций, а некоторые из них могут быть даже исключены.

Ознакомимся кратко с химическими реакциями, определяющими условия выполнения основных операций процесса водоподготовки. Известно, что ионы Ca^{2+} можно осадить в форме $CaCO_3$ с помощью Na_2CO_3 . Однако для удаления из воды $Ca(HCO_3)_2$ (соль временной жесткости) требуется добавка $Ca(OH)_2$. Осуществляется реакция



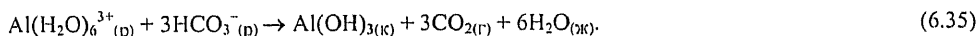
Одновременно может происходить осаждение $Mg(OH)_2$.

Ионы Ca^{2+} можно удалить из воды также с помощью ионов PO_4^{3-} .

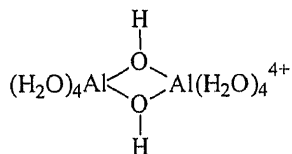


Образующийся осадок напоминает по составу природный минерал апатит. В осадок переходят также ионы $Fe(III)$ и $Mn(II)$, если они присутствовали в воде. Для лучшего отстаивания осадка в воду вводят вещества, способствующие флокуляции (флокулянты).

Для удаления коллоидных частиц из воды проводят операцию коагуляции. В воду добавляют гидрат сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Ионы алюминия в воде подвергаются гидролизу:



Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеет развитую поверхность и поглощает не только коллоидные частицы, но и ионы некоторых элементов. Однако в растворе могут оставаться ионы двухъядерного комплекса:



которые реагируют с протеинами вирусов, вызывая их гибель. Эти ионы представляют опасность и для других живых организмов.

Обеззараживание воды осуществляют путем ее обработки реагентами Cl_2 , ClO_2 или O_3 . При хлорировании воды происходит реакция гидролиза хлора:



Образуется HOCl – слабая хлорноватистая кислота, которая испытывает частичную ионизацию ($K_K = 2,7 \cdot 10^{-8}$):



HOCl является очень сильным окислителем и легко убивает микробы. По концентрации HOCl и OCl^- оценивают содержание в воде «свободного активного хлора». Но HOCl способна также окислять органические примеси воды, переводя их в хлорпроизводные (трихлорметан, хлорфенолы, хлорпроизводные гуминовой кислоты и др.). Хлорорганические производные нередко сами проявляют токсичные свойства. Поэтому воду перед хлорированием необходимо очистить от органических веществ. Иногда в воде, при ее обработке, создают условия для образования хлораминов (NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3), которые обладают более мягкими антимикробными свойствами и почти не хлорируют органические вещества.

При водоподготовке можно избежать хлорирования органических веществ, если в качестве антимикробного реагента использовать диоксид хлора ClO_2 . В молекуле ClO_2 имеется один непарный электрон, она неустойчива в водном растворе, что усиливает ее окислительную способность, проявляющуюся в ходе полуреакции:



Такое превращение происходит в присутствии органического вещества (микробов), которые играют роль реагента-восстановителя и разрушаются.

В последние годы значительное внимание уделяют озонированию, т.е. обработке воды озоном. Озон может непосредственно окислять органическое вещество:

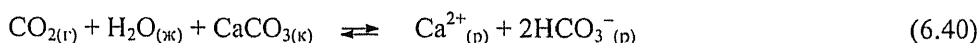


где M_{Red} и M_{Ox} – восстановленная и окисленная формы органического вещества, а также взаимодействовать с водой, образуя свободные радикалы. Среди них – радикал OH^\bullet , обладающий высокими окислительными свойствами и поэтому способный окислять практически все органические вещества. Продукты деструкции органических веществ под действием озона рекомендуется удалять из воды путем их адсорбции активированным углем. Нежелательным побочным эффектом озонирования воды может стать выделение в раствор ионов NO_3^- , которые образуются при окислении азотсодержащих органических соединений. Таким образом, при использовании любой технологии водоподготовки требуется контроль качества питьевой воды. Не следует также забывать, что питьевая вода может загрязняться непосредственно в водопроводных сетях.

Подземные воды. По многим характеристикам приближаются к поверхностным водам. Но подземные воды находятся в несколько иных условиях, чем поверхностные. Они изолированы от атмосферы и испытывают влияние газов, выделяющихся из земной

коры (часто газы под давлением). Скорость течения подземных вод значительно меньше, чем поверхностных. Микробиологическая активность в подземных водах обычно ниже, чем в поверхностных. Загрязнения, попавшие в подземные воды, часто сохраняются в них в течение долгого времени и в конечном итоге выносятся на поверхность. Растворенные в подземной воде вещества постоянно контактируют с поверхностью минеральных частиц, что порождает процессы их адсорбции и ионного обмена. Как следствие, растворенные вещества перемещаются медленнее, чем сама вода.

В подземных водах значительную роль играет процесс растворения ряда минералов, например CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. При более высоком парциальном давлении CO_2 по сравнению с его парциальным давлением в атмосфере растворимость диоксида углерода в воде возрастает и равновесие реакции



сдвигается вправо. Вода насыщается гидрокарбонатом кальция, который относится к солям временной жесткости.

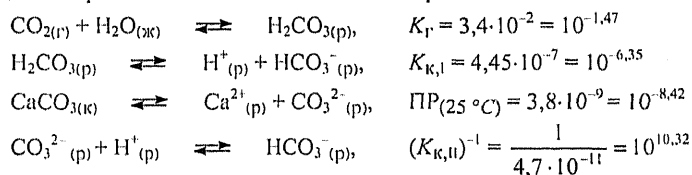
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{PP}_{25^\circ\text{C}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$) и ангидрит CaSO_4 ($\text{PP}_{25^\circ\text{C}} = 4,2 \cdot 10^{-5}$) переходят в раствор в соответствии со своей растворимостью. Растворяются или испытывают структурные и химические превращения при контакте с водой и некоторые другие минералы, включая алюмосиликаты.

Во многих регионах подземные воды являются важным источником питьевой воды. Поэтому возможные пути поступления в них загрязняющих веществ требуют тщательного изучения в каждом конкретном случае. Значительная часть загрязняющих веществ поступает в грунтовые воды с поверхности земли. Среди них чаще встречаются следующие вещества: более легкие органические вещества, ионы металлов, пестициды, нитраты. Источниками их являются промышленность, горное дело, сельское хозяйство, городское хозяйство, нефтедобыча (бурение и эксплуатация скважин) и другие отрасли. Экологической задачей является выявление и устранение источников загрязнения подземных вод.

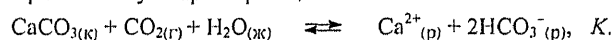
Пример 6.7. Подземные воды выщелачивают горные породы. Для кругооборота кальция в окружающей среде имеет значение растворение CaCO_3 в воде в присутствии CO_2 . Этот процесс можно выразить уравнением: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$.

Вычислим величину константы равновесия K , выведем зависимость растворимости CaCO_3 от парциального давления P_{CO_2} и определим растворимость карбоната кальция при $P_{\text{CO}_2} = 0,00035 \text{ атм}$ (обычный воздух) и при $P_{\text{CO}_2} = 0,10 \text{ атм}$. Расчеты проведем для $T = 25^\circ\text{C}$.

Решение. Для вычисления величины K реакцию растворения CaCO_3 представим суммой реакций, для которых известны значения констант равновесия.



Уравнение суммарной реакции:



Значения констант приведены к форме, удобной для последующих расчетов.

$$K = K_r \cdot K_{K,1} \cdot \text{ПР} \cdot (K_{K,II})^{-1} = 10^{-1,47} \cdot 10^{-6,35} \cdot 10^{-8,42} \cdot 10^{10,32} = 10^{-5,92} = 1,2 \cdot 10^{-6}.$$

Составим выражение константы равновесия для суммарной реакции:

$$K = \frac{c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}^2}{P_{\text{CO}_2}}.$$

В природной воде (рН 5...6) карбонаты связаны, в основном, с ионами HCO_3^- , что позволяет принять $c_{\text{Ca}^{2+}} \cong 2c_{\text{HCO}_3^-}$. Обозначим их концентрации символом x . Тогда получим

$$x \cong c_{\text{Ca}^{2+}} \cong \left(\frac{1}{4} K \cdot P_{\text{CO}_2} \right)^{1/3}.$$

Данное уравнение выражает зависимость растворимости CaCO_3 от парциального давления P_{CO_2} .

Определим растворимость CaCO_3 при заданных значениях P_{CO_2} .

$$P_{\text{CO}_2} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ атм.}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = (1/4 \cdot 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot 3,5 \cdot 10^{-4})^{1/3} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$P_{\text{CO}_2} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ атм.}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = (1/4 \cdot 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1})^{1/3} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Ответ: константа равновесия реакции растворения CaCO_3 $K_{(25^\circ\text{C})} = 1,2 \cdot 10^{-6}$. При увеличении парциального давления P_{CO_2} растворимость CaCO_3 в воде возрастает. Значения растворимости CaCO_3 (25°C): при $P_{\text{CO}_2} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$ $c_{\text{Ca}^{2+}} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$; при $P_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ атм}$ $c_{\text{Ca}^{2+}} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

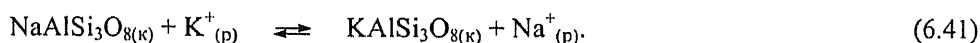
6.4. Химические процессы в почве

Основное внимание науки об окружающей среде сосредоточено на той части литосферы, которая представлена почвой. Значительная часть человеческой деятельности связана именно с обработкой почвенного покрова Земли.

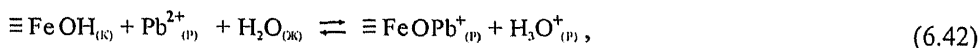
Почва. Почвой называют рыхлые наслоения на твердой оболочке литосферы Земли, включающие в себя как минеральные, так и органические вещества. Минеральная часть почвы состоит из твердых пород, подвергнувшихся длительному воздействию воздуха и воды, а органическая часть – из остатков растений, животных и микроорганизмов. Важным компонентом почвы является *гумус*, который представляет собой остатки биоразложения растительного материала. В объеме почвы между частицами сохраняются поры, заполненные воздухом и водой (почвенным раствором). Воздух и вода служат жизненной средой для корней растений и различных организмов, обитающих в почве. В почве постоянно протекают физические, химические и биологические процессы, в которых принимают участие все компоненты почвы. Именно с почвой связана растительная жизнь на поверхности Земли.

Состав минеральной части почвы соответствует составу земной коры. Основными элементами являются O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K и Mg. В почве представлены алюмосиликаты (полевые шпаты, глинистые минералы, слюды и др.), карбонаты (CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), оксиды (FeO , Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 и др.). При формировании кристаллической решетки алюмосиликатов часть тетраэдров SiO_4^{4-} замещается тетраэдрами AlO_4^{5-} и избыточный отрицательный заряд компенсируется преимущественно

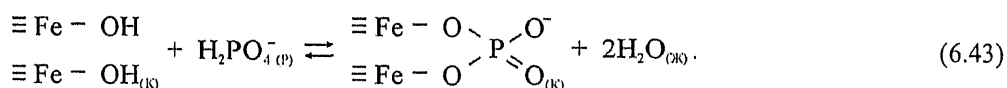
ионами K^+ или Na^+ , которые располагаются в пустотах структур каркасного или слоистого типа и сохраняют способность к *ионному обмену*, как например



Ионы Na^+ и K^+ могут замещаться в структуре алюмосиликатов другими катионами (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и др.). Минеральные частички почвы представляют собой агломераты мелких частиц (коллоидов), связанных вместе с помощью гумуса и некоторых других веществ. У мелких частиц очень развита поверхность, на которой могут адсорбироваться разные вещества. Так, оксигидроксид железа, способен поглощать как катионы:

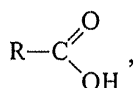


так и анионы:

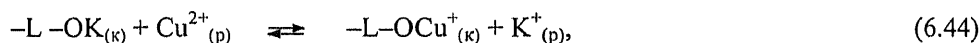


Катионы лучше поглощаются при повышенных значениях pH, а анионы – при пониженных. В обоих случаях процесс адсорбции обратим.

В состав гумуса входят гуминовые кислоты, фульвокислоты (растворимы в щелочах) и гумин (нерастворимая часть). Две группы кислот также различают по растворимости: гуминовые кислоты не растворимы в кислотах, а фульвокислоты – растворимы. Как гуминовые кислоты, так и фульвокислоты представляют собой высокомолекулярные вещества переменного состава. О гуминовых кислотах можно сказать, что это – оксикарбоновые ароматические кислоты. Для них характерны функциональные группы – карбоксильные

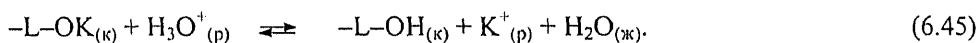


фенольные $R-OH$, тиольные $R-SH$, аминные $R-NH_2$ и некоторые другие. Почвенный гумус образует мицеллы, внутри которых сосредотачивается неполярная часть макромолекулы, а снаружи – полярные группы. Мицеллы гумуса участвуют в процессах адсорбции и ионного обмена. Последний можно выразить уравнением



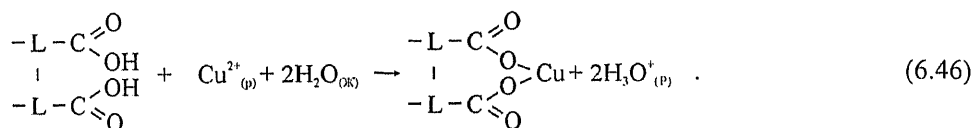
где L – фрагмент высокомолекулярного аниона кислоты, который можно представить как лиганд.

В обмене могут участвовать ионы H_3O^+ :



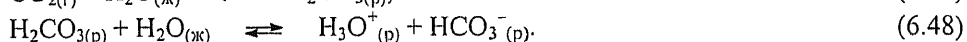
За счет процессов ионного обмена происходит регулирование концентрации ионов металлов в почвенном растворе и создается буферность системы в отношении pH водной среды.

Гуминовая кислота может образовывать с ионами металлов хелатные комплексы:

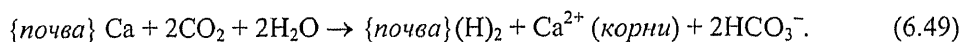


Поглощенные таким образом ионы меди обладают меньшей подвижностью, чем ионы, поглощенные при взаимодействии с одинарными функциональными группами.

Почвенный раствор является резервуаром и средой для транспорта питательных веществ, необходимых для роста растений. В нем растворяется CO_2 , основными источниками которого являются атмосфера и непосредственно почва при биodeградации отмирающих органических остатков (см. уравнение (6.21)). Процессы растворения CO_2 и диссоциации угольной кислоты выражаются уравнением



Поскольку концентрация H_2CO_3 в растворе не бывает высокой и образующаяся кислота относится к слабым кислотам, то pH почвенного раствора при растворении CO_2 не опускается ниже 5. В процессе питания растений через корневую систему pH почвенного раствора стабилизируется также за счет буферных свойств минеральных и гуминовых компонентов почвы. Этот процесс условно можно выразить уравнением

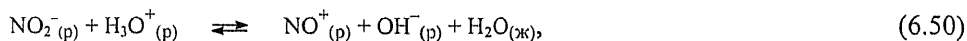


Ионы H_3O^+ могут частично поглощаться почвой.

Питательные вещества. К ним прежде всего следует отнести элементы – N, P и K, а также биогенные микроэлементы (при малых концентрациях) – Mg, Fe, Cu, Co, Mn, Mo, B и некоторые другие.

Более 90 % азота содержится в органической части почвы. Основной его источник – процесс биоразложения органических остатков, конечным азотсодержащим продуктом которого является NH_4^+ . Ионы NO_2^- и NO_3^- образуются при участии почвенных бактерий. Часть азота улавливается из атмосферы (N_2) с помощью азотфиксирующих бактерий (с участием Mo и Fe). Недостаток азота в почве восполняют путем внесения в нее удобрений. Азот в форме катиона NH_4^+ фиксируется за счет ионного обмена минеральными компонентами почвы и адсорбируется на поверхности мицелл гумуса. Для питания большинства растений азот требуется в форме NO_3^- . Если азот поступает в почву в форме ионов NH_4^+ , то вначале протекает процесс нитрификации с участием бактерий, т.е. перехода этих ионов в форму ионов NO_3^- , и лишь затем азот усваивается растениями. Избыток нитратов в растительной продукции вреден для здоровья людей.

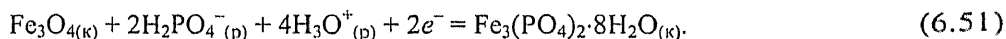
Попадая вместе с пищей в тонкие кишки, нитраты микробиологически восстанавливаются до нитритов, а далее в крови образуются нитрозил-ионы:



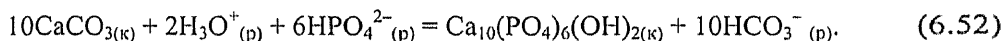
которые могут окислять железо (II) до железа (III) в гемоглобине, что препятствует связыванию кислорода с гемоглобином. Кроме того, в кислой среде желудка образуется HNO_2 , которая обладает мутагенным действием. Опасными для организма являются также нитрозамины, образующиеся в кислой среде желудка при взаимодействии аминов с HNO_2 .

В тех случаях, когда при обработке почвы или по другим причинам допускается ее излишнее уплотнение, то пористость и влагоемкость почвы уменьшается и в условиях ограниченного доступа кислорода начинается процесс микробиологической денитрификации. В ходе этого процесса образуются ионы NO_2^- и газы NO , N_2O и N_2 . Газообразные продукты попадают в атмосферу. Болотные почвы особенно предрасположены к процессу денитрификации. При внесении азотных удобрений в болотную почву потери азота за счет этого процесса могут достигать 20...40 % от его внесенного количества. Следует также иметь в виду токсичность ионов NO_2^- , которая препятствует развитию многих видов бактерий.

При значениях pH от 5 до 9, которые возможны в разных типах почв, фосфор находится в форме ионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} . Полагают, что именно эти ионы наиболее доступны для поглощения растениями. Но содержание фосфора в почвенном растворе обычно не бывает высоким, т.к. этот элемент склонен к переходу в осадок. Фосфаты могут адсорбироваться частичками гидратированных оксидов железа (III), а также образовывать малорастворимые соединения. В более кислых почвах идет образование FePO_4 и AlPO_4 , а если при этом проявляются восстановительные условия, то образуется фосфат железа (II) – $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:

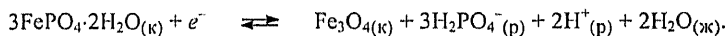


В нейтральной и слабощелочной среде более устойчивыми становятся $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – соединения типа апатита. В их образовании может участвовать CaCO_3 :

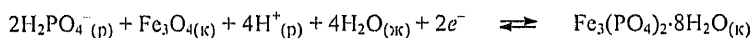


Переход фосфата в адсорбированное состояние и в малорастворимые соединения понижает его доступность для растений, хотя и сокращает потери соединений фосфора из почвы за счет вымывания водой. Однако между твердыми фазами, содержащими фосфор, и почвенным раствором устанавливаются равновесия, за счет которых фосфор поступает в раствор по мере его поглощения корнями растений и частичного вымывания из почвы водой. Можно ожидать, что содержание фосфат-ионов в растворе будет определяться растворимостью малорастворимых соединений в соответствии с их значениями произведений растворимости (ПР). Но растворимость $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может возрастать во много раз за счет окислительно-восстановительной реакции.

Пример 6.8. Наиболее вероятное состояние фосфора в слабокислой почве (pH = 5,0) – ионы H_2PO_4^- . Но фосфаты в почве в значительной мере связаны в осадок $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В основе процесса растворения осадка лежит окислительно-восстановительная реакция, включающая в себя полуреакцию восстановления

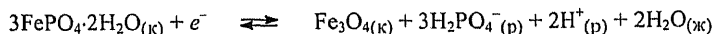


За счет такого превращения ионы H_2PO_4^- переходят в раствор, но могут вновь связываться в осадок:



Концентрация ионов H_2PO_4^- в конечном итоге определяется величиной не только pH, но и E окислительно-восстановительной системы. Оптимальные условия для растворимости фосфатов оказались при $E = 0,18 \text{ В}$. Вычислим концентрацию ионов H_2PO_4^- в почвенном растворе при оптимальных условиях.

Решение. Для реакции



величина константы равновесия $K = 7,9 \cdot 10^{-18}$ (по термодинамическим данным).

Уравнение Нернста для полуреакции восстановления имеет вид

$$\varphi_{\text{FePO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4} = \varphi^\circ_{\text{FePO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4} + \frac{0,059}{n} \log(c^3_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \cdot c^2_{\text{H}^+}).$$

Вычислим величину $\varphi^\circ_{\text{FePO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4}$.

$$\varphi^\circ = \frac{0,059}{n} \log K = 0,059(-17,1) = -1,01 \text{ В.}$$

Для оптимальных условий уравнение Нернста принимает вид

$$0,18 \text{ В} = -1,01 \text{ В} - 0,059 \text{ В} \cdot 3pc_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + 0,059 \text{ В} \cdot 2\text{pH}.$$

При $\text{pH} = 5$ неизменной остается только величина $pc_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$, что позволяет провести её вычисление.

$$pc_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = -3,3 \quad \text{или} \quad c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 10^{-3,3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

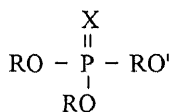
Ответ: в слабокислой почве ($\text{pH} = 5,0$) при $E = 0,18 \text{ В}$ максимальная концентрация ионов H_2PO_4^- составляет $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$.

В естественных условиях фосфор, поглощенный растениями, возвращается в почву при биодegradации органических остатков. Но в условиях сельскохозяйственного производства значительная часть фосфора уходит с продукцией, и его потери в почве пополняют за счет удобрений.

Опасность для природы представляет поступление фосфора в воду открытых водоемов. Он может оказаться в водоемах не только из-за частичного растворения удобрений в дождевой или поливной воде и их стока в реки, или просачивания в подземные воды, но и из-за сброса сточных вод, содержащих, например, отработанные моющие средства. Даже при таких относительно низких концентрациях фосфора в природной воде, как 10 мг/дм^3 , происходит развитие планктона и разрастание растительности, что в конечном итоге может привести к заболачиванию водоемов.

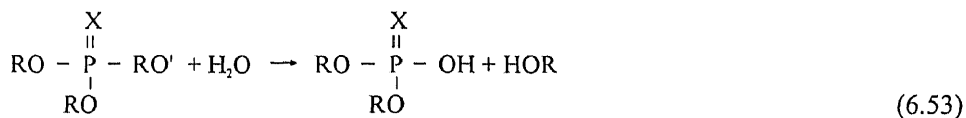
Биодegradация является полезным процессом для разложения не только природных органических остатков, но и ряда органических синтетических продуктов, включая фосфорорганические инсектициды (препараты для борьбы с вредными насекомыми на разных стадиях их развития).

Инсектициды проявляют токсичность. Выбор соединений в качестве инсектицидов проводится с учетом их высокой токсичности для насекомых и минимальной токсичности для животных. Этим условием в той или иной мере удовлетворяют фосфорсодержащие эфиры



где X – атом O или S; RO, RO' – органические радикалы, из которых RO' содержит ароматическую группу.

Фосфорсодержащие эфиры не накапливаются в тканях живых организмов, они испытывают гидролиз



и последующее биоразложение. Известно, что паратрион – один из представителей этой группы инсектицидов сохраняется в почве в течение 1 – 12 недель, в то время как запрещенный ныне препарат ДДТ – 2,2,2-трихлор-1,1-бис-(*n*-хлорфенил)этан – стабилен в течение более двух лет и накапливается в окружающей среде.

Урожайность растений зависит также от содержания в почве калия. При недостатке калия в почве он становится элементом, контролирующим рост растений.

Ионы K^+ активизируют деятельность некоторых ферментов и вместе с ионами Na^+ обеспечивают баланс электрических зарядов и осмотическое давление внутри клеток тканей живых организмов, предохраняют их от сжатия под действием внешних сил.

Несмотря на близость химических свойств ионов K^+ и Na^+ , роль их в живых организмах очень разная. Ионы Na^+ легко выходят через мембраны из клеток наружу, а ионы K^+ , наоборот, лучше удерживаются внутри клеток. Концентрация ионов K^+ в клетках тканей животных около $0,15 \text{ моль/дм}^3$, а концентрация ионов Na^+ – около $0,01 \text{ моль/дм}^3$. А в лимфе и крови соотношение их концентраций обратное: ионы K^+ – $0,003 \text{ моль/дм}^3$, ионы Na^+ – $0,15 \text{ моль/дм}^3$. Различие отношений ионов K^+ и Na^+ внутри и вне клетки порождает электрический потенциал на ее мембране, который управляет функциями клетки.

Транспорт глюкозы внутри клеток происходит совместно с ионами Na^+ . Так же осуществляется транспорт аминокислот. Выполнив транспортную функцию, ионы Na^+ возвращаются в жидкость вне клеток. Ионы K^+ обеспечивают метаболизм (обмен веществ) глюкозы внутри клеток, синтез белков и активирование некоторых ферментов. Указанные процессы снабжаются энергией за счет превращения аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) в аденозиндифосфорную кислоту (АДФ). Энергия заключена в двух пиррофосфорных (ангидридных) связях. При их гидролизе выделяется энергия, составляющая соответственно 29,4 и 36,1 кДж/моль. Энергия расходуется на биосинтез, мышечное сокращение, нервный импульс.

Калий – один из наиболее распространенных элементов земной коры (2,5 % по массе), но его основная часть не доступна для растений. Многие минералы, включая алюмосиликаты, прочно удерживают ионы K^+ в своей кристаллической решетке. Иначе говоря, калий находится в них в необменном состоянии.

В глинистых минералах ионы K^+ сохраняют относительную подвижность и участвуют в процессе питания растений. Основным калийным удобрением остается KCl . Но предпочтением следовало бы отдавать K_2SO_4 . За счет образования $CaSO_4$ (обмен с $CaCO_3$) значительная часть ионов SO_4^{2-} выводится из почвенного раствора, что предохраняет почву от засоления.

Микроэлементы (следовые количества элементов) выполняют весьма разные функции в биологических процессах. Некоторые из них являются обязательными элементами питания, а другие – безусловно относятся к токсичным веществам.

В зависимости от роли микроэлементов в биологических процессах принято подразделять их на две группы: а) типичные для цикла питания, или биогенные (Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Mo, B); б) потенциально опасные (Be, Hg, Pb, Cd, Tl, Cr, V, As). Среди них особое место занимают ионы H^+ , влияние которых на биохимические процессы проявляется через pH растворов. Еще раз следует подчеркнуть условный характер такого деления. Физиологическая, экологическая и токсикологическая роль элементов существенно зависит от их состояния в водной среде и концентрации определенных форм. Например, Cr (III) относят к полезным (при низких концентрациях), а Cr (VI) – к токсичным веществам.

Особо следует обратить внимание на то, что вызванный присутствием элементов биологический эффект зависит от их концентраций. Полученные при этом зависимости имеют разный характер для приведенных выше групп элементов. Так, Cu и Pb относятся к разным группам, что предопределяет разный характер проявляемого ими

эффекта. При очень низких концентрациях медь (II) становится элементом, контролирующим процесс биосинтеза. При увеличении концентрации ионов меди (II) продуктивность биосинтеза возрастает, проходит через максимум, а затем снижается. Таким образом, концентрация ионов меди (II) преодолевает предел, выше которого начинает проявляться токсичность меди, подавляющая процесс биосинтеза (рис.6.2).

Свинец, в отличие от меди, проявляет токсичность во всем интервале возможных его концентраций, и при увеличении его концентраций токсичность только возрастает.

Обсуждая эти зависимости, трудно указывать конкретные концентрации элементов, т.к. величина эффекта зависит от вида и состояния элементов в жидкой среде (простые или комплексные ионы, какие типы лигандов координированы ионами) и конкретного вида растений. Но вид элемента представляется наиболее существенным фактором, и вполне обосновано допускается разное содержание Cu и Pb в водных объектах, а именно $1,0$ и $0,03 \text{ мг/дм}^3$ соответственно. Однако токсичное действие меди на микроорганизмы замечено при ее содержании $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

Другие элементы, в зависимости от их принадлежности к одной из обсуждаемых групп, могут, подобно меди или свинцу, изменять биологический эффект с повышением их концентраций в окружающей среде.

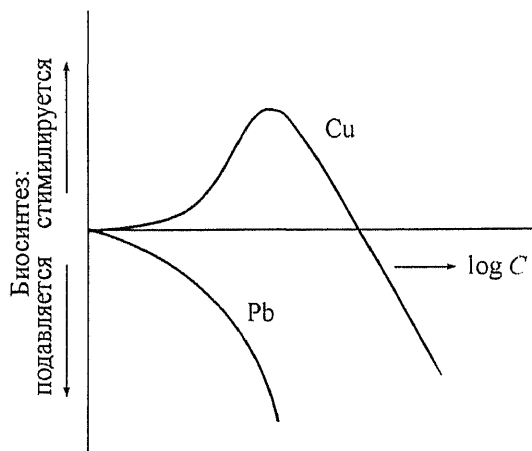


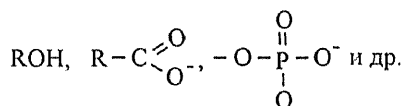
Рис. 6.2. Зависимость биологического эффекта Cu и Pb от их концентраций

Для объяснения различного влияния микроэлементов на биологические процессы исходят как из общих положений, так и из особенных свойств каждого элемента. Одно из общих положений основывается на представлении о взаимодействии кислот и оснований Льюиса. Ионы металлов являются кислотами Льюиса (акцепторы пар электронов), а соединения внутри клеток — основаниями Льюиса (доноры пар электронов) (см. раздел 1.4). Внутриклеточные основания содержат функциональные группы с донорными атомами S, N и O. Внешний раствор также содержит основания Льюиса — H_2O , OH^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} .

Ионы разных металлов отдают предпочтение разным донорным атомам. Ряд токсичных элементов (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , Tl^{3+} , Cu^+ , Ag^+) имеет сродство к группам $-\text{CH}-\text{SH}$, характерным для аминокислоты цистеина, и к группам



или $-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$, свойственным аминокислотам – гистидину и лизину соответственно. Ионы Na^+ , K^+ и Ca^{2+} , которые можно отнести к макроэлементам питания, предпочитают связи с атомами O, например, следующих групп:



Микроэлементы, участвующие в цикле питания, занимают промежуточное положение между группами элементов, предпочитающих те или иные донорные атомы, и проявляют меньшую специфичность в ходе взаимодействий в биологических системах. Ионы H_3O^+ также могут взаимодействовать с разными функциональными группами. Они обладают высоким сродством ко многим функциональным группам, что объясняет хорошо выраженную чувствительность биологических процессов к pH среды.

Способность элементов влиять на биологические процессы обычно связывают с активностью их простых ионов, но в клетки тканей они поступают преимущественно в форме комплексов с лигандами, которые могут выделять и сами клетки. Поступая внутрь клеток, элементы могут использоваться в биохимических процессах или просто накапливаться до определенного предела, выше которого проявляется их токсичность. Они могут вытеснять элементы питания из состава ферментов, поскольку эти элементы не обладают специфическим сродством к функциональным группам ферментов.

Конкретные полезные функции микроэлементов в биологических системах определяются их индивидуальными свойствами и нередко связаны со способностью элементов легко изменять свою степень окисления.

Ионы Mg^{2+} стабилизируют структуру макромолекул ДНК и РНК. В структуре хлорофилла ионы Mg^{2+} образуют координационные связи с четырьмя атомами N и одним атомом O, но сохраняют при этом подвижность и легко вытесняются ионами H^+ .

Элементы, способные существовать в разных состояниях окисления, – $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, катализируют окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием ферментов, обеспечивают процессы кислородного обмена. Благодаря этому же свойству Fe является важным компонентом систем, осуществляющих процесс фотосинтеза. Кобальт входит в состав витамина B_{12} .

Марганец играет роль акцептора электронов при окислении воды до O_2 в процессе фотосинтеза, что обусловлено способностью этого элемента изменять степень окисления.

Цинк входит в состав ферментов и участвует в процессах воспроизводства нуклеиновых кислот, а также в процессах гидролиза фосфорных эфиров и гидратации – дегидратации CO_2 .

Медь способствует передаче электронов и катализирует окислительно-восстановительные реакции с участием ряда органических молекул.

Молибден (совместно с Fe) обеспечивает прохождение процесса фиксации азота (N_2).

Неблагоприятное влияние металлов на развитие растений зависит от возможности их накопления в почвах. Четко выраженную тенденцию к накоплению в почве проявляет свинец. В зависимости от состава почвы, в ней могут осаждаться малорастворимые соединения свинца – $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, PbCO_3 , PbSO_4 и PbS . Но в настоящее время устраняется один из основных источников поступления свинца в почву – автотранспорт. Повсеместно начинают использовать высокооктано-

вый бензин, не содержащий тетраэтилсвинец. Сохраняется возможность загрязнения почвы свинцом вблизи заводов по производству свинца или переработке изделий, содержащих свинец (отработанные свинцовые аккумуляторы и др.).

Кадмий может попадать в почву вблизи, например, приборных и машиностроительных заводов. Его подвижность в почве ограничена по причине образования малорастворимых соединений $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdCO_3 . Таким путем кадмий может накапливаться в почве.

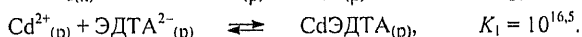
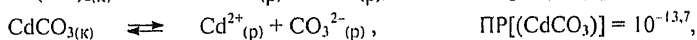
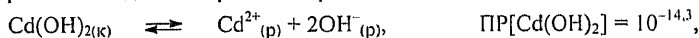
Медь сохраняет в почве достаточно высокую подвижность, ее может частично вымывать из почвы вода. Подвижность меди в почве существенно возрастает при pH менее 5. Ионы меди взаимодействуют с гумусом, что способствует накоплению меди в гумусовых компонентах почвы особенно при $\text{pH} > 5$. Как отмечалось выше, накопление меди в окружающей среде приводит к проявлению ее токсичных свойств.

Цинк поступает в почву в значительно больших количествах, чем другие микроэлементы, что объясняется его широким применением в технике и в быту (оцинкованное железо и др.). Но организм человека достаточно устойчив по отношению к цинку, и накопление его в почве и поступление в продукты питания пока не представляет серьезной опасности. Однако следует иметь в виду, что цинк хорошо аккумулируется в почве, особенно при pH более 5...6.

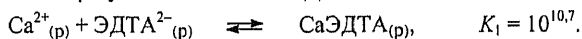
Пример 6.9. Загрязнение почвы может происходить за счет разных веществ, в том числе таких, которые способны образовывать комплексы с ионами металлов, выступая при этом в качестве лигандов. Особой прочностью отличаются комплексы этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), которые характерны для многих металлов. Сама кислота мало растворима, и в качестве реагента используют динатриевую соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$). Попадание $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в почвенный раствор приводит к выщелачиванию ионов металлов из твердых фаз и повышению подвижности металлов в почве.

Пусть в почве содержатся осадки $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и CdCO_3 . Проанализируем их растворимость в почвенном растворе, содержащем $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и ионы Ca^{2+} .

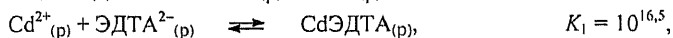
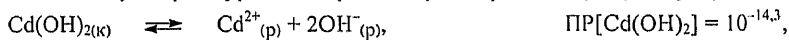
Решение. Составим уравнения реакций и выпишем из справочной литературы значения констант равновесия для этих реакций при 25 °С.



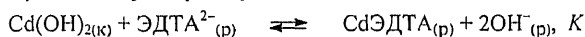
В почвенном растворе обычно присутствуют ионы Ca^{2+} в высоких концентрациях. При $\text{pH} > 6$ они также образуют комплексы с ЭДТА^{2-} .



Составим суммарное уравнение реакции растворения $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в присутствии ЭДТА^{2-} .



Уравнение суммарной реакции:



Отсюда

$$K = \text{PR}[\text{Cd}(\text{OH})_2] \cdot K_1 = 10^{-14,3} \cdot 10^{16,5} = 10^{2,2}.$$

Аналогичный расчет для CdCO_3 приводит к следующему результату:

$$K = \text{PR}[\text{CdCO}_3] \cdot K_1 = 10^{-13,7} \cdot 10^{16,5} = 10^{2,8}.$$

В обоих случаях константы равновесия суммарных реакций имеют положительные значения, что свидетельствует о возможности растворения осадков за счет комплексообразования. Сопоставляя значения K , приходим к выводу, что CdCO_3 растворяется в большей мере, чем $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Вычислим отношение констант образования комплексов Cd^{2+} и Ca^{2+} .

$$\frac{K_1(\text{Cd})}{K_1(\text{Ca})} = \frac{10^{16,5}}{10^{10,7}} = 10^{5,8}.$$

Величина отношения свидетельствует о том, что конкуренция Ca^{2+} и Cd^{2+} при комплексообразовании может приводить к преимущественному переходу ионов Cd^{2+} из осадка в раствор по крайней мере при молярном отношении $\text{Ca}^{2+} : \text{Cd}^{2+}$ более 10^6 (приближенная оценка). Такое их молярное отношение в почве вполне реально.

Комментарий. При выполнении расчета не учитывалась зависимость устойчивости комплексов от pH растворов. При $\text{pH} < 6$ комплексы ионов Ca^{2+} с ЭДТА²⁻ становятся неустойчивыми. Устойчивость комплексов Cd^{2+} с ЭДТА²⁻ также зависит от pH растворов. Поэтому результаты расчетов более корректны при $\text{pH} > 6$.

Радионуклиды в почве – это новая проблема, порожденная авариями на атомных электростанциях и предприятиях по переработке отработанного ядерного топлива и по производству плутония. Распространение радионуклидов иногда увеличивается за счет того, что при дезактивации одежды и оборудования в воду добавляют оксалаты, цитраты, динатриевую соль ЭДТА и другие реагенты, образующие с катионами комплексные соединения. Комплексообразование усиливает подвижность радионуклидов в окружающей среде.

Опасность поступления радионуклидов в почву состоит прежде всего в том, что они включаются в пищевые циклы. Радионуклид ¹³⁷Cs следует в химических процессах за калием, а радионуклид ⁹⁰Sr – за кальцием. На фоне повышенного содержания калия и кальция в почве процесс перехода радионуклидов в состав микроорганизмов и растений растягивается во времени и распространяется на много биоциклов. Поэтому важно оценить способность радионуклидов мигрировать в почве.

Радионуклид ¹³⁷Cs вступает в ионный обмен с минералами монтмориллонитовой группы, а также с некоторыми слюдами и удерживается в их кристаллической решетке достаточно прочно. Поэтому от 50 до 90 % цезия (в зависимости от состава почвы) переходит в фиксированное состояние. Однако от 5 до 30 % радионуклида присутствует в почве в обменном состоянии, а от 2 до 25 % – в кислотно-растворимом. Доля поглощенного почвой цезия возрастает с увеличением содержания гумуса в почве. Подвижная часть радионуклида мигрирует преимущественно в направлении фильтрации поверхностных дождевых вод. Радионуклид частично попадает в подземные воды, реки и водоемы. В водоемах цезий накапливается постепенно в донных отложениях.

Радионуклид ⁹⁰Sr также участвует в ионном обмене как с минеральными, так и с органическими компонентами почв, но доля фиксированного стронция оказывается ниже, чем цезия. Часть радионуклида стронция закрепляется в малорастворимых соединениях кальция. В кислых почвах подвижность стронция выше. Подвижность радионуклида стронция понижается при известковании почвы, при этом соответственно уменьшается его поступление в растения. Большая часть стронция накапливается в корнях растений, меньшая – в листьях, еще меньшая – в зернах. Исходя из этой простой зависимости, оценивают возможное загрязнение радионуклидом стронция разных видов сельскохозяйственной продукции.

Попадая в организм человека и животных, стронций накапливается, главным образом, в костях и молоке, а радиоцезий – в мышечных тканях. Биологический период полувыведения радионуклидов цезия и стронция из организма человека составляет

70 дней и 11 лет соответственно (см. раздел 5.5). Чтобы ослабить процесс поступления радионуклидов в организм животных, в пищу им добавляют препараты, содержащие соединения стабильных изотопов цезия и стронция (метод изотопного разбавления). Возможно также введение в желудочно-кишечный тракт специальных препаратов – антидотов, которые способствуют переходу радионуклидов в малорастворимое состояние (адсорбция или осаждение).

6.5. Циклы веществ в окружающей среде

Одно из направлений науки об окружающей среде посвящено исследованию отдельно атмосферы, гидросферы, литосферы или биосферы. Действительно, важно знать поведение веществ в пределах каждой природной сферы, включая их участие в физических, химических и биологических процессах, поступление веществ из соседних сфер и их выходы за пределы данной сферы, влияние антропогенных факторов на процессы в сфере. Но как оказывается, обмен веществами между природными сферами нередко является определяющим фактором. Например, если бы на поверхность суши не поступала вода, которая испаряется с поверхности океана и переносится с облаками в континентальные регионы Земли, то биологические процессы на суше были бы невозможны. Вполне вероятны и такие случаи, при которых вещество синтезируется в одной природной сфере, а его роль в окружающей среде проявляется в другой. Так, фреоны синтезируют из продуктов литосферы на поверхности Земли, а их влияние на природу проявляется в результате разрушения озонового слоя в стратосфере. Углубляя анализ взаимосвязей между природными сферами, неизбежно приходим к выводу, что Землю нужно представлять как единую систему.

Методика исследования Земли как единой системы предусматривает изучение циклов веществ. Можно выделить чисто геохимические циклы веществ (без участия живых организмов). Но биологические процессы играют важную роль во всех сферах, включая атмосферу, гидросферу и литосферу. Поэтому более важными для познания окружающей среды представляются биогеохимические циклы. Они учитывают поглощение солнечной энергии микроорганизмами и растениями, фотосинтез органической материи и ее минерализацию и циркуляцию элементов, представляющих прежде всего питательные вещества для живых организмов. Принято отдельно изучать циклы С, N, P, S, O и некоторых других элементов. Ознакомимся с принципами составления биогеохимических циклов на примере циклов углерода и азота.

Цикл углерода. На рис. 6.3 приведена схема кругооборота углерода в окружающей среде. На ней отражены основные химические и биохимические процессы, протекающие с участием соединений углерода в отдельных природных сферах, а также показаны процессы обмена веществом на границах сфер. Некоторые процессы идут в одном направлении, а другие находятся в состоянии равновесия.

Основная часть углерода сосредоточена в недрах Земли и составляет около $2 \cdot 10^{16}$ т. Углерод представлен каменным углем, нефтью, природным газом и различными карбонатными минералами, причем доля углерода в форме карбонатов достигает почти 85% от его общего содержания. По сравнению с литосферой, общее содержание углерода в биомассе и в атмосфере оказывается совсем небольшим – $2,2 \cdot 10^{12}$ и $7,5 \cdot 10^{11}$ т соответственно. Примерно $1 \cdot 10^{11}$ т углерода (в форме CO_2) расходуется ежегодно на процесс фотосинтеза и выводится из атмосферы, что составляет около

15 % от общего содержания в ней диоксида углерода. Лишь 10^9 т углерода осажда-ется из гидросферы (в основном в океанах) в форме карбонатов. Потери CO_2 компен-сируются преимущественно за счет процессов разложения отмирающего органиче-ского вещества. За счет сжигания всех видов топлива и пожаров лесов в атмосферу выделяется ежегодно дополнительно до $0,062 \cdot 10^{11}$ т углерода (в форме CO_2), или около 0,8 % от количества углерода, содержащегося в атмосфере. Именно с этой ве-личины и ее изменением связывают развитие «тепличного» эффекта. Однако про-стые расчеты при этом некорректны, т.к. по мере увеличения выбросов CO_2 в атмо-сферу усиливается действие компенсирующих факторов (переход CO_2 в другие при-родные сферы).

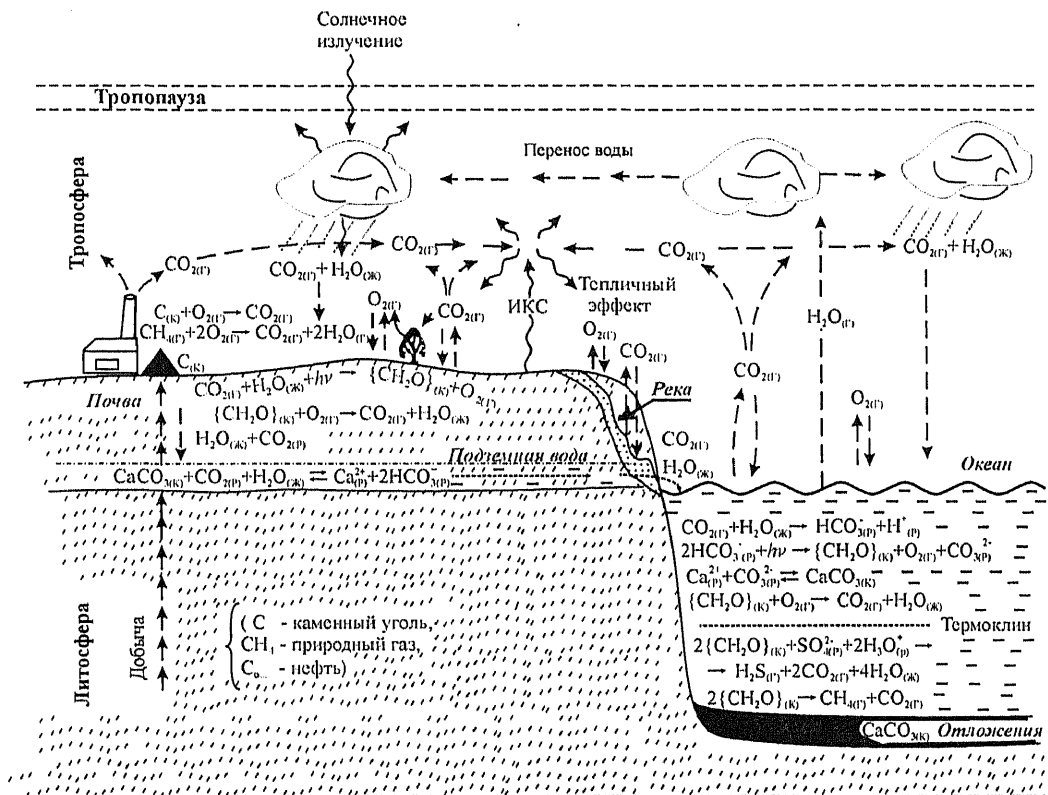


Рис.6.3. Схема кругооборота углерода в окружающей среде

Содержание углерода в атмосфере в форме CH_4 представляется относительно небольшим, оно составляет около $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ по объему.

Все процессы как внутри природных сфер, так и между ними протекают с определенными скоростями, на которые не влияет человеческая деятельность. Однако общее количество углерода в атмосфере и биосфере не столь велико, чтобы на него не влияли антропогенные факторы. Наиболее чувствительными к антропогенным загрязнениям оказываются те слои гидросферы и литосферы, в которых осуществляется процесс фотосинтеза. К тому же следует иметь в виду, что каждый живой организм способен существовать только в свойственных ему условиях.

Пример 6.10. Метан CH_4 поступает из гидросферы и литосферы в атмосферу, его общий перенос оценивается величиной $5 \cdot 10^8 \text{ т/год}$. Определим среднюю продолжительность пребывания метана в атмосфере.

Решение. Зная интенсивность поступления вещества (газа) в атмосферу, можно вычислить среднюю продолжительность его пребывания в этой природной сфере при следующих условиях: 1) предполагается, что в общей системе установилось состояние стационарного режима, при котором скорости обмена веществом между природными сферами таковы, что его концентрации в каждой из них не изменяются; 2) продолжительность пребывания вещества в природной сфере достаточна для его равномерного распределения в ее объеме.

Допустим, что для CH_4 эти условия выполняются, и тогда не имеет значения, по какой величине – поступления или оттока CH_4 – определяется продолжительность пребывания его в атмосфере. Среднюю продолжительность пребывания CH_4 в атмосфере $t_{\text{ср}}(\text{CH}_4)$ можно вычислить, используя зависимость

$$t_{\text{ср}}(\text{CH}_4) = \frac{M_{\text{CH}_4}}{I_{\text{CH}_4}}, \quad (6.54)$$

где M_{CH_4} – общая масса CH_4 в атмосфере, t ; I_{CH_4} – входной (или выходной) поток CH_4 в атмосферу, т/год . Для вычисления величины $t_{\text{ср}}(\text{CH}_4)$ необходимы значения M_{CH_4} и I_{CH_4} . Вычислим их.

Определим общую массу атмосферы (см. пример 6.1):

$$1,0 \cdot 10^3 \text{ г/см} \cdot 25,1 \cdot 10^{14} \text{ м}^2 \cdot \frac{10 \cdot 4 \text{ см}^2}{1 \text{ м}^2} = 5,1 \cdot 10^{21} \text{ г}.$$

Содержание CH_4 в атмосфере составляет $1,7 \cdot 10^{-4} \%$ по объему (см. раздел 16.5). Объемные проценты соответствуют молярным отношениям газов. С учетом этого замечания вычислим общую массу CH_4 в атмосфере.

$$M_{\text{CH}_4} = 5,1 \cdot 10^{21} \text{ г} \cdot 16 \text{ г/моль} / 29 \text{ г/моль} \cdot 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot 1/100 = 4,8 \cdot 10^{15} \text{ г} = 4,8 \cdot 10^9 \text{ т}.$$

Вычислим величину $t_{\text{ср}}(\text{CH}_4)$.

$$t_{\text{ср}}(\text{CH}_4) = \frac{4,8 \cdot 10^9 \text{ т}}{5 \cdot 10^8 \text{ т/год}} = 9,6 \text{ года}.$$

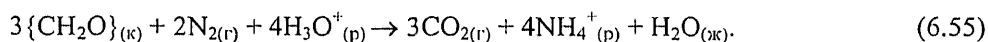
Ответ: средняя продолжительность пребывания CH_4 в атмосфере по результатам проведенных расчетов – около 10 лет.

Цикл азота. Этот цикл – один из наиболее важных в обеспечении жизни на Земле. Азот – обязательный компонент белков и ряда других соединений, участвующих в биохимических процессах.

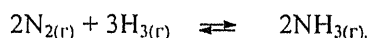
Основная часть азота в виде N_2 находится в составе атмосферы (75,6 % по массе). Общая масса азота в атмосфере около $3 \cdot 10^{15} \text{ т}$. Биомасса включает в себя до $5,6 \cdot 10^{11} \text{ т}$ азота. Во всех сферах Земли массы азота относительно невелики, но их нельзя игнорировать.

Поведение азота в природе в значительной мере определяется прочностью тройной связи в его молекулах $\text{N} \equiv \text{N}$. Поэтому немногие микроорганизмы способны фиксировать (усваивать) азот из атмосферы. И лишь отдельные виды бактерий (содержат Mo , Fe), связанные преимущественно с бобовыми растениями, и некоторые виды водорослей (определенные сине-зеленые водоросли) также способны ассимилировать

молекулярный азот. Естественным образом фиксируется около $1,8 \cdot 10^8$ т азота в год. Несмотря на относительно небольшие масштабы, естественные процессы фиксации азота обеспечили накопление азота в биомассе и создали кругооборот азота в природной среде. После отмирания микроорганизмов и растений азот высвобождается в виде NH_3 , NH_4^+ . В целом процессы фиксации N_2 и выделения NH_4^+ при биоразложении отмирающих органических остатков можно выразить суммарным уравнением:



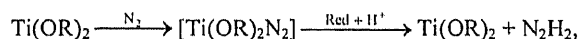
Однако при интенсивном ведении сельского хозяйства природный цикл не обеспечивает растения азотом в нужных количествах. Недостаток азота компенсируют, внося удобрения. Значительных масштабов достигло промышленное производство аммиака, в основе которого лежит хорошо известная реакция



Мировое производство аммиака – около 110 млн т/год (1992). В последующий период производство аммиака безусловно возросло. Масштабы процессов фиксации азота биологическими и промышленными методами в настоящее время являются величинами одного порядка.

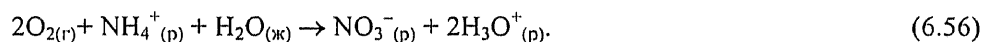
Производство NH_3 из N_2 и H_2 относится к энергоемким процессам, и проводятся исследования, цель которых – найти пути фиксации N_2 из атмосферы при нормальных температуре и давлении. Так, предложено поглощать азот с помощью комплексных соединений, при образовании которых молекула N_2 может выступать в качестве лиганда. Затем с помощью окислительно-восстановительных реакций азот преобразуют в NH_3 или N_2H_4 . Комплексное соединение при этом выступает в качестве катализатора.

Пример упрощенной схемы превращений:



где R – алкоксидный радикал; Red – восстановитель.

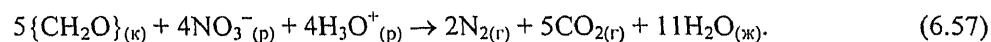
Для питания растений азот необходим в форме ионов NO_3^- , которые получают в результате процесса нитрификации:



Реакция нитрификации протекает в аэробных условиях, т.е. в присутствии достаточного количества кислорода.

Существуют две группы бактерий, которые осуществляют процесс нитрификации в две стадии: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^-$ и $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$. Для таких превращений необходимы аэробные условия.

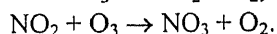
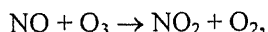
При разложении органических остатков в анаэробных условиях азот (V) выступает в качестве окислителя и протекает процесс денитрификации, включающий в себя превращения $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2$. Степень превращения зависит от видов денитрифицирующих бактерий и условий. В нейтральной среде возможно образование N_2 :



Процесс денитрификации приводит к образованию газообразных веществ N_2O , NO и N_2 , которые выделяются в атмосферу. Оксид NO_2 легко образуется из NO при его окислении кислородом воздуха.

Дополнительными источниками поступления NO в атмосферу являются автотранспорт ($\approx 65\%$) и тепловые электростанции ($\approx 20\%$). Образование NO происходит из N_2 и O_2 при повышенных температурах (см. уравнение (6.5)). Ежегодно в атмосферу сбрасывается около 10^8 т оксидов азота из антропогенных источников. Наличие NO_x ($NO + NO_2$) в тропосфере способствует образованию смога и кислотных дождей (см. раздел 6.2).

В стратосфере оксиды азота участвуют в процессе разрушения озона:



Под действием фотонов излучений может происходить разложение или возбуждение молекулы NO и NO_2 , что приводит к их участию в ряде фотохимических реакций.

Список рекомендуемой литературы

1. Петров К.М. Общая экология. Спб.: Химия, 1998. 352 с.
2. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. шк. 1988. 287 с.
3. Экологическая химия. Основы и концепции: Пер.с нем./Под ред.Ф.Корте. М.: Мир, 1996. 396 с.
4. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. М.: Мир, 1997. 232 с.
5. Бретшнайдер Б., Курфюрст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений: Пер. с англ./Л.: Химия, 1989. 288 с.
6. Химические проблемы экологии//Рос. хим. ж. (Ж. Российск. химич. об-ва Д.И.Менделеева), 1993. Т.37. № 4.
7. Экологический энциклопедический словарь. М.: Издательский дом «Неосфера», 1999. 930 с.

Вопросы к главе 6

- 6.1. Дайте определение науки «Экология». Что является предметом исследования науки об окружающей среде? Если в природе происходит какой-либо геохимический процесс (без участия живых организмов), то является ли он предметом исследования непосредственно экологии? Почему нередко химические и биологические процессы, протекающие в окружающей среде, изучают совместно? Допустим, что одна и та же химическая реакция проведена в чисто химической системе и в биохимической системе (с участием микроорганизмов). Будет ли наблюдаться различие термодинамических и кинетических характеристик реакции, проведенной в двух разных системах?
- 6.2. В окружающей среде идут естественные процессы изменения состава природных сфер. А массы веществ в природных сферах весьма велики, что позволяет делать вывод о высокой буферности (устойчивости) биосистемы, функционирующей на Земле. Почему же вызывают большое беспокойство выбросы в окружающую среду веществ из антропогенных источников, если их поступление в природные сферы пока ниже тех уровней, которые поддерживаются за счет естественных источников? При постановке вопроса не затрагиваются синтетические вещества, которые не вырабатываются в естественных условиях.

- 6.3. Дайте описание структуры атмосферы? Какую роль по отношению к поверхности земного шара играет тропосфера и стратосфера? Почему тропопауза является барьером на пути движения паров воды от поверхности Земли в верхние слои атмосферы? Справедливо ли утверждение, что количество воды, переносимое в тропосфере в течение года, больше, чем общее количество воды в атмосфере? Какую роль на Земле играют процессы испарения и конденсации воды, а также переноса ее между разными территориями земного шара и разными природными сферами?
- 6.4. Значительное количество атмосферного кислорода расходуется на реакции окисления (горение углеродного топлива и др.). Насколько существенны эти потери кислорода для окружающей среды? За счет каких процессов поддерживается баланс кислорода в атмосфере?
- 6.5. Какие вещества, присутствующие в тропосфере, вызывают «тепличный» эффект? Существует ли «тепличный» эффект в естественных условиях? В чем заключается природа этого эффекта? Почему особую тревогу вызывают выбросы CO_2 в атмосферу? Каковы негативные последствия «тепличного» эффекта на Земле и какие действия необходимо предпринять для ослабления этих последствий?
- 6.6. Какова роль тропосферного озона? Какие виды человеческой деятельности способствуют повышению содержания озона в тропосфере?
- 6.7. Какие вещества и каким образом способствуют образованию кислотных дождей? Сопоставьте кислотные оксиды разных элементов по их способности понижать рН воды. Каким образом степень подкисления воды связана с парциальным давлением кислотного оксида в атмосфере и константой кислотной ионизации образующейся кислоты? Какой ущерб могут наносить кислотные дожди и какие существуют пути, чтобы понизить вероятность их образования? Для понижения содержания CO и продуктов неполного сгорания топлива в выхлопных газах автомобилей предлагается повышать температуру горения топлива в их двигателях. Почему реализация этого предложения может привести к увеличению содержания NO в выхлопных газах?
- 6.8. Что представляет собой атмосферный химический смог и каков механизм его образования? Какие вещества способствуют образованию смога и какие компоненты смога представляют особую опасность для здоровья людей?
- 6.9. Могут ли вещества, выбрасываемые в атмосферу в одном регионе, представлять опасность для других регионов? По каким показателям делается заключение о возможности переноса веществ в атмосфере на большие расстояния? Почему опасность некоторых веществ оценивается в глобальных масштабах?
- 6.10. Каким образом озоновый слой предохраняет поверхность земного шара от губительного ультрафиолетового излучения солнца? Если при этом озон разрушается, то каким образом поддерживается баланс O_3 в стратосфере? Каковы причины образования «озоновых дыр» в стратосфере? Как можно объяснить сочетание у фреонов следующих свойств: химической инертности и высокой активности в отношении разрушения озонового слоя? Каков механизм реакций разложения озона с участием фреонов? Каковы последствия разрушения озонового слоя и какие пути предложены для решения этой проблемы? Правильно ли утверждение, что небольшие дозы ультрафиолетового излучения полезны для здоровья людей?
- 6.11. Каков состав гидросферы? Входят ли в состав гидросферы пары воды, содержащиеся в атмосфере, и вода, включенная в состав биосферы? Охарактеризуйте

относительное содержание воды в разных частях гидросферы? Какова роль гидрологического цикла в поддержании энергетического и материального баланса на Земле?

- 6.12. Что представляют собой биологические процессы в гидросфере (на примере океана)? Как поддерживается в естественных условиях баланс по CO_2 ? Какие основные химические реакции лежат в основе фотосинтеза и деструкции отмирающих органических остатков? Какое различие существует между химическими процессами, протекающими в аэробных и анаэробных условиях? Какую информацию можно получить на основе термодинамического анализа биохимических процессов? Охарактеризуйте основные типы загрязнений морской воды. Мировой океан имеет огромный объем – около $1,4 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Почему относительно небольшие по объему стоки, содержащие токсичные вещества, наносят большой ущерб биологическим процессам, протекающим в океане, и создают реальную угрозу здоровью людей?
- 6.13. Какие химические элементы, кроме С, необходимы для процесса фотосинтеза? Каким образом поддерживается баланс биогенных элементов в естественных условиях? Различаются ли процессы деструкции органических остатков в океане и в озере? Каковы последствия загрязнения озерной воды веществами, содержащими N и P?
- 6.14. Как влияют на состав речной воды химические, биологические и климатические факторы? В каких состояниях могут находиться в воде различные химические элементы? Перечислите типы химических реакций, с помощью которых можно описать изменения состояния элементов в воде при разных условиях (рН воды, присутствие окислительно-восстановительных и комплексобразующих реагентов и др.). Какие опасности для окружающей среды создает сброс в реки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ)? Какие известны пути ослабления неблагоприятных последствий ПАВ? С какой целью и каким путем осуществляют обезвреживание и очистку питьевой воды?
- 6.15. Чем различаются состояния поверхностных и подземных вод? Как взаимодействуют подземные воды и минералы, с которыми они вступают в контакт? Какие факторы способствуют этому взаимодействию? Какие химические процессы в подземных водах обеспечивают перенос кальция из геосферы в океан?
- 6.16. Охарактеризуйте состав почв. Что представляют собой минеральные компоненты почвы и какова их роль в поведении биогенных элементов? Какова химическая природа гумуса? Какое влияние оказывает гумус на состояние катионов металлов и ионов H_3O^+ в почве? В каком состоянии присутствует углерод в почвенном растворе? В каких формах находится азот в почве? Какую роль играет в почве процесс нитрификации? Какие изменения претерпевает азот в процессе денитрификации и почему происходят потери азота из почвы? Какие химические процессы приводят к переходу фосфора в почве в малоподвижное состояние, а какие – к его поступлению в почвенный раствор? Каким образом поддерживается баланс фосфора в почве в естественных условиях и при интенсивном земледелии? Дайте оценку процессам биодеградации синтетических органических веществ в природных условиях. Какие особенности поведения калия проявляются в почве?
- 6.17. На какие группы подразделяются микроэлементы в зависимости от характера их влияния на биосинтез? Как изменение концентрации меди и свинца проявляется в характере и степени их влияния на процесс биосинтеза? Как можно обобщить эти зависимости на другие микроэлементы? Каковы общие законо-

мерности поведения микроэлементов в биологических системах (с учетом их химических свойств)? Какие особые свойства конкретных микроэлементов определяют их функции в биохимических системах? Как можно объяснить накопление некоторых токсичных микроэлементов в почве и их переход в растворимое состояние? Каковы особенности поведения радионуклидов в почве и существуют ли какие-либо пути ослабления их поступления в растительную и животную продукцию?

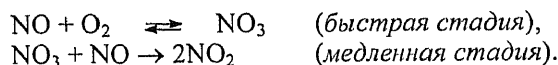
- 6.18. Что выражают глобальные биогенные циклы кругооборота веществ в окружающей среде? Покажите на примере цикла углерода, какие обратимые и необратимые переходы соединений углерода существуют между разными природными сферами. Проанализируйте цикл углерода в условиях, когда отсутствует влияние антропогенных факторов, и изменения в нем происходят под влиянием антропогенных нагрузок. Как усиление «тепличного» эффекта, вызванного накоплением CO_2 , CH_4 и некоторых других веществ в тропосфере, может проявляться в каждой природной сфере и в целом в биogeосистеме?
- 6.19. Охарактеризуйте массу и формы состояния азота в разных природных сферах и его кругооборот в природе? Как поддерживается баланс азота в биохимической системе в естественных условиях? Известно, что существует большой запас азота в атмосфере. Почему же в таком случае возникает недостаток азота в почве, несмотря на ее постоянный контакт с атмосферой? Как осуществляется процесс фиксации азота в природных условиях? Какие способы получения «связанного» азота освоены в промышленности? Докажите необходимость и укажите перспективы поиска альтернативных вариантов фиксации азота. Чем объясняется опасность для здоровья человека избыточного содержания NO_3^- и NO_2^- в продуктах питания растительного происхождения?

Задачи для самостоятельного решения к главе 6

- 6.20. Вычислите общую массу CO_2 в атмосфере, если его содержание в воздухе составляет 0,035 % по объему.
- 6.21. Известно, что масса земной атмосферы $5,1 \cdot 10^{15} \text{ т}$. Это значение представляется достаточно большим. Антропогенная нагрузка на атмосферу выражается значительно меньшими величинами. Так, в атмосферу ежегодно выбрасывается за счет антропогенных источников около $30 \cdot 10^7 \text{ т}$ соединений серы (в пересчете на элементарную серу). Объясните, почему такие, казалось бы, относительно небольшие количества выбрасываемого вещества наносят существенный ущерб окружающей среде. Дополнительная информация: общее содержание соединений серы в атмосфере составляет примерно $9 \cdot 10^6 \text{ т}$ (в пересчете на элементарную серу).
- 6.22. При сжигании всех видов топлива на Земле ежегодно образуется примерно $0,23 \cdot 10^{11} \text{ т}$ CO_2 . На окисление углерода расходуется атмосферный кислород. Вычислите количество кислорода, расходуемое на окисление углерода, и определите, какую долю оно составляет от общей массы кислорода в атмосфере. При выполнении расчета недостающие данные примите согласно примеру 6.1. Дайте оценку, насколько существенна для окружающей среды эта потеря кислорода.
- 6.23. Концентрация SO_2 в атмосфере в естественных условиях составляет примерно $8 \cdot 10^{-8} \%$ по объему. Вычислите pH воды, которая находится в равновесии с $\text{SO}_{2(\text{г})}$, содержащимся в атмосфере. При выполнении расчетов руководствуйтесь следующими условиями: а) концентрация SO_2 в атмосфере соответствует естественному уровню; б) концентрация SO_2 в атмосфере над некоторой терри-

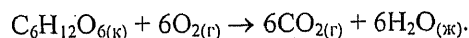
торией возросла в 100 раз за счет выбросов в атмосферу промышленных отходящих газов. Необходимые справочные данные: $K_r(\text{SO}_2, 25^\circ\text{C}) = 1,25 \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{атм})$, $K_{\text{к1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,3 \cdot 10^{-2}$.

6.24. Реакция $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$ протекает по следующему механизму:



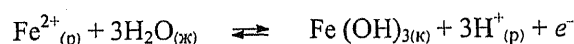
Выведите кинетическое уравнение реакции.

6.25. Разложение органических остатков в аэробных условиях можно выразить упрощенно уравнением реакции



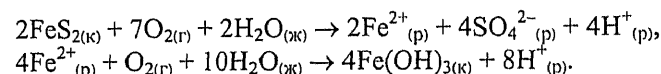
Вычислите ΔG° этой реакции. Сравните ее с величиной ΔG° для реакции фотосинтеза глюкозы (см. уравнение (6.25)). Примечание: небольшое расхождение расчетных данных возможно.

6.26. Возвратимся к решению примера 6.6. Из уравнения Нернста для полуреакции



следует, что с уменьшением концентрации ионов Fe^{2+} в воде восстановительный потенциал полуреакции будет возрастать. Это может произойти, если ионы Fe^{2+} связаны в комплекс. Вычислите концентрацию свободных ионов Fe^{2+} в воде, ниже которых окисление железа кислородом воздуха происходить не будет.

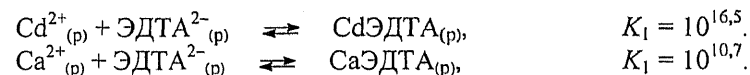
6.27. При окислении пирита кислородом в водной среде происходят две последовательные реакции:



Составьте уравнение суммарной реакции и вычислите для нее значения ΔG° и E° . Дополнительная информация: $\Delta G^\circ_f(\text{FeS}_2) = -160, 2 \text{ кДж/моль}$;
 $\Delta G^\circ_f(\text{Fe}(\text{OH})_3) = -699 \text{ кДж/моль}$.

6.28. Фосфор присутствует в почве обычно в форме малорастворимых соединений: $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оцените равновесные концентрации ионов PO_4^{3-} (без учета гидролиза) в почвенном растворе, если известны значения произведений растворимости при 25°C : $\text{ПР}(\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \cdot 10^{-26}$ и $\text{ПР}(\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \cdot 10^{-21}$. Сравните полученные значения концентраций фосфат-ионов в почвенном растворе с теми, которые могут быть достигнуты при растворении $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в окислительно-восстановительной системе (см. пример 6.8).

6.29. Возвратимся к решению примера 6.9. Еще раз обратим внимание на реакции



Вычислите равновесные концентрации ионов Cd^{2+} и Ca^{2+} в растворе, если исходная концентрация $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ составляла 250 мг/дм^3 . Молекулярная масса $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ равна 372 г/моль . Предполагается, что реакция комплексообразования протекает в закрытой системе.

Правила действий с приближенными числами

Точные и приближенные числа. При решении практических задач редко приходится иметь дело с *точными* числами. Конечно, число атомов в простейшей молекуле можно определить точно. И стехиометрические коэффициенты в уравнениях простых химических реакций выражаются точными числами. Такие числа можно считать абсолютно достоверными. Однако число подобных примеров весьма ограничено. Результаты же измерений всегда являются *приближенными* (хотя бы из-за ограниченной точности измерительных приборов). Приходится учитывать реальные возможности применяемого метода измерения. Например, масса вещества, взвешенного на техномических весах, может быть равна 1,00 г, а на аналитических весах – 1,0000 г. Таким образом, измеренные с помощью разных приборов физические величины выражаются неодинаковыми *приближенными числами*.

Приближенные числа включают *значащие* и *незначащие* цифры. Значащими называют все достоверно известные цифры и первую из недостоверных. В отсутствие статистических критериев недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре. Значащими могут быть отличные от нуля цифры 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. Так, если масса вещества выражается величиной 9,371 г, то все четыре цифры в этом числе являются значащими. Нули, расположенные в середине числа, являются значимыми. Но нули, расположенные перед значащими цифрами, – всегда незначащие и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. В отличие от них нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. А вот нули в конце числа могут быть значимы и незначимы.

Примеры: 10,01%, 0,074 г/л, 150,0 г, 5000 мл. В первом примере оба нуля значимы и всего в числе четыре значащие цифры. Во втором примере нули незначащие и в заданном числе – две значащие цифры. В третьем примере все нули значимы. В четвертом примере нули незначащие, если они поставлены взамен неизвестных цифр и приведенное число имеет одну значащую цифру. Нули после значащих цифр становятся значащими, если они обеспечены точностью измерения. Так, в числе 5000 мл может быть четыре значащие цифры, если объем измерен с точностью ± 1 мл. Таким образом, особую неопределенность по числу значащих цифр представляет число с нулями, такое как 5000 мл. Для снятия неопределенности такие числа принято записывать в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на 10^n . Так, объем раствора, равный 5000 $см^3$, в зависимости от числа значащих (гарантированных) цифр можно записать числами $5 \cdot 10^3$ $см^3$; $5,0 \cdot 10^3$ $см^3$; $5,00 \cdot 10^3$ $см^3$ и $5,000 \cdot 10^3$ $см^3$. Число значащих цифр в этих числах возрастает от одной до четырех. Так, первое из этих чисел гарантирует измерение объема с точностью ± 1000 $см^3$, а последнее – с точностью ± 1 $см^3$.

Действия с приближенными числами подчиняются определенным правилам:

1. Правила округления значащих цифр всегда связаны с введением некоторой погрешности от округления. При округлении числа поступают следующим образом: отбрасывают последнюю цифру, если она ≤ 4 , или увеличивают на одну единицу предпоследнюю цифру, если последняя цифра, которую отбрасывают, > 5 . При округлении последней цифры 5 поступают по-разному в зависимости от того, четная или нечетная предпоследняя цифра, и стремятся к тому, чтобы эта цифра осталась четной (после отбрасывания последней цифры 5) или стала четной за счет прибавления к ней единицы (также после отбрасывания последней цифры 5). **Примеры** округления: 2,753 \rightarrow 2,75, 2,756 \rightarrow 2,76, 2,755 \rightarrow 2,76, но 2,785 \rightarrow 2,78.

2. При сложении и вычитании приближенных чисел результат должен иметь столько значащих цифр после запятой, сколько содержится в приближенном числе с наименьшим числом цифр:

Пример:

$$\begin{array}{r} + 3,0765 \text{ г} \\ + 2,91 \text{ г} \\ \hline (5,9865) \\ 5,99 \text{ г} \end{array}$$

Следовательно, результат сложения равен 5,99 г. Обратите внимание на то, что масса веществ выражена в одинаковых единицах. Очевидно, нельзя проводить операции сложения и вычитания с числами 2,0 кг и 1500 г, не приводя их к одинаковым единицам.

Числа, содержащие степени, перед операциями сложения или вычитания преобразуют, приводя показатели степеней к наибольшему из них.

Пример. Необходимо сложить числа: $2,0 \cdot 10^{-3} + 1,01 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-5}$. Выполним с учетом сказанного операцию сложения: $0,20 \cdot 10^{-2} + 1,01 \cdot 10^{-2} + 0,004 \cdot 10^{-2} = 1,21 \cdot 10^{-2}$.

3. При умножении и делении результат содержит столько значащих цифр, сколько их включает приближенная величина с наименьшим числом значащих цифр.

$$\text{Пример: } M(\text{KOH}) = \frac{1,11 \text{ г/см}^3}{56,105 \text{ г/моль}} \cdot \frac{1000 \text{ см}^3}{1 \text{ дм}^3} = 19,8 \text{ моль/дм}^3.$$

Результат вычисления имеет такое же число значащих цифр, как и наименее точно измеренная величина $1,11 \text{ г/см}^3$. Цифры 1000 см^3 и 1 дм^3 , входящие в фактор пересчета, заданы (т.е. не измерены) и являются точными числами.

Более строгий подход к оценке значимости произведения или частного основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Его обсуждение проводится в специальной литературе.

4. При возведении в квадрат или куб результат включает столько значащих цифр, сколько их имеет возводимое в степень приближенное число. При извлечении квадратного или кубического корня в результат следует включить столько значащих цифр, сколько их имеет цифра под корнем.

$$\text{Примеры: } (25,44 \text{ см})^2 = 647,2 \text{ см}^2,$$

$$\sqrt[3]{59,3 \text{ см}^3} = 3,90.$$

Отметим, что приведенное правило является приближенным и его использование допустимо при возведении в небольшую степень и при извлечении квадратного или кубического корня.

5. При логарифмировании количество значащих цифр в мантиссе равно количеству цифр, которое содержал нестепенной член числа.

Примеры:

$$\log 0,1 = -1; \quad \log 0,1 \cdot 10^{-2} = -3; \quad \log 0,10 \cdot 10^{-5} = -5,0.$$

6. В промежуточных результатах вычислений принято оставлять на одну цифру больше, чем рекомендуют правила. В конечном результате эта цифра отбрасывается с учетом правил округления.

Приложение 2

Некоторые математические выражения, применяемые при расчетах в области химии

Действия с логарифмами. Вспомним, что логарифмом числа N по основанию a (ограничимся основаниями a , равными 10 или $e = 2,718\dots$) называется показатель степени x , в которую нужно возвести a , чтобы получить число N . Логарифмы берутся только от безразмерных величин (чисел). Если логарифм берется от физической величины, то единицы опускаются и для вычислений оставляется только число.

Примеры. $\log_{10} 100 = 2$. Действительно, $N = 100 = 10^2$, поэтому $x = 2$.

Обозначения десятичных и натуральных логарифмов примем в соответствии с международными правилами: $\log_{10} N = x$ или $\log N = x$, что равнозначно $10^x = N$; $\log_e N = z$ или $\ln N = z$, что равнозначно $e^z = N$.

Рассмотрим более подробно десятичные и натуральные логарифмы.

Логарифмы чисел, больших единицы, положительны, меньших единицы – отрицательны. Логарифм единицы при основании $a = 10$ или $a = e$ равен нулю. Логарифм числа, равного основанию, есть 1.

Примеры: $\log 10 = 1$; $\log 0,5 = -0,30103$; $\log 10^{-5} = -5$; $\log 1 = 0$;

$$\log 0,005 = \log 5 + \log 10^{-3} = 0,69897 - 3,00000 = -2,30103;$$

$$\ln e = 1; \quad \ln 2 = 0,69315;$$

$$\log e = 0,43429.$$

Часто используются зависимости:

$$\log x = 0,4343 \ln x \quad \text{и} \quad \ln x = 2,303 \log x.$$

Если известен $\log x = a$, то число x можно вычислить по правилу $x = 10^a$.

П р и м е р ы:

$$\log x = 7,860, \quad x = 10^{7,860} = 10^{0,860} \cdot 10^7 = 7,24 \cdot 10^7;$$

$$\log x = -4,750 = 0,250 - 5,000, \quad x = 10^{0,250} \cdot 10^{-5} = 1,78 \cdot 10^{-5}.$$

Логарифмическое уравнение эквивалентно показательному уравнению

$$\ln x = z, \quad x = e^z.$$

$$\text{П р и м е р: } x = e^{30,4}, \quad \log x = \frac{30,4}{2,303} = 13,2, \quad x = 1,6 \cdot 10^{13}.$$

Некоторые свойства логарифмов:

если $a, b > 0$, то

$$\log ab = \log a + \log b; \quad \log \frac{a}{b} = \log a - \log b;$$

$$\log a^n = n \log a; \quad \log a^{1/m} = \frac{1}{m} \log a.$$

Некоторые свойства показательных функций при $a > 0$ и $a \neq 1$:

$$a^x \cdot a^y = a^{(x+y)}; \quad \frac{a^x}{a^y} = a^{(x-y)}; \quad a^{-x} = \frac{1}{a^x};$$

$$a^{1/x} = \sqrt[x]{a}; \quad (ab)^x = a^x \cdot b^x.$$

Решение квадратных уравнений. Химические зависимости нередко выражаются в форме квадратных уравнений типа

$$ax^2 + bx + c = 0, \quad a \neq 0.$$

Решение уравнения

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

При $(b^2 - 4ac) > 0$ корни действительны, при $(b^2 - 4ac) = 0$ корни действительны и равны между собой, а при $(b^2 - 4ac) < 0$ корни комплексные.

Производные и дифференциалы. Физический смысл производной – скорость изменения (функции). Понятие производной удобно обсуждать на примере скорости химических реакций. Если известно, например, изменение концентрации продукта реакции Δc за промежутки времени Δt , то средняя скорость реакции за данный промежуток времени составит $\Delta c/\Delta t$. Однако величина средней скорости химической реакции не выражает ее истинную скорость в любой момент времени.

Последняя определяется пределом, к которому стремится отношение $\Delta c/\Delta t$ при $\Delta t \rightarrow 0$:

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Таким образом, скорость реакции или скорость изменения концентрации c вещества в момент времени t есть предел средней скорости для промежутка времени от t до $t + \Delta t$, когда $\Delta t \rightarrow 0$.

Величина $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}$ носит название производной функции по аргументу t . В общем случае производной функции $y = f(x)$ по аргументу x называется предел отношения приращения функции Δy к приращению аргумента Δx , когда $\Delta x \rightarrow 0$.

С геометрической точки зрения производная функции $c = f(t)$ в точке t (пусть t_1) характеризует наклон, который имеет касательная к кривой $c = f(t)$ в точке t_1 по отношению к оси абсцисс (ее положительному направлению ot).

Операция отыскания производной некоторой функции называется *дифференцированием* этой функции.

Дифференциалом функции называется приращение функции, в нашем случае dc , которое получила бы функция, если бы зависимость выражалась не кривой, а касательной к ней в начальной точке интервала от t до $t + dt$. Для независимого переменного $dt = \Delta t$, где Δt – приращение независимого переменного (аргумента). Дифференциал функции $c = f(t)$

$$dc = c' \cdot dt,$$

где c' – производная функции.

Отсюда следует, что *дифференциал функции* равен произведению производной функции на дифференциал аргумента. Иными словами: дифференциал функции равен тому приращению, которое получила бы эта функция, если бы на участке от x до $x + dx$ (в нашем случае от t до $t + dt$) она изменялась с постоянной скоростью, такой как в точке t .

Из соотношения

$$c' = \frac{dc}{dt}$$

следует, что производная функции представляет собой отношение дифференциала функции к дифференциалу независимого переменного (аргумента).

Применение дифференциального исчисления к изучению какого-либо процесса заключается в том, что последний разбивают на ряд коротких процессов, каждый из которых можно принять как протекающий равномерно, и при этом приращение функции заменяют ее дифференциалом.

Ниже приведен ряд важных производных и дифференциалов.

Производная:

Дифференциал:

Постоянная величина C .

$$dC/dx = 0.$$

$$dC = 0.$$

Функция $y = C \cdot u(x)$, где C – постоянная величина.

$$d(C \cdot u)/dx = C \cdot du/dx.$$

$$d(C \cdot u) = C \cdot du.$$

Алгебраическая сумма $u + v$,

где u и v – функции от x .

$$d(u + v)/dx = du/dx + dv/dx.$$

$$d(u + v) = du + dv.$$

Произведение $u \cdot v$, где u и

v – функции от x .

$$d(u \cdot v)/dx = u \cdot dv/dx + v \cdot du/dx.$$

$$d(uv) = u \cdot dv + v \cdot du.$$

Частное u/v , где u и v – функции от x .

$$d(u/v)dx = \frac{1}{v} \cdot \frac{du}{dx} - \frac{u}{v^2} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

$$d(u/v) = \frac{1}{v} du - \frac{u}{v^2} \cdot dv.$$

Логарифмы $\ln u$ и $\ln x$:

$$\frac{d(\ln u)}{dx} = \frac{1}{u} \cdot \frac{du}{dx},$$

$$d(\ln u) = \frac{du}{u},$$

$$\frac{d(\ln x)}{dx} = \frac{1}{x}.$$

$$d(\ln x) = \frac{dx}{x}.$$

Степенная функция $y = x^n$ и показательные

функции $y = e^x$, $y = a^x$ (при $a > 0$ и $a \neq 1$).

$$dx^n/dx = n \cdot x^{n-1},$$

$$d(x^n) = n \cdot x^{n-1} \cdot dx,$$

$$de^x/dx = e^x,$$

$$d(e^x) = e^x \cdot dx,$$

$$dC^x/dx = C^x \ln C \quad (\text{при } C > 0, C \neq 1).$$

$$d(C^x) = C^x \ln C \cdot dx \quad (\text{при } C > 0, C \neq 1).$$

Частные производные. Необходимость в них возникает в тех случаях, когда функция зависит более чем от одной переменной. Например $u = f(x, y)$.

Выражение полного дифференциала

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy$$

характеризует изменение функции du , когда x изменяется на dx и y изменяется на dy .

Частная производная $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y$ выражает скорость, с которой изменяется u с изменением x

при постоянной y , а $\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x$ – скорость, с которой изменяется u с изменением y при постоянной x .

Интегралы. Вычисление интеграла сводится к разысканию функции по данному выражению ее дифференциала. Если функция $f(x)$ есть производная от функции $F(x)$ или $f(x)dx$ есть дифференциал от функции $F(x)$, т.е. $f(x)dx = dF(x)$, то функция $F(x)$ называется первообразной для функции $f(x)$.

Неопределенным интегралом выражения $f(x)dx$ или функции $f(x)$ называется общий вид ее первообразной функции. Неопределенный интеграл выражения $f(x)dx$ обозначается

$$\int f(x)dx = F(x) + C,$$

где $f(x)dx$ называется подынтегральным выражением, функция $f(x)$ – подынтегральной функцией, переменная x – переменной интегрирования; C – произвольная постоянная интегрирования. Интегрирование заключается в отыскании неопределенного интеграла данной функции.

Из каждой формулы дифференцирования при ее обращении получается соответствующая формула интегрирования. Готовые решения представляются в форме таблиц интегралов. В химии используются некоторые простые интегралы:

$$\int dx = x + C,$$

$$\int x^n \cdot dx = \frac{x^{n+1}}{(n+1)} + C \text{ при } n+1 \neq 0,$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + C,$$

$$\int e^x \cdot dx = e^x + C,$$

$$\int a^x \cdot dx = \frac{a^x}{\ln a} + C \text{ (при } a > 0, a \neq 1),$$

где C – постоянная интегрирования.

Определенный интеграл от неотрицательной непрерывной на $[a, b]$ функции по конечному промежутку $[a, b]$ есть площадь, ограниченная графиком интегрируемой функции и расположенная между этим графиком и осью x и вертикальными прямыми, проведенными через точки $x = a$ и $x = b$, называемые пределами интегрирования. Определенный интеграл обозначается как

$$\int_a^b f(x)dx,$$

т.е. интеграл в пределах от a до b , где a – нижний предел, b – верхний предел. Примеры численного интегрирования обсуждаются в специальных руководствах. Некоторые наиболее часто встречающиеся в химических расчетах определенные интегралы (при $P > 0, V > 0, T > 0$) приведены ниже:

$$\int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1),$$

где P – постоянная;

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C \cdot dT}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln(T_2/T_1),$$

$$\int_0^T CT \cdot dT = C \int_0^T T \cdot dT = \frac{1}{2} C \cdot T^2,$$

где C – постоянная;

$$\int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT = -\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) = \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2},$$

$$\int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3),$$

где a , b и c – постоянные.

Ряды. При выполнении расчетов в области химии нередко применяют представления функций в виде рядов. Такой путь позволяет значительно упростить функцию. Чтобы представить функцию с необходимой точностью, в некоторых областях изменения переменной достаточно бывает взять только один или два члена ряда. Но это возможно лишь в определенных случаях.

Не имея возможности обсуждать виды и свойства рядов, отметим, что ряды представляют интерес для определенной области изменения переменных, называемой областью сходимости ряда. Практически важно, чтобы ряд сходился быстро и остаток ряда (его сумма за исключением небольшого числа первых членов) становился меньше допустимой погрешности. Будем исходить из того, что соответствующий анализ выполнен и приведенные в книге примеры использования сходящихся рядов при решении задач вполне корректны. Поэтому ограничимся лишь упоминанием использованных при расчетах рядов.

Примеры рядов:

$$(1 \pm x)^n = 1 \pm nx + \frac{n(n-1)x^2}{2!} \pm \frac{n(n-1)(n-2)x^3}{3!} \dots, \quad (x^2 < 1);$$

где факториалы $2! = 1 \cdot 2$; $3! = 1 \cdot 2 \cdot 3$.

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots, \quad (x^2 < \infty);$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 \dots, \quad (x^2 < 1).$$

Приложение 3

Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц

Приставка	Обозначение		Множитель	Приставка	Обозначение		Множитель
	русское	международное			русское	международное	
тера	T	T	10^{12}	санти	c	c	10^{-2}
гига	G	G	10^9	милли	m	m	10^{-3}
мега	M	M	10^6	микро	mk	μ	10^{-6}
кило	K	k	10^3	нано	n	n	10^{-9}
гекто	H	h	10^2	пико	p	p	10^{-12}
дека	Da	da	10	фемто	f	f	10^{-15}
деци	D	d	10^{-1}	атто	a	a	10^{-18}

Приложение 4

Физические константы

Константа	Обозначение	Значение
Атомная единица массы	1 а.е.м.	$1,6605402 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя электрона	m_e	$9,1003897 \cdot 10^{-31}$ кг $5,4857990 \cdot 10^{-4}$ а.е.м.
Масса покоя протона	m_p	$1,6726231 \cdot 10^{-27}$ кг 1,0072765 а.е.м.
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,6779286 \cdot 10^{-27}$ кг 1,008665 а.е.м.
Заряд электрона	e	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$ Кл
Число Авогадро	N_A	$6,0221367 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Планка	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Больцмана	k_B	$1,380658 \cdot 10^{-23}$ Дж·К ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	$9,6485309 \cdot 10^4$ Кл·моль ⁻¹
Универсальная молярная газовая постоянная	R	0,0820578 л·атм/(К·моль) 8,314510 кПа·дм ³ /(К·моль) 8,314510 Дж/(К·моль) 8314,4255 л·Па/(К·моль)
Молярный объем идеального газа	V_n	$22,414$ л·моль ⁻¹ (1 атм, 0°С)
Скорость света в вакууме	c	$2,9979246 \cdot 10^8$ м·с ⁻¹
Диэлектрическая проницаемость вакуума	ϵ_0	$8,8541878 \cdot 10^{-12}$ Ф·м ⁻¹
Ускорение силы тяжести	g	$981,56$ см·с ⁻²

Приложение 5

Переходные множители для некоторых физических величин

<p>1 Джс = $2,389 \cdot 10^{-1}$ кал, 1 эВ = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Джс, 1 кВт·ч = $3,600 \cdot 10^6$ Джс, 1 эВ = $96,485 \cdot 10^3$ Джс·моль⁻¹, 1 см⁻¹ = $11,96$ Джс·моль⁻¹, 1 эВ = $8,067 \cdot 10^3$ см⁻¹, 1 атм = 101325 Па, 1 мм рт.ст. = $133,3$ Па, 1 атм = 760 мм рт.ст.;</p>	<p>1 кал = $4,184$ Джс; 1 Джс = $6,242 \cdot 10^{18}$ эВ; 1 Джс = $2,778 \cdot 10^{-7}$ кВт·ч; 1 Джс·моль⁻¹ = $1,036 \cdot 10^{-5}$ эВ; 1 Джс·моль⁻¹ = $8,360 \cdot 10^{-2}$ см⁻¹; 1 см⁻¹ = $1,240 \cdot 10^{-4}$ эВ; 1 Па = $9,87 \cdot 10^{-6}$ атм; 1 Па = $0,00750$ мм рт.ст. 1 мм рт.ст. = $0,001316$ атм.</p>
---	--

Приложение 6

Радиусы атомов и ионов * s- и p-элементов, нм

Элементы групп							
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 0,037							He 0,122
H ⁻ 0,208							
Li 0,152	Be 0,111	B 0,080	C 0,077	N 0,055	O 0,060	F 0,072	Ne 0,160
Li ⁺ 0,059 (4)	Be ²⁺ 0,027 (4)	B ³⁺ 0,012 (4)	C ⁴⁺ 0,015 (4)	N ³⁻ 0,146 (4)	O ²⁻ 0,140 (4)	F ⁻ 0,133 (6)	
Na 0,186	Mg 0,160	Al 0,143	Si 0,117	P 0,111	S 0,104	Cl 0,099	Ar 0,191
Na ⁺ 0,102 (6)	Mg ²⁺ 0,072 (6)	Al ³⁺ 0,039 (4)	Si ³⁺ 0,026 (4)	P ³⁻ 0,212 (4)	S ²⁻ 0,184 (4)	Cl ⁻ 0,181 (6)	
K 0,227	Ca 0,197	Ga 0,122	Ge 0,123	As 0,125	Se 0,116	Br 0,115	Kr 0,198
K ⁺ 0,133 (6)	Ca ²⁺ 0,100 (6)	Ga ³⁺ 0,062 (6)	Ge ⁴⁺ 0,039 (4)	As ³⁻ 0,222 (4)	Se ²⁻ 0,198 (6)	Br ⁻ 0,196 (6)	
Rb 0,248	Sr 0,215	In 0,163	Sn 0,141	Sb 0,145	Te 0,143	I 0,133	Xe 0,218
Rb ⁺ 0,149 (6)	Sr ²⁺ 0,116 (6)	In ³⁺ 0,081 (6)	Sn ⁴⁺ 0,096 (6)	Sb ³⁺ 0,076 (6)	Te ²⁻ 0,221 (6)	I ⁻ 0,220 (6)	
Cs 0,265	Ba 0,217	Tl 0,170	Pb 0,175	Bi 0,155	Po 0,167	At 0,145	Rn 0,22
Cs ⁺ 0,170 (6)	Ba ²⁺ 0,136 (6)	Tl ³⁺ 0,088 (6)	Pb ²⁺ 0,119 (6)	Bi ³⁺ 0,117 (6)	Po ⁴⁺ 0,094 (6)	At ⁻ 0,227 (6)	

* Значения радиусов ионов соответствуют координационным числам 4 или 6 (указаны цифрами в скобках).

Приложение 7

Электроотрицательность s- и p-элементов по Полингу

Элементы групп							
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 2,20							He (4,86)*
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne (4,60)
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar (3,36)
K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr (2,98)
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66	Xe (2,59)
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2	Rn (2,12)

* В скобках приведены значения электроотрицательности по Маликену.

Приложение 8

Первые и более высокие энергии ионизации s- и p-элементов, кДж/моль

Элементы групп								
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
H 1360								He 2458
Li 520 7298	Be 932 1821 15385	B 830 2427 3660 25030	C 1126 2553 4620 6223 37830	N 1453 2857 4578 7475 9445	O 1361 3388 5300 7469 10989	F 1742 3374 6020 8407 11022	Ne 2156 3952 6122 9370 12177	
Na 496 4562	Mg 738 1451 7733	Al 578 1817 2745 11578	Si 787 1577 3232 4356 16091	P 1012 1903 2912 4957 6274	S 1000 2251 3361 4564 7013	Cl 1251 2297 3822 5158 6540	Ar 1521 2666 3931 5771 7238	
K 419 3051	Ca 590 1145 4912	Ga 579 1979 2963 6200	Ge 762 1537 3302 4410 9020	As 944 1798 2736 4837 6043	Se 941 2045 2974 4144 6590	Br 1140 2100 3500 4560 5760	Kr 1351 2350 3565 5070 6240	
Rb 403 2633	Sr 550 1064 4210	In 558 1821 2705 5200	Sn 709 1412 2943 3930 6974	Sb 832 1595 2440 4260 5400	Te 869 1790 2698 3610 5669	I 1008 1846 3200	Xe 1170 2046 3100	
Cs 376 2230	Ba 503 965 3460	Tl 590 1971 2878	Pb 716 1450 2082 4083 6640	Bi 703 1610 2466 4370 5400	Po 812 1870 2630	At 890 1940	Rn 1037 2100 2800	

Приложение 9

Сродство к электрону атомов и одноатомных ионов s- и p-элементов, кДж/моль

Элементы групп								
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
H -73								He 0
Li -60	Be 0	B -27	C -122	N +7 N ⁻ +800	O -141 O ⁻ +780	F -328	Ne 0	
Na -53	Mg 0	Al -44	Si -134	P -72	S -200 S ⁻ +590	Cl -349	Ar 0	
K -48	Ca 0	Ga -29	Ge -120	As -77	Se -195 Se ⁻ +420	Br -324	Kr 0	
Rb -47	Sr 0	In -29	Sn -121	Sb -101	Te -190	I -295	Xe 0	
Cs -45	Ba 0	Tl -30	Pb -110	Bi -110	Po -180	At -270	Rn 0	

Стандартные термодинамические свойства некоторых простых веществ, соединений и ионов при 298 К

Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
IA группа				Be(OH)₂(к) -904 -815 52			
H ₂ (г)	0	0	130,6	Mg _(к)	0	0	32,7
H(г)	218,0	203,3	114,6	Mg _(г)	150	116	149
H ⁺ _(г)	1536,3	1517,1	108,8	Mg ²⁺ _(п)	-462	-456	-118
H ⁺ _(п)	0	0	0	MgO _(к)	-602	-569	27
Li _(к)	0	0	29,1	Mg(OH) ₂ (к)	-925	-834	64
Li _(г)	161	128	138,7	Ca _(к)	0	0	41,6
Li ⁺ _(г)	687,2	650,0	132,9	Ca ²⁺ _(п)	-543,0	-553,0	-55,2
Li ⁺ _(п)	-278,5	-293,8	14	CaO _(к)	-635,1	-603,5	38,2
LiF _(к)	-616,9	-588,7	35,7	Ca(OH) ₂ (к)	-987	-899	83
LiCl _(к)	-408	-384	59,3	Sr _(к)	0	0	54,4
LiBr _(к)	-351	-342	74,1	Sr ²⁺ _(п)	-546	-558	-35
LiI _(к)	-270	-270	85,8	SrO _(к)	-592	-562	56
Na _(к)	0	0	51,4	Ba _(к)	0	0	62,5
Na _(г)	107,8	77,3	153,6	Ba ²⁺ _(п)	-538	-561	10
Na ⁺ _(г)	609,8	574,9	147,9	BaO _(к)	-548	-520	72
Na ⁺ _(п)	-239,7	-261,9	60,2	IIIA группа			
NaF _(к)	-575,4	-545,1	51,2	B _(к)	0	0	5,9
NaCl _(к)	-411,1	-384,0	72,1	B ₂ O ₃ (к)	-1272	-1193	54
NaBr _(к)	-361	-349	86,8	B(OH) ₄ ⁻	-1345	-1155	103
NaI _(к)	-288	-285	98,5	Al _(к)	0	0	28,3
NaOH _(к)	-427	-381	64	Al ³⁺ _(п)	-531	-490	-310
K _(к)	0	0	64,7	Al ₂ O ₃ (к)	-1676	-1582	51
K _(г)	89,2	60,7	160,2	AlOOH _(к)	-1005	-925	18
K ⁺ _(г)	514,2	481,2	154,5	Al(OH) ₃ (к)	-1290	-1155	68
K ⁺ _(п)	-251,2	-282,3	103	AlCl ₃ (к)	-704	-629	111
KF _(к)	-568,6	-538,9	66,6	IVA группа			
KCl _(к)	-436,7	-408,8	82,6	C _(графит)	0	0	5,69
KBr _(к)	-394	-380	95,9	C _(алмаз)	-2,60	3,87	2,44
KI _(к)	-328	-323	106,4	CO _(г)	-111,0	-137,2	197,5
KOH _(к)	-425	-379	79	CO ₂ (г)	-393,5	-394,4	213,7
Rb _(к)	0	0	69,5	CO ₂ (п)	-412,9	-386,2	121
Rb ⁺ _(п)	-246	-282	124	HCO ₃ ⁻ _(п)	-691,1	-586,8	92,0
CS _(к)	0	0	85,2	CO ₃ ²⁻ _(п)	-676,3	-528,0	-57,1
CS ⁺ _(п)	-248	-282	133	HCN _(п)	105	121	113
IIA группа				CN ⁻ _(п)	151	166	118
Be _(к)	0	0	10	CS ₂ (ж)	88	64	151
Be ²⁺ _(п)	-377,4	-375,7	-126,6	CNS ⁻ _(п)	72	89	
BeO _(к)	-599	-569	14	COCl ₂ (п)	-22	-206	284

Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Si _(к)	0	0	18	H ₂ S _(г)	-20,2	-33	206
SiO _{2(к)}	-911	-857	42	HS ⁻ _(р)	-17,7	12,6	61,1
Sn _(белое)	0	0	51,5	S ²⁻ _(р)	42	84	22
SnO _(к)	-285	-257	56	SO _{2(г)}	-296,8	-300,2	248,1
SnO _{2(к)}	-581	-520	52	HSO ₃ ⁻ _(р)	-626	-529	141
Pb _(к)	0	0	64,8	SO _{3(г)}	-396	-371	257
PbO _(к)	-219	-187	68	HSO ₄ ⁻ _(р)	-885,7	-752,9	130,9
PbO _{2(к)}	-277	-219	67	SO ₄ ²⁻ _(р)	-907,5	-742,0	20
Pb ²⁺ _(р)	1,7	-24,4	11	CaSO _{4(к)}	-1733	-1320	107
PbOH ⁺ _(р)		-226		CaSO ₄ ·2H ₂ O _(к)	-2025	-1800	195
VA группа				SrSO _{4(к)}	-1445	-1334	122
N _{2(г)}	0	0	191,5	BaSO _{4(к)}	-1475	-1363	132
NH _{3(г)}	-46	-16	193	VIIA группа			
NO _(г)	90,3	86,6	210,7	F _{2(г)}	0	0	202,7
NO _{2(г)}	33	51	240	F ⁻ _(р)	-330,1	-277,5	-13,6
NH ₄ NO _{3(к)}	-366	-184	151	HF _(г)	-273	-275	173,7
NH ₄ ⁺ _(р)	-132	-79	113	Cl _{2(г)}	0	0	223,0
NO ₂ ⁻ _(р)	-105	-37	140	Cl _(г)	121	105	165
NO ₃ ⁻ _(р)	-207	-111	146	Cl ⁻ _(г)	-234	-240	153
P _(белый)	0	0	41	Cl ⁻ _(р)	-167,5	-131,2	55,1
P _(красный)	-18	-12	24	HCl _(г)	-92,3	-95,3	186,8
P ₄ O _{10(к)}	-2940	-2685	229	ClO _{2(р)}	75	118	173
H ₂ PO ₄ ⁻ _(р)	-1296	-1130	90	ClO ⁻ _(р)	-107	-37	42
HPO ₄ ²⁻ _(р)	-1290	-1089	-33	ClO ₂ ⁻ _(р)	-66,5	17	101
PO ₄ ³⁻ _(р)	-1277	-1018	-222	ClO ₃ ⁻ _(р)	-99,2	-3,5	162
P ₂ O ₇ ⁴⁻ _(р)	-2257	-1906	-117	ClO ₄ ⁻ _(р)	-129	-8,7	182
Ca ₃ (PO ₄) _{2(к)}	-4126	-3890	241	Br _{2(г)}	30,9	3,1	245,4
H ₂ AsO ₄ ⁻	-905	-748	-119	Br _(г)	112	82	175
HasO ₄ ²⁻	-902	-711	-4	Br _{2(ж)}	0	0	152,2
AsO ₄ ³⁻	-870	-639	-147	Br ⁻ _(р)	-121	-104	82
Bi ³⁺ _(р)	81,0	91,8	-175	Br ⁻ _(г)	-219		
VIA группа				HBBr _(г)	-36	-53,6	198,6
O _{2(г)}	0	0	205,0	I _{2(к)}	0	0	116,1
O _{2(г)}	-11,7	16,5	110	I ⁻ _(р)	-55,9	-51,6	110,0
O _(г)	249,2	231,7	161,0	HI _(г)	25,9	1,3	206,3
O _{3(г)}	143	163	239	VIIIA группа			
H ₂ O _(г)	-241,8	-228,6	188,7	Xe _(г)	0	0	170
H ₂ O _(ж)	-285,8	-237,2	69,9	XeF _{6(г)}	-294		
H ₂ O _{2(ж)}	-188	-133	144	XeO _{3(к)}	402		
OH ⁻ _(р)	-230	-157	-10,5	IB группа			
S _(ромбич.)	0	0	31,9	Cu _(к)	0	0	33
S _{8(г)}	101	49	430	Cu ⁺ _(р)	72	50	-41

Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
$\text{Cu}^{2+}_{(p)}$	64,4	65,0	-98,7		VIВ группа		
$\text{CuO}_{(к)}$	-157	-130	43	$\text{Cr}_{(к)}$	0	0	23,8
$\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_{2(к)}$	-1050	-895	187	$\text{Cr}^{3+}_{(p)}$	-256	-216	310
$\text{Cu}_2\text{S}_{(к)}$	-80	-86	120	$\text{HCrO}_4^-_{(p)}$	-878	-765	184
$\text{CuS}_{(к)}$	-53	-54	67	$\text{CrO}_4^{2-}_{(p)}$	-880	-730	48
$\text{Ag}_{(к)}$	0	0	42,7	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(p)}$	-1490	-1300	264
$\text{Ag}^+_{(p)}$	105,6	77,1	73,5	$\text{Cr}_2\text{O}_3_{(к)}$	-1128	-1047	81
$\text{AgCl}_{(к)}$	-127,0	-109,8	96,0	$\text{CrO}_3_{(к)}$	-579	-502	72
$\text{AgBr}_{(к)}$	-100,5	-96,5	107,1	$\text{Cr}(\text{OH})_3_{(к)}$	-858	-984	
$\text{AgI}_{(к)}$	-61,8	-66,3	115	HMnO_4^-		-866	
$\text{Ag}_2\text{S}_{(к)}$	-30,4	-40,5	145	MnO_4^{2-}	-997	-837	33
IIВ группа				$\text{HWO}_4^-_{(p)}$		-951	
$\text{Zn}_{(к)}$	0	0	29,6	$\text{WO}_4^{2-}_{(p)}$	-1073,2	-931,4	97,5
$\text{Zn}^{2+}_{(p)}$	-153,4	-147,2	-112,5	VIВ группа			
$\text{ZnO}_{(к)}$	-348,0	-318,2	43,9	$\text{Mn}_{(к)}$	0	0	31,8
$\text{Zn}(\text{OH})_{2(к)}$	-642	-554	81	$\text{Mn}^{2+}_{(p)}$	-220	-228	-74
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}_{(p)}$		-859		$\text{MnO}_{(к)}$	-385	-363	60
$\text{Cd}_{(к)}$	0	0	51,5	$\text{Mn}(\text{OH})_{2(к)}$		-615	
$\text{Cd}^{2+}_{(p)}$	-75,4	-77,7	-73,5	$\text{Mn}_3\text{O}_4_{(к)}$	-1387	-1280	149
$\text{CdO}_{(к)}$	-258	-228	55	$\text{Mn}_2\text{O}_3_{(к)}$	-971	-893	110
$\text{Cd}(\text{OH})_{2(к)}$	-561	-474	96	$\text{MnOOH}_{(к)}$		-558	
$\text{CdS}_{(к)}$	-144	-141	71	$\text{MnO}_2_{(к)}$	-521	-466	53
$\text{Hg}_{(к)}$	0	0	76,0	MnO_4^{2-}		-494	
$\text{Hg}^{2+}_{(p)}$	171	165	-32	$\text{MnO}_4^-_{(p)}$	-518	-425	190
$\text{Hg}_2^{2+}_{(p)}$	172	154	85	$\text{MnS}_{(к)}$	-214	-218	87
$\text{HgCl}_{2(p)}$	-216	-173	155	ReO_4^-	-803	-710	205
$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(к)}$	-265	-211	193	VIIIВ группа			
$\text{HgO}_{(к)}$	-91	-59	70	$\text{Fe}_{(к)}$	0	0	27
$\text{HgS}_{(к)}$	-47	-43	96	$\text{Fe}^{2+}_{(p)}$	-79	-89	-138
IIIВ группа				$\text{Fe}^{3+}_{(p)}$	-48	-4,6	-316
$\text{U}_{(к)}$	0	0	50	$\text{Fe}_3\text{C}_{(к)}$	21	15	108
$\text{UO}_2_{(к)}$	-1084	-1029	78	$\text{FeO}_{(к)}$	-272	-251	60
$\text{UF}_6_{(г)}$	-2113	-2029	380	$\text{Fe}_3\text{O}_4_{(к)}$	-1117	-1013	146
IVВ группа				$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(к)}$	-826	-742	89
$\text{TiO}_2_{(к)}$	-945	-890	50	$\text{Fe}(\text{OH})_2_{(к)}$	-570	-487	88
$\text{TiCl}_4_{(г)}$	-763	-727	355	$\text{Fe}(\text{OH})_3_{(к)}$		-700	
VВ группа				$\text{Co}_{(к)}$	0	0	30
V^{2+}	-227	-217	-134	$\text{Co}^{2+}_{(p)}$	-92	135	-115
V^{3+}	-263	-242	-238	$\text{CoO}_{(к)}$	-238	-215	53
VO^{2+}	-488	-446	-140	$\text{Ni}_{(к)}$	0	0	30
VO_2^+	-650	-586	-42	$\text{Ni}^{2+}_{(p)}$	-54	-46	-129
VO_3^-	-891,2	-783,7	41,1	$\text{NiO}_{(к)}$	-240	-211	38
VO_4^{3-}		-902		$\text{NiS}_{(к)}$	-85	-86	66

Органические соединения				
Вещество или ион		$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
$\text{CH}_4(\text{г})$	Метан	-75	-51	186
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	Ацетилен	227	209	201
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	Этилен	52	68	219
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$	Этан	-84,7	-32,9	229,5
$\text{C}_3\text{H}_4(\text{г})$	Пропин	185	194	248
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{г})$	Пропен	20,9	62,7	266,9
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{г})$	Пропан	-104	-24	270
$\text{C}_4\text{H}_6(\text{г})$	1-Бутин	110	150	278
$\text{C}_4\text{H}_6(\text{г})$	1,2-Бутадиен	162	198	293
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{г})$	1-Бутен	-0,15	71	307
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})$	<i>n</i> -Бутан	-126	-17	310
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})$	Изобутан	-134	-21	294
$\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{г})$	1-Пентен	-21	79	345
$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{г})$	<i>n</i> -Пентан	-146,3	-84	348,6
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	Бензол	49	125	173
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{г})$	Циклогексан	-123	32	298
$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{г})$	<i>n</i> -Гексан	-167,0	-0,3	387,0
$\text{C}_7\text{H}_8(\text{жк})$	Толуол	12	114	219
$\text{CF}_4(\text{г})$	Тетрафторметан (четырёхфтористый углерод)	-911	-866	261
$\text{CH}_3\text{Cl}(\text{г})$	Хлорметан	-84	-60	234
$\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{жк})$	Дихлорметан	-117	-63	179
$\text{CHCl}_3(\text{жк})$	Трихлорметан (хлороформ)	-132	-72	203
$\text{CCl}_4(\text{жк})$	Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод)	-139	-69	214
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{жк})$	Метанол	-239	-166	127
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{жк})$	Этанол	-278	-175	161
$\text{HCHO}(\text{г})$	Формальдегид	-116	-110	219
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{г})$	Уксусный альдегид	-166	-143	266
$\text{HCOOH}(\text{жк})$	Муравьиная кислота	-409	-346	129
$\text{HCOO}^- (\text{р})$	Формиат-ион	-420	-350	92
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{жк})$	Уксусная кислота	-484	-389	160
$\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{р})$	Ацетат-ион	-486	-369	88
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{к})$	Щавелевая кислота	-826,8		120,1
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{р})$	Оксалат-ион	-819	-674	46
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2(\text{жк})$	Этиленгликоль	-454	-322	167
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{жк})$	Ацетон	-248	-155	220
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3(\text{жк})$	Глицерин	-668	-477	204
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{жк})$	Нитробензол	16	146	224
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}(\text{к})$	Фенол	-156	-41	142
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2(\text{к})$	Гидрохинон	-363	-207	140
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{жк})$	Анилин	35	153	199
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}(\text{жк})$	Циклогексанол	-349	-134	200
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к})$	Глюкоза	-1275	-911	212

Приложение 11

Константы ионизации кислот и оснований при 298 К

Кислоты или основания	Формула	K_K или K_0
<i>Кислоты</i>		
Ортоборная	H_3BO_3	$K_K = 5,9 \cdot 10^{-10}$
Угольная	H_2CO_3 HCO_3^-	$K_K = 4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_{K2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$
Циановодородная	HCN	$K_K = 4,9 \cdot 10^{-10}$
Азотистая	HNO_2	$K_K = 4,5 \cdot 10^{-4}$
Фосфористая	H_2PHO_3	$K_{K1} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_{K2} = 7 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная	H_3PO_4 $H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-}	$K_{K1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_{K2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_{K3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$
Ортомышьяковая	H_3AsO_4 $H_2AsO_4^-$ $HAsO_4^{2-}$	$K_{K1} = 5 \cdot 10^{-3}$ $K_{K2} = 8 \cdot 10^{-8}$ $K_{K3} = 6 \cdot 10^{-10}$
Перекись водорода	H_2O_2	$K_K = 1,0 \cdot 10^{-12}$
Сернистая	H_2SO_3 HSO_3^-	$K_{K1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ $K_{K2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$
Серная (гидросульфат-ион)	HSO_4^-	$K_{K2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$
Сероводородная	H_2S HS^-	$K_{K1} = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_{K2} = 1,2 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	$K_K = 6,8 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая	$HClO$	$K_K = 3,5 \cdot 10^{-8}$
Муравьиная	$CHOOH$	$K_K = 1,7 \cdot 10^{-4}$
Уксусная	C_2H_3OOH	$K_K = 1,7 \cdot 10^{-5}$
Пропионовая	C_3H_5OOH	$K_K = 1,3 \cdot 10^{-5}$
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$K_{K1} = 6,5 \cdot 10^{-2}$ $K_{K2} = 6,1 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	C_7H_5OOH	$K_K = 6,3 \cdot 10^{-5}$
Фенол	C_6H_5OH	$K_K = 1,1 \cdot 10^{-10}$
Аскорбиновая	$C_6H_6O_4(OH)_2$	$K_{K1} = 7,9 \cdot 10^{-5}$ $K_{K2} = 1,6 \cdot 10^{-12}$
Лимонная	$C_6H_5O_4(OH)_3$	$K_{K1} = 8,4 \cdot 10^{-4}$ $K_{K2} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $K_{K3} = 4,1 \cdot 10^{-6}$
<i>Основания</i>		
Аммиак	NH_3	$K_0 = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Метиламин	CH_3NH_2	$K_0 = 4,4 \cdot 10^{-4}$
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	$K_0 = 5,1 \cdot 10^{-4}$
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$K_0 = 6,5 \cdot 10^{-5}$
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	$K_0 = 5,6 \cdot 10^{-4}$
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	$K_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}$
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	$K_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$
Гидразин	N_2H_4	$K_0 = 3,0 \cdot 10^{-6}$
Гидроксиламин	NH_2OH	$K_0 = 1,1 \cdot 10^{-8}$

Кислоты или основания	Формула	K_k или K_0
<i>Основания</i>		
Карбамид	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$K_0 = 1,5 \cdot 10^{-14}$
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$K_0 = 1,7 \cdot 10^{-9}$
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$K_0 = 3,8 \cdot 10^{-10}$

Приложение 12

Значения произведений растворимости малорастворимых электролитов при 298 К

Электролит	ПР	Электролит	ПР	Электролит	ПР
MgF_2	$6,4 \cdot 10^{-9}$	Hg_2CO_3	$9,0 \cdot 10^{-15}$	BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbCO_3	$1,5 \cdot 10^{-15}$	PbSO_4	$1,7 \cdot 10^{-8}$
SrF_2	$7,9 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-26}$	Ag_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-5}$
BaF_2	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$	SnS	$1 \cdot 10^{-26}$
PbF_2	$4 \cdot 10^{-8}$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6 \cdot 10^{-39}$	PbS	$2,7 \cdot 10^{-27}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Ag_3PO_4	$1,8 \cdot 10^{-18}$	MnS	$2,3 \cdot 10^{-10}$
Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-54}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$
PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	CoS	$5 \cdot 10^{-21}$
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	NiS	$3 \cdot 10^{-20}$
Hg_2Br_2	$1,3 \cdot 10^{-22}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$4,3 \cdot 10^{-33}$	CuS	$8,5 \cdot 10^{-36}$
PbBr_2	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$3 \cdot 10^{-27}$	Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	ZnS	$1,2 \cdot 10^{-23}$
Hg_2I_2	$4,5 \cdot 10^{-29}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,7 \cdot 10^{-31}$	CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
PbI_2	$6,4 \cdot 10^{-9}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-13}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Li_2CO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	SrCrO_4	$3,5 \cdot 10^{-5}$
MgCO_3	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2,4 \cdot 10^{-39}$	BaCrO_4	$8,5 \cdot 10^{-11}$
CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-16}$	PbCrO_4	$2,0 \cdot 10^{-16}$
SrCO_3	$9,6 \cdot 10^{-10}$	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$2,5 \cdot 10^{-43}$	Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$
BaCO_3	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	Hg_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-9}$
MnCO_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,6 \cdot 10^{-19}$	$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
FeCO_3	$2,1 \cdot 10^{-11}$	AgOH	$2,0 \cdot 10^{-8}$	MgC_2O_4	$8,5 \cdot 10^{-5}$
NiCO_3	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-16}$	CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5,9 \cdot 10^{-15}$	FeC_2O_4	$2,1 \cdot 10^{-7}$
Ag_2CO_3	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$3 \cdot 10^{-26}$	CuC_2O_4	$2,9 \cdot 10^{-8}$
ZnCO_3	$1,4 \cdot 10^{-11}$	CaSO_4	$2,4 \cdot 10^{-5}$	CdC_2O_4	$1,5 \cdot 10^{-8}$
CdCO_3	$5,2 \cdot 10^{-12}$	SrSO_4	$2,5 \cdot 10^{-7}$		

Приложение 13

Значения постоянных закона Генри κ_r , моль/(л·атм)

Газ	$\text{CO}_{(r)}$	$\text{CO}_{2(r)}$	$\text{CH}_{4(r)}$	$\text{NH}_{3(r)}$	$\text{NO}_{2(r)}$	$\text{O}_{2(r)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(r)}$	$\text{HCl}_{(r)}$
κ_r	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	57	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^6$

Константы образования комплексных ионов при 298 К

Комплексный ион	$K_1, K_2, \dots, K_n;$ $K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \beta_n$	Комплексный ион	$K_1, K_2, \dots, K_n;$ $K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \beta_n$
Комплексы с аммиаком		$Al_3(OH)_4^{5-}$	$\beta_{43} = 1,3 \cdot 10^{42}$
$AgNH_3^{3+}$	$K_1 = 2,0 \cdot 10^3$	$ZnOH^+$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^5$
$Ag(NH_3)_2^+$	$K_2 = 8,0 \cdot 10^3; \beta_2 = 1,6 \cdot 10^7$	$Zn(OH)_{2(p)}$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^6$
$CuNH_3^{2+}$	$K_1 = 1,1 \cdot 10^4$	$Zn(OH)_3$	$K_3 = 3,2 \cdot 10^2$
$Cu(NH_3)_2^{2+}$	$K_2 = 2,7 \cdot 10^3$	$Zn(OH)_4^{2-}$	$K_4 = 16; \beta_4 = 6,6 \cdot 10^{14}$
$Cu(NH_3)_3^{2+}$	$K_3 = 6,3 \cdot 10^2$	$PbOH^+$	$K_1 = 2,0 \cdot 10^6$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$K_4 = 30; \beta_4 = 5,6 \cdot 10^{11}$	$Pb(OH)_{2(p)}$	$K_2 = 2,0 \cdot 10^4$
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$\beta_4 = 5,0 \cdot 10^6$	$Pb(OH)_3$	$K_3 = 1,0 \cdot 10^2; \beta_3 = 4,0 \cdot 10^{12}$
$Co(NH_3)_6^{2+}$	$\beta_6 = 1,3 \cdot 10^5$	Комплексы с тиосульфат-ионами	
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$\beta_6 = 3,2 \cdot 10^{32}$	$Ag(S_2O_3)^-$	$K_1 = 6,3 \cdot 10^8$
$Hg(NH_3)_4^{2+}$	$\beta_4 = 1,2 \cdot 10^{19}$	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$K_2 = 7,9 \cdot 10^4; \beta_2 = 5,0 \cdot 10^{13}$
$Ni(NH_3)_4^{2+}$	$\beta_4 = 5,0 \cdot 10^7$	$Zn(S_2O_3)_2^{2-}$	$\beta_2 = 3,2 \cdot 10^2$
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$\beta_4 = 7,9 \cdot 10^8$	$Cd(S_2O_3)_2^{2-}$	$\beta_2 = 2,0 \cdot 10^6$
Комплексы с галогенид-ионами		$Hg(S_2O_3)_2^{2-}$	$\beta_2 = 1,6 \cdot 10^{29}$
AlF_4^-	$\beta_4 = 1,3 \cdot 10^{19}$	$Pb(S_2O_3)_2^{2-}$	$\beta_2 = 3,2 \cdot 10^5$
$ZnCl_3^-$	$\beta_3 = 3,2$	Комплексы с цианид-ионами	
$CdCl_3^-$	$\beta_3 = 2,5 \cdot 10^2$	$Ag(CN)_2^-$	$\beta_2 = 3,2 \cdot 10^{20}$
$HgCl^+$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^7$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$\beta_6 = 2,5 \cdot 10^{35}$
$HgCl_2$	$K_2 = 6,3 \cdot 10^6$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$\beta_6 = 4,0 \cdot 10^{43}$
$HgCl_3^-$	$K_3 = 13$	$Ni(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = 1,6 \cdot 10^{30}$
$HgCl_4^{2-}$	$K_4 = 2,0; \beta_4 = 2,6 \cdot 10^{15}$	$Cu(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = 1,3 \cdot 10^{23}$
$AgBr_2^-$	$\beta_2 = 7,9 \cdot 10^6$	$Zn(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = 4,0 \cdot 10^{19}$
$AgBr_3^{2-}$	$\beta_3 = 5,0 \cdot 10^8$	$Cd(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = 7,9 \cdot 10^{17}$
$AgBr_4^{2-}$	$\beta_4 = 1,0 \cdot 10^9$	$Hg(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = 1,0 \cdot 10^{39}$
$PbBr_3^-$	$\beta_3 = 1,0 \cdot 10^3$	Комплексы с пирофосфат-ионами	
$HgBr^+$	$K_1 = 4,0 \cdot 10^9$	$Ca(P_2O_7)^{2-}$	$\beta_1 = 6,3 \cdot 10^6$
$HgBr_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^8$	$Ca(HP_2O_7)^-$	$\beta_1 = 2,5 \cdot 10^{13}$
$HgBr_3^-$	$K_3 = 2,0 \cdot 10^3$	$Mg(P_2O_7)^{2-}$	$\beta_1 = 1,6 \cdot 10^7$
$HgBr_4^{2-}$	$K_4 = 20; \beta_4 = 4,0 \cdot 10^{21}$	$Mg(HP_2O_7)^-$	$\beta_1 = 1,3 \cdot 10^{14}$
AgI_2^-	$\beta_2 = 1,0 \cdot 10^{11}$	Комплексы с ионами ЭДТА	
HgI^+	$K_1 = 2,0 \cdot 10^{13}$	$Ca(ЭДТА)^{2-}$	$\beta_1 = 2,5 \cdot 10^{12}$
HgI_2	$K_2 = 1,0 \cdot 10^{11}$	$Ca(НЭДТА)^-$	$\beta_1 = 1,0 \cdot 10^{16}$
HgI_3^-	$K_3 = 5,0 \cdot 10^3$	$Mg(ЭДТА)^{2-}$	$\beta_1 = 4,0 \cdot 10^{10}$
HgI_4^{2-}	$K_4 = 1,6 \cdot 10^2; \beta_4 = 1,6 \cdot 10^{30}$	$Mg(НЭДТА)^-$	$\beta_1 = 1,3 \cdot 10^{15}$
Комплексы с гидроксид-ионами		$Fe(ЭДТА)^{2-}$	$\beta_1 = 1,3 \cdot 10^{16}$
$AlOH^{2+}$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^9$	$Fe(ЭДТА)^-$	$\beta_1 = 5,0 \cdot 10^{27}$
$Al(OH)_2^+$	$K_2 = 5,0 \cdot 10^9$	$Co(ЭДТА)^{2-}$	$\beta_1 = 1,3 \cdot 10^{18}$
$Al(OH)_{3(p)}$	$K_3 = 2,0 \cdot 10^8$	$Ni(ЭДТА)^{2-}$	$\beta_1 = 2,5 \cdot 10^{20}$
$Al(OH)_4^-$	$K_4 = 1,0 \cdot 10^6; \beta_4 = 1,0 \cdot 10^{33}$	$Cu(ЭДТА)^{2-}$	$\beta_1 = 3,2 \cdot 10^{20}$
		$Zn(ЭДТА)^{2-}$	$\beta_1 = 2,0 \cdot 10^{18}$

Стандартные электродные (восстановительные)
потенциалы в водных растворах при 298 К (P = 1 атм; c_i = 1М)

Катодная (восстановительная) полуреакция	Стандартный потенциал φ°, В
Кислые растворы	
$\text{AlF}_6^{3-}(\text{p}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{к}) + 6\text{F}^-(\text{p})$	-2,07
$\text{SiF}_6^{2-}(\text{p}) + 4e^- \rightleftharpoons \text{Si}(\text{к}) + 6\text{F}^-(\text{p})$	-1,182
$2\text{CO}_2(\text{r}) + 2\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})$	-0,49
$\text{PbSO}_4(\text{к}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{к}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{p})$	-0,35
$2\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{r})$	±0,000
$\text{SO}_4^{2-}(\text{p}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	0,20
$\text{AgCl}(\text{к}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{к}) + \text{Cl}^-(\text{p})$	0,22
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{к}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{жк}) + 2\text{Cl}^-(\text{p})$	0,34
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{p})$	0,361
$\text{Cu}^{2+}(\text{p}) + 2\text{Cl}^-(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2(\text{p})$	0,447
$\text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{p})$	0,68
$\text{NO}_3^-(\text{p}) + 2\text{H}^+(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	0,80
$2\text{Hg}^{2+}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{p})$	0,91
$\text{ClO}_2(\text{r}) + e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-(\text{p})$	0,954
$\text{NO}_3^-(\text{p}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	0,96
$\text{AuCl}_4^-(\text{p}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{к}) + 4\text{Cl}^-(\text{p})$	0,99
$\text{VO}_2^+(\text{p}) + 2\text{H}^+(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+}(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	1,00
$\text{Br}_2(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(\text{p})$	1,09
$\text{IO}_3^-(\text{p}) + 6\text{H}^+(\text{p}) + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	1,20
$\text{MnO}_2(\text{к}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	1,21
$\text{O}_2(\text{r}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{p}) + 14\text{H}^+(\text{p}) + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(\text{p}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	1,33
$\text{Cl}_2(\text{r}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{p})$	1,36
$\text{Ce}^{4+}(\text{p}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}(\text{p})$	1,44
$\text{PbO}_2(\text{к}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	1,458
$\text{MnO}_4^-(\text{p}) + 8\text{H}^+(\text{p}) + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{p}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	1,49
$\text{PbO}_2(\text{к}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	1,69
$\text{NiO}_2(\text{к}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	1,5
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{p}) + 2\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	1,78
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$	2,01
$\text{O}_3(\text{r}) + 2\text{H}^+(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{жк})$	2,07
$\text{F}_2(\text{r}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{p})$	2,87
Щелочные растворы	
$\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{p}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{к}) + 4\text{OH}^-(\text{p})$	-2,31
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{p}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{к}) + 4\text{OH}^-(\text{p})$	-1,19
$2\text{H}_2\text{O}(\text{жк}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{r}) + 2\text{OH}^-(\text{p})$	-0,83
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{p}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{жк}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{p}) + 4\text{OH}^-(\text{p})$	-0,72
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{к}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{к}) + 2\text{OH}^-(\text{p})$	-0,69
$\text{AsO}_4^{3-}(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{жк}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{AsO}_2^-(\text{p}) + 4\text{OH}^-(\text{p})$	-0,67
$2\text{SO}_3^{2-}(\text{p}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{жк}) + 4e^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{p}) + 6\text{OH}^-(\text{p})$	-0,576
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{к}) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{к}) + \text{OH}^-(\text{p})$	-0,55

Катодная (восстановительная) полуреакция	Стандартный потенциал φ° , В*
$\text{Pb}(\text{OH})_3^- + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(к)} + 3\text{OH}^-_{(р)}$	-0,538
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(к)} + 2\text{CN}^-_{(р)}$	-0,31
$2\text{H}^+_{(р)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)}$	$\pm 0,000$
$2\text{Cu}(\text{OH})_{2(к)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{(к)} + 2\text{OH}^-_{(р)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	0,14
$\text{PbO}_{2(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{PbO}_{(к)} + 2\text{OH}^-_{(р)}$	0,25
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-_{(р)}$	0,30
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-_{(р)}$	0,37
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(к)} + 2\text{NH}_3_{(г)}$	0,373
$\text{O}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-_{(р)}$	0,40
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 2\text{OH}^-_{(р)}$	0,49
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 6e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-_{(р)}$	0,584
$\text{NiO}_{2(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + e^- \rightleftharpoons \text{NiOOH}_{(к)} + \text{OH}^-_{(р)}$	0,7
$2\text{FeO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 6e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3_{(к)} + 10\text{OH}^-_{(р)}$	0,81
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^-_{(р)}$	0,867
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-_{(р)}$	0,89
$2\text{VO}_4^{3-} + 5\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 4e^- \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_3_{(к)} + 10\text{OH}^-_{(р)}$	1,366

Приложение 16

Таблица растворимости неорганических соединений

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻		P	P	P	P		M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H
F ⁻	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	P	P	-	H	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	P	P	P	P	P	H	H	H	M	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	-	-	-	H	-	-	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HS ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	H	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	-	H	?	H	H	?	M	H	H	H	?	?	
HSO ₃ ⁻	P	?	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	-	H	P	P	
HSO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	?	?	?	-	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	M	?	?	M	?	?	?	?	
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	
HPO ₄ ²⁻	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	?	?	?	H	?	?	?	M	H	
H ₂ PO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	P	P	P	?	-	?	
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	H	H	H	?	H	?	H	
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	?	?	?	P	?	
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	-	P	P	P	P	P	P	P	P	-	
SiO ₃ ²⁻	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	?	?	?	H	H	?	?	H	?	

P – растворяется (>1 г на 100 г H₂O); M – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O); H – не растворяется; – в водной среде разлагается; ? – нет достоверных сведений о существовании соединений.

СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Химия: Большой энциклопедический словарь / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Большая Российская энциклопедия. 1998. 792 с.
2. Глушко В.П. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. Т. 1, 2.1978; Т.3. 1981.; Т.4. 1982.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. М.: Химия. 1983. 232 с.
4. Краткий справочник химика / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия. 1971. 151 с.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 231 с.
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия. 1994. 432 с.
7. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия. 1977. 392 с.
8. Свойства неорганических соединений: Справочник / А.И. Ефимов и др. Л.: Химия. 1983. 392 с.
9. Справочник химика / Гл. ред. Б.П. Никольский. Изд.3, испр. М.: Химия. 1971.Т.1. 1071 с.; 1971. Т.2. 1168 с.; 1964. Т.3. 1005 с.
10. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. М.: Просвещение, Учебная литература, 1997. 256 с.
11. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. М.: Химия. 1997.

Ответы к задачам

- 1.22. Бромид пентааминбромокобальта(III),
ион тетрааквадигидроксоалюминия,
тетрахлороцинкат натрия,
нитрозилпентацианоферрат(III)-ион,
триакваоксалатобромохром(III),
акватетраамминсульфиторутений(II),
ион пентаамминтринитрокобальта(III),
ион пентаамминнитрокобальта(III),
пероксодекацианодикобальтат(III)-ион,
бис(пентакарбонилмарганец) (Mn-Mn),
(μ -оксо)-бис{триоксосульфат(VI)} калия,
40-оксодекавольфрамоборат(III)-ион.
- 1.24. а) $\text{AgCl}_2^- < \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ < \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-} < \text{Ag}(\text{CN})_2^-$;
б) $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} < \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ < \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$;
в) $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} < \text{HgCl}_4^{2-}$.
- 1.25. sp^3d , d^3sp^2 .
- 1.26. $t_{2g}^6 e_g^2$; 2, парамагнитный; $-1,2\Delta_0$.
- 1.27. $\Delta_0 = 213$ кДж/моль; $\lambda = 560$ нм; $\nu = 5,35 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$; фиолетовый.
- 1.28. $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, CuCl_2^- , $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.
- 1.29. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ – плоский квадрат ($d_{z^2}^2 < d_{xz}^2 \cong d_{yz}^2 < d_{xy}^2 \ll d_{x^2-y^2}^0$),
 CoCl_4^{2-} – тетраэдр ($e_g^4 t_{2g}^3$).
- 1.30. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ – 5 непарных электронов, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ – 1 непарный электрон.
- 1.31. Изомерия: а) ионизационная, б) координационная, в) гидратационная,
г) связевая, д) полимеризационная.
- 1.32. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ и $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2^-$ – цис- и транс-изомеры; $\text{Ir}(\text{en})_3^{3+}$ –
оптические изомеры (аналог $\text{Co}(\text{ox})_3^{3-}$).
- 2.16. $w = -RT \cdot \ln(V_2/V_1)$; $q = w$.
- 2.17. $\Delta E = 25,7$ кДж.
- 2.18. $\Delta H = -14,15$ кДж, $w = 0,6$ кДж, $\Delta E = -140,9$ кДж.
- 2.19. В $1,6 \cdot 10^6$ раз.
- 2.20. $85,8$ Дж/(К·моль).
- 2.21. $w = -521$ кДж/моль, или $w = +521$ моль (для потребителя электрической
энергии).
- 2.22. $\geq 0,23$ г.
- 2.23. $\Delta G_T^\circ = -231,7$ кДж; поправка с учетом $\Delta C_p = 27$ Дж/(К·моль).
- 2.24. $-57,5$ кДж.
- 2.25. $a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,475$; $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,841$; $\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2,30$; $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1,06$.
- 2.27. Исходя из растворимости $\gamma_{\pm} = 0,66$; исходя из ионной силы раствора $\gamma_{\pm} = 0,79$.
- 2.29. а) $\Delta G = -141,6$ кДж, в прямом направлении;
б) $\Delta G^\circ = -147,3$ кДж, в прямом направлении;
 $Q_{\text{равн}} = K_p = 7,9 \cdot 10^{24}$.

- 2.30. $\Delta G_{398} = -187,2$ кДжс, $K_p = 4,0 \cdot 10^{24}$.
- 2.31. $K_p = 1,78$.
- 3.34. а) 11,13; б) 2,74; в) 8,89, з) 2,07.
- 3.35. 30,2 мл.
- 3.36. а) 4,74, б) 4,26.
- 3.37. 5,95.
- 3.38. 12,66; 4,66.
- 3.39. $2,0 \cdot 10^{-5}$; $5,6 \cdot 10^{-10}$; 9,29.
- 3.40. pH = 2,85 и pH = 11,75.
- 3.41. 0,33 M; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 0,33[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$; 0,63 M.
- 3.42. а) 0,7879; 0,1970; 0,0126; 0,0025; б) 0,1205; 0,3012; 0,1928 и 0,3855.
- 3.43. $\sim 10^{39}$, -222 кДжс/моль.
- 3.44. 0,17 В.
- 3.45. а) $4,8 \cdot 10^{-5}$ M, б) $6,7 \cdot 10^{-4}$ M.
- 3.46. $\geq 0,39$ M, $\geq 4,6 \cdot 10^2$.
- 3.47. Не осаждается.
- 3.48. $2,0 \cdot 10^{-5}$ M и 0,40 M.
- 3.49. $K_{к1}^c = 1,52 \cdot 10^{-7}$; $K_{к2}^c = 1,60 \cdot 10^{-13}$.
- 3.50. а) $0,65 \cdot 10^{-3}$ M; 0,65; б) $7,8 \cdot 10^{-3}$ M; 0,78.
- 3.51. а) $E = E^0 - \frac{RT}{E} \ln(\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{ZnSO}_4})$; $E = 0,58$ В.
- 4.30. $-6 \frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = -2 \frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = 3 \frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt}$.
- 4.31. $\nu = k \cdot c_{\text{O}_3} \cdot c_{\text{NO}_2}$, реакция второго порядка.
- 4.32. $\text{Cl} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_3$; $\nu = k_2 \cdot c_{\text{Cl}} \cdot c_{\text{CHCl}_3}$,
реакция второго порядка; $k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2}$.
- 4.33. $\nu_{(\text{O}_3)} = -\frac{2k_1 \cdot k_2 \cdot c_{\text{O}_3}^2}{k_{-1} \cdot c_{\text{O}_2} + k_2 \cdot c_{\text{O}_3}}$. При $k_{-1} \cdot c_{\text{O}_2} \gg k_2 \cdot c_{\text{O}_3}$.
 $\nu_{(\text{O}_3)} = -\frac{2k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \cdot c_{\text{O}_3}^2 \cdot c_{\text{O}_2}^{-1}$, реакция второго порядка по O_3 и минус первого – по кислороду.
- 4.34. $k = \frac{k_1 \cdot k_2^2}{k_{-1} \cdot k_{-2}}$.
- 4.35. $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$, быстрая стадия,
 $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$, медленная стадия,
 $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$, быстрая стадия.
Реакция неразветвленная цепная.
- 4.36. $z = 4,80 \cdot 10^{28}$ молекул $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 4.37. Примерно на 1,5 %.
- 4.38. $k = 8,0 \cdot 10^8$ моль $^{-1} \cdot \text{M}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.
- 4.39. $\nu = k \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{NO}}^2$. Реакция первого порядка по Cl_2 и второго порядка по NO .

- 4.40. $k = 0,033 \text{ мин}^{-1}$, $t_{1/2} = 21,0 \text{ мин}$.
- 4.41. Первый порядок по O, $\nu = k[\text{O}]$ (реакция псевдопервого порядка),
 $k = 1,0 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$.
- 4.42. $\approx 0,35 \text{ года}$.
- 4.43. а) C–C, $\lambda \leq 342 \text{ нм}$, б) C–H, $\lambda \leq 290 \text{ нм}$.
- 4.44. $10,6 \text{ моль/мин}$.
- 4.45. Br^- , BrO^- .
- 4.48. $t_{1/2} = 5,6 \cdot 10^2 \text{ с}$.
- 5.16. Стабильные изотопы – ${}^{72}_{31}\text{Ga}$, ${}^{92}_{42}\text{Mo}$, ${}^{107}_{47}\text{Ag}$.
- 5.19. По справочным данным $t_{1/2} = 67,0 \text{ часа}$.
- 5.20. $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ з}$.
- 5.21. $\Delta E = -2,23 \text{ МэВ} = -2,15 \cdot 10^8 \text{ кДж/моль}$, энергия связи, приходящаяся на один нуклон, равна $1,12 \text{ МэВ}$.
- 5.22. ${}^{239}_{94}\text{Pu}$.
- 5.23. ${}^{59}_{27}\text{Co}$.
- 5.24. $1,0 \cdot 10^5 \text{ кДж} (\sim 29 \text{ кВ}\cdot\text{ч})$.
- 5.25. $1,5 \text{ Зв}$.
- 5.26. Примерно 1400 лет до н.э.
- 6.20. $2,7 \cdot 10^{12} \text{ з}$.
- 6.22. $0,0014 \%$.
- 6.23. а) 5,7; б) 4,7.
- 6.24. $\nu = k[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$.
- 6.25. $\Delta G^\circ = -2875 \text{ кДж}$.
- 6.26. $\approx 10^{-16} \text{ М}$.
- 6.27. $\Delta G^\circ = -4770,4 \text{ кДж}$, $E^\circ = 0,82 \text{ В}$.
- 6.29. $c_{\text{Cd}^{2+}} = 0,57 \cdot 10^{-7}$, $c_{\text{Ca}^{2+}} = 0,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абиота 284
Автокатализ 231-232
Адсорбция
 физическая 225
 уравнение изотермы
 Ленгмюра 226-227
Азот
 кругооборот в природе 316-318
 оксиды, экологические проблемы 288-291, 293
Аквакомплексы, гидролиз 131-132
Активированный комплекс 190-195, 207-208
Активность (и) 78-82
 ионов в водных растворах 81-82, 154-158
 коэффициент 80-82, 155-158
 вычисление для ионов в водных растворах 82
Активные центры ферментов 228-229
Альфа-распад (α -распад) 248
Аммиак
 как лиганд 20-22, 134-139
 синтез 225-226
Амфотерные
 гидроксиды 112-114
 оксиды 112-114
Анализ
 активационный 275-276
Антинейтрино, образование при радиоактивном распаде 249-251
Аррениуса
 зависимость $\ln k - 1/T$ 218
 уравнение 190, 293
Атмосфера 281-283, 285-286
 загрязнения локальные и региональные 290-291
 химические реакции
 в стратосферном слое 291-293
 в тропосферном слое 286-291
Атомная бомба 262-264
Белоусова-Жаботинского реакция 231-233
Белки 227-230
Бета-распад (β -распад) 249
Биогеохимические циклы веществ 284
 азота 316-318
 углерода 314-316
Биологические эффекты ионизирующих излучений 270-272
 биологический период полувыведения 271
 действие больших и малых доз 271-272
 дозы излучения 270-272
 эффективный период воздействия 271-272
Биосфера 282
Биоты 284
Бифуркации точка 233-234
Буферные растворы 116-120
 емкость 118
 уравнение Гендерсона – Хассельбаха 118-120
Вероятность термодинамическая 62-65
Вода (ы)
 умягчение 301-302
 экологические проблемы 294-304
Волновой пакет 233-234
Гамма-излучение (γ -лучи) 249-250
Генезис химических элементов на Солнце и звездах 264-267
Генри
 постоянная 337
Геосферы 281
Гетерогенный катализ (см. Катализ)
Гетерополисоединения 12, 15-16
Гиббса энергия (свободная энергия) 69-74
 зависимость
 от давления 85
 от температуры 72-74, 94
 и направление самопроизвольных процессов 71

- неравновесные системы 85-88
 образования стандартная 72, 74
 значения (таблица) 332-335
 связь с константой равновесия 86-89
 вычисление 72
 электрохимического процесса 161-163
 Гидроксиды металлов 112
 Гидроксиды металлов
 амфотерные 113-114
 основные 112-113
 растворимость 152-154
 Гидроксогруппы оловые 12
 Гидролиз (а)
 константа 128
 солей 128-134
 Гидросфера и ее составляющие части 282
 Мировой океан 294-297
 анаэробные условия 295-296
 аэробные условия 295
 загрязнения 2996-297
 озера 297-299
 загрязнение 299
 реки 299-302
 биологические процессы 300
 загрязнение 300-301
 процессы в устьях рек 301
 химические процессы 299-300
 питьевая вода 301-302
 подземные воды 302-304
Гротгуса – Дрепера закон 211

 Двойная соль 5-6
Дебая – Хюккеля
 предельный закон 82, 157
 расширенное уравнение 157
 Дейтроны 252-253
 Дентатность лигандов 9-11
 Диаграмма (ы)
 орбитальные 24-25
 «потенциал-рН» (*Пурбе*) 142-145
 Диамагнитные свойства
 комплексных ионов 24-25, 28-29
 Диспропорционирования реакции 126-127
 Диффузия как скоростьопределяющий фактор 205-206

 Закон (ы)
 Гротгуса – Дрепера 211
 Ламберта – Беера 212-213
 термодинамики
 первый 53-61
 второй 61
 третий 62
 нулевой 54
 объединенный (первый и второй) 68-69

Эйнштейна – Штарка 211
 Значащие цифры 323-324

 Излучения ионизирующие 248-252
 биологические эффекты 270-272
 методы регистрации 255-257
 Изобарно-изотермический потенциал 72
 Изомерия комплексных соединений 41
 геометрическая 41-43
 транс-, цис- 42-43
 гидратная 41-42
 ионизационная 41
 координационная 42
 оптическая 43-44
 лево- и правовращающие
 изомеры 43-44
 энантиомеры 43
 рацематная смесь энантиомеров 43
 Изополисоединения 12-15
 Изотерма *Ленгмюра* 226-227
 Ингибиторы
 как отрицательные катализаторы 217
 Индукционный период 172
 Интерференция в колебательных процессах 233-234
 Ионизация
 кислот и оснований 103-112
 Ионная сила раствора 157
 Ионы
 комплексные 6-8
 металлидов (Na^+ и др.) 47

 Кадмий, токсичные свойства 297, 312-313
 Калий (и натрий)
 биологическая роль 309
 как элемент питания растений 306
 Кальций, ионы
 в подземных водах 303-304
 удаление при умягчении воды 301
 Карбонилы как лиганды в комплексах 28, 39-41
 Катализ 216
 гетерогенный 217, 223-227
 активные центры 223-225, 228-229
 гомогенный 217, 220-223
 кислотно-основной 218, 224
 мицеллярный 217
 окислительно-восстановительный 218
 ферментативный 217, 227-231
 Катализаторы 216-231
 действие промоторов 217
 кислотно-основных реакций 218
 окислительно-восстановительных реакций 218, 224
 отравление (действие ядов) 218
 центры активные 223-225

- кислоты *Бренстеда* 224
 кислоты и основания *Льюиса* 224
 на основе металлов 224-226
- Каталитические реакции
 гомогенные, скорость 222-223
 энергия активации 218-220
- Карбонилы переходных металлов 40-41
- Квантовый выход реакции 212-213
- Кинетика химических реакций 171
 быстрых и медленных в водных растворах 205-207
 роль клеточного эффекта 204-205
 диффузионноконтролируемых 206
 фотометрических 209-214
- Кинетическое (ие) уравнение (ия)
 второго порядка 200-202
 дифференциальное 196
 интегральное 196
 первого порядка 198-200
 третьего порядка 202
- Кислород
 в атмосфере 286-293
 синглетное состояние 210-211
 триплетное состояние 210-211
- Кислот и оснований теории
Бренстеда – Лоури 103-105
Льюиса 6
- Кислота (ы)
 дипротонные 108-110
 ионизация (ии) 105-112
 константа 105-110
- Кислотно-основные
 катализаторы 218
- Кислотности константа, значения (таблица) 336
- Кислотные дожди 288-291
- Кластерные соединения 12
- Кобальта (и железа)
 биологическая роль 309,311
 комплексные соединения 37-40
- Когерентность в химических реакциях 231-235
 волновой пакет 233
 дефазирование 234
 интерференция 233
 квантовая 231, 234-235
 макроскопическая 231
 точка бифуркации 233
 фаза когерентного ансамбля 234
- Колебательные реакции 231-235
- Комплексные соединения 5
 внутренняя и внешняя координационные сферы 7
 высокоспиновые 24-25
 изомерия (см. Изомерия)
 комплексный ион 5-8
 комплексообразователь 6, 9
- лиганды 6
 амбидентатные 11
 монодентатные 9
 названия 17-18
 π-акцепторные 40
 π-донорные 37-40
 полидентатные 9-11
 спектроскопический ряд 28
 хелатные 10-11
- магнитные свойства 24-30
 многоядерные 11-12
 низкоспиновые 24-25
 номенклатура 16-20
 октаэдрические 26-34
 плоскоквадратные 34-36
 практическое применение 44-45
 состав 6-8
 спектроскопические свойства 30-31
 устойчивость в водных растворах 20-23
 химическая связь 23
 метод валентных связей 24
 метод молекулярных орбиталей 36-40
 представления *Вернера* 23
 теория кристаллического поля 26-30
 теория поля лигандов 26-28
- Комплексонометрия 22
- Комплексообразование
 равновесие реакции 134-139
 и растворимость осадков 114-116
- Комплиментарность фермента и субстрата 228
- Константа (ы)
 гидролиза 128-134
 ионизации
 кислот 105-110
 оснований 110-111
Михаэлиса 230-231
 нестойкости комплексных соединений 21
 образования комплексных ионов 20
 общая 21, 135-139
 ступенчатые 20, 135-139
- Константа (ы) химического равновесия 86-92
 возможная взаимосвязь с константой скорости реакции 181-182
 выраженная
 в общем виде 86
 через активности 90, 158-163
 через концентрации 89, 159
 зависимость от
 давления 96-97
 температуры 94-96
 кислотно-основного 159-161
 связь с
 ΔG° , 87-89
 E° 161-163
 смешанная 159

- термодинамическая 158
 Координата реакции 191
 Координационное число
 комплексообразователя 7-8
 Координационные соединения 6 (см. ком-
 плексные соединения)
 Краун-эфиры 45-47
 Криптанды 47
 Криптаты 47
- Лазерная химия 216
Ламберта – Беера закон 212-213
Ленгмюра изотерма 227
 Летучесть (фугитивность) 78-79
 Лиганды (см. Комплексные соединения)
 Литосфера 282
 Льюиса
 объяснение природы химической связи в
 комплексах 6-11
 теория кислот и оснований 6
 типы кислотных центров катализаторов 224
- Макросостояние системы 62
 Медь
 биологическая роль 309-311
 комплексные соединения с аммиаком 7, 20-
 22
- Международная система единиц,
 переходные множители 329
 Мезоны 246
 Мембраны
 клеток в живых организмах 47
 Металлы
 как катализаторы 224-226
 трансурановые
 номенклатура 269-270
 синтез 267-270
- Метод валентных связей
 комплексные соединения 24-24
 Метод молекулярных орбиталей
 комплексные соединения 36-40
 Методы активации молекул 209-211, 214-216
 Механизм
 действия ферментов 227-229
 химических реакций 174-181
 и уравнение скорости 177-179
- Микросостояния системы 63-65
 Микроэлементы в биологических системах
 309-313
Михаэлиса константа 230-231
Михаэлиса – Ментэн уравнение 230-231
 Молекулярность реакции 175
 Молекулярные орбитали
 в комплексных соединениях 36-40
 несвязывающие 36-38
- Молярные доли комплексных
 ионов в растворе 136-139
 Натрий (я)
 роль в живых организмах 47
 Нейтрино (антинейтрино) 249-252
 Нейтроны
 в цепных реакциях деления ядер 259-262
Нернста уравнение 139
 Нитрат-ион и нитрит-ион, экологические про-
 блемы 306-307
 Номенклатура
 комплексных соединений 16 - 20
 Нуклид (ы) 245-248
 Нуклон (ы) 245
 Озон
 экологические проблемы 288, 291-293
 Окислительно-восстановительные реакции
 равновесия 139-145
 Оксиды
 азота, экологические проблемы 289-291,
 293
 металлов 112-114
 амфотерные 113
 основные 112-114
 серы диоксид
 производство серной кислоты 226
 экологические проблемы 287-288
 углерода (диоксид)
 растворимость в воде 76, 82-84, 287-289,
 303-304
 кругооборот в природе 314-316
 Октаэдрические комплексы
 высокоспиновые 24, 29
 низкоспиновые 24, 29
 энергия расщепления в кристаллическом
 поле 27-32
 эффект Яна Теллера 32-34
 Основание (я)
Бренстеда – Лоури 110
Льюиса 6, 9-11
 Основности константа, значения (таблица) 336
- Парамагнитные свойства
 комплексов 25, 28-30
 Параметр расщепления полем
 октаэдрическим 27-32
 тетраэдрическим 34-35
 Первый закон термодинамики 53-61
 Переходное состояние 190-192
 Переходные металлы
 образование комплексных соединений 9
 оксиды 112-114
 Период
 полувыведения из живого организма 271
 полупревращения 198-199

- полураспада 199-200, 254-255
- Периодическая таблица
перспективы расширения 269
- Пероксиды
экологическая роль 290
- Плутоний
открытие 267
получение в ядерных реакторах 261-262, 267
токсичность 269
как ядерное топливо 261-262
- Поверхностноактивные вещества (ПАВ)
как загрязняющие вещества 300-301
- Поверхность потенциальной энергии 191
- Позитронный распад 250
- Полинга
электроотрицательность
значения (таблица) 330
- Порядок реакции 176-177, 197-203
определение 202-203
- Потенциал
изобарно-изотермический 72
химический 76-84, 154-156
- Почва 304
биodeградация органических остатков 308
гумус 304-306
загрязнение радионуклидами 313-314
минеральные компоненты 304-305
питательные вещества, 306-308
- Принцип
микроскопической обратимости 182-183
стационарных концентраций 180
- Производство растворимости
значения (таблица) 337
и растворимость малорастворимых ионных соединений 145-149
- Процесс термодинамически обратимый (и не-обратимый) 55-57
- Лурбе* диаграмма 142-145
- Путь (координата) реакции 191
- Работа
максимальная полезная 70
полезная 55, 70-74
расширения 54-57
- Равновесие химическое 71, 86
- Радиоактивность
единицы 256-257
- Радиоактивные изотопы 246-248
- Радиоактивный распад
альфа-распад 228
бета-распад 241
гамма-излучение 249-250
позитронный распад 250
- Радионуклид (γ) 246
виды излучений 248-252
методы регистрации 255-256
период полувыведения биологический 271
период полураспада 254-255
применение 273-276
определение возраста археологических материалов и минералов 273-275
определение механизма химических реакций 275
терапия и диагностика в медицине 276
- Радиусы
атомные значения (таблица) 330
ионные значения (таблица) 330
- Распад радиоактивный 245-252
и устойчивость ядер 246-248
- Растворение веществ в воде (таблица) 340
- Растворимость (веществ)
амфотерных гидроксидов 152-154
влияние гидролиза 146-149
влияние комплексообразования 149-152
карбонатов и сульфидов 147-149
- Растворы
стандартные состояния 79-81
кинетика реакций 204-208
быстрые и медленные реакции 205-207
- Рацематы 43
- Реакционное пространство 172
- Рентгеновское излучение 251
- Ртуть, токсичные свойства 297
- Ряд (γ)
лигандов спектрохимический 28
радиоактивного распада 251
- Самовоспламеняющиеся смеси газов, 186
- Свинец, токсичные свойства 311-312
- Свободные радикалы 184-187
- Свободная энергия системы 73 (см. *Гиббса* энергия)
- Связи химические (см. Химические связи)
- Сечение
реакции 193
столкновения 193
- Серебро
аммиачные комплексы 134-139
растворимость AgCl в присутствии избытка ионов Cl^- 151-152
- Сиджвика* правило 40
- Синглетное состояние молекулы O_2 210-211
- Синтез (ядер)
термоядерный 262-264
холодный ядерный 264
фотоядерный 264
- Скорость радиоактивного распада 254

- Скорость химических реакций 171-195
(см. Кинетика химических реакций)
зависимость от ряда факторов 173-174
дифференциальное 196
интегральное 196
- Скоростьюопределяющая стадия реакции 176
- Смог химический 290
- Состояние
бесконечно разбавленных растворов 80-81, 156
возбужденное молекул 209-211
растворов с постоянной ионной силой 156-158
сравнения 155
химического равновесия 71, 86
- Спектрохимический ряд лигандов 28
- Спин электрона (ов)
влияние на химическую активность молекул 210
- Сродство
атомов к электрону значения (таблица) 331
- Стандартное состояние 155
газов 79
растворов 80-81
- Стерический фактор 179-190
- Сцинтилляционный счетчик 256
- Счетчик *Гейгера – Муллера* 255-256
- Теория
активированного комплекса 187, 190-195
кристаллического поля 26-30
поля лигандов 26-28
столкновений 187-190
- «Тепличный» эффект 287-288
- Теплоемкость
зависимость от температуры 59-61
- Теплосодержание
(см. Энтальпия)
- Теплота
как форма обмена энергией между телами 54
- Термодинамика 53
химическая 53
- Термодинамическая вероятность состояния системы 62
- Термодинамический (ие)
параметры 53-54
функции
перехода 54
состояния 54
- Термоядерный синтез 262-264
управляемый 263-264
на Солнце и звездах 264-267
- Титрование
кисотно-основное, 120
точка эквивалентности 120
сильной кислоты сильным основанием 120-122
слабой кислоты сильным основанием 122-125
- Точка
бифуркации 233-234
- Трансурановые элементы
номенклатура 269
синтез 267-270
- Триpletное состояние молекулы O_2 210-211
- Тритий
как компонент топлива водородной бомбы 263
радиоактивный распад 263
- Универсальная молярная газовая постоянная, значения (таблица) 329
- Уравнение (я)
Гендерсона – Хассельбаха 118-120
Гиббса – Гельмгольца 72
Гюнтельберга 158
Дебая – Хюккеля 157
Дэвиса 158
кинетическое 196-203
сечение реакции 193
сечение столкновения 188, 193
стерический фактор 189
Ламберта-Бееера 212
Михаэлиса – Ментэн 230-231
Нернста 139
Стокса – Эйнштейна 206
Граутица-Льюиса 205
Эйринга 195
- Уран
изотопы 259-262
ряд радиоактивного распада 252
как ядерное топливо 260-262
- Фаза (ы)
когерентного ансамбля 234
- Ферменты (энзимы) 227-229
- Ферментативный катализ 227-231
активные центры ферментов 228-229
комплиментарность 228
механизм 228-231
субстрат 228
- Физические
константы, значения (таблица) 329
- Флюоресценция 211
- Фосфор
поведение в почве 306-308
как элемент питания растений 307-308
экологические проблемы 308
- Фосфоресценция 211
- Фотохимические реакции
квантовый выход 212
основные законы 211-213
первичный и вторичные процессы 209, 211-212
практическое применение 214
прямые и не прямые 209-211

- роль мультиплетности молекул 210-211
- фотосенсибилизаторы 211
- Фреоны, экологический аспект 292-293
- Фугитивность (летучесть) 78-79
- Функция (ии)
 - перехода 54
 - состояния 54
- Хелат-эффект 45, 305-306
- Хемосорбция 225
- Химическая
 - кинетика 171
- Химическая (ие) реакция (ии)
 - Белоусова – Жаботинского* 231-232
 - гидролиза 128-134
- Химическая (ие) реакция (ии)
 - молекулярность 175, 187, 205
 - нейтрализации 104-105
 - окислительно-восстановительные, равновесие 139-145
 - параллельные 172
 - плазмохимические 215-216
 - последовательные 172
 - порядок 176-177, 197-203
 - радиационно-химические 215
 - сложные 174
 - цепные (см. Цепные реакции)
- Химический потенциал 76-84, 154-156
- Цепной взрыв 186
- Цепные реакции
 - деления ядер 261-264
 - химические
 - неразветвленные 183-187
 - разветвленные 183-185
- Эйнштейна – Штарка* закон 211
- Эйринга* уравнение 195
- Экологические факторы, 284
- Экология 284
- Экосистема, 284
- Электродные потенциалы стандартные значения (таблица) 339-340
- Электронный захват ядром 250-251
- Электроотрицательность значения (таблица) 330
- Элемент (ы) химический (ие)
 - генезис на Солнце и звездах 264-267
 - трансурановые, синтез 267-270
- Элементарная стадия реакции 174-181
- Энантиомеры 43
- Энергия
 - активации
 - истинная 218
 - эффективная 218-219
 - и скорость реакций 188-189
 - каталитических реакций 218-220
 - реакций в растворах 205
 - внутренняя 57-58
 - Гельмгольца* 69-70
 - (см. *Гельмгольца* энергия)
 - Гиббса* 69-74
 - (см. *Гиббса* энергия)
 - ионизации атомов значения (таблица) 331
 - комплексных соединений 27-30
 - связи ядра 257-259
 - ядерных реакций 259-260
- Энтальпия, 58-61
 - зависимость от температуры 59-61
 - образования стандартная 58
 - расширения идеального газа 60-61
 - значения (таблица) 332-335
- Энтропия 61
 - абсолютные значения веществ в стандартном состоянии 67
 - значения (таблица) 332-335
 - активации 219
 - зависимость от температуры 67-68
 - изменение в результате химических реакций 67-68
 - термодинамическое определение 65-67
 - вещества в разных фазовых состояниях (качественная оценка) 67
- Ядро
 - силы связи 246
 - состав 246
- Ядерное сечение 260
- Ядерные реакции 245
 - при бомбардировке ядер 245, 252-253
 - деления тяжелых ядер 259-260
 - критическая масса 260-261
 - в реакторах 260-262
 - бридерных 261-262
 - синтез легких ядер 262-264
- Яна – Теллера* эффект 32-34

Учебное издание

ВОЛЬХИН Владимир Васильевич

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ

Учебное пособие

Лит. редактор Н.Г. Важенина
Техн. редактор и корректор Г.Я. Шилоносова

Лицензия ЛР № 020370 от 29.01.97

Подписано в печать 22.05.02. Формат 70×100/16.
Печать офсетная. Набор компьютерный. Усл.печ. л. 30,8.
Уч.-изд. л. 29,8. Тираж 500. Заказ № 1400.

Подготовка оригинал-макета – «Электронные издательские системы»
614600, г. Пермь, Комсомольский пр., 29а, к.113
тел. (3422) 198-033

Редакционно-издательский отдел
Пермского государственного технического университета
Адрес: 614600, Пермь, Комсомольский пр., 29а

Отпечатано в соответствии с качеством диапозитивов заказчика
в издательско-полиграфическом комплексе «Звезда»
614600, г. Пермь, ГСП-131, ул. Дружбы, 34

периодные металлы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB2	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1,008 1H водород [He]2s	9,012 4Be бериллий [Ne]3s	22,990 11Na натрий [Ne]3s	47,867 22Ti титан [Kr]4d5s	50,942 23V ванадий [Kr]4d5s	51,996 24Cr хром [Kr]4d5s	54,938 25Mn марганец [Kr]4d5s	55,845 26Fe железо [Kr]4d5s	58,933 27Co кобальт [Kr]4d5s	58,693 28Ni никель [Kr]4d5s	63,546 29Cu месь [Kr]4d5s	65,39 30Zn цинк [Kr]4d5s	69,723 31Ga галлий [Kr]4d5s	12,011 6C углерод [Ne]3s3p	14,007 7N азот [Ne]3s3p	15,999 8O кислород [Ne]3s3p	18,998 9F фтор [Ne]3s3p	4,003 2He гелий [He]2s2p
6,941 3Li литий [Ne]3s	24,305 12Mg магний [Ar]4s	22,990 11Na натрий [Ne]3s	44,956 21Sc скандий [Kr]4d5s	50,942 23V ванадий [Kr]4d5s	51,996 24Cr хром [Kr]4d5s	54,938 25Mn марганец [Kr]4d5s	55,845 26Fe железо [Kr]4d5s	58,933 27Co кобальт [Kr]4d5s	58,693 28Ni никель [Kr]4d5s	63,546 29Cu месь [Kr]4d5s	65,39 30Zn цинк [Kr]4d5s	10,811 5B бор [Ne]3s3p	14,007 7N азот [Ne]3s3p	15,999 8O кислород [Ne]3s3p	18,998 9F фтор [Ne]3s3p	20,180 10Ne неон [Ne]3s3p	
85,468 37Rb рубидий [Xe]6s	87,62 38Sr стронций [Xe]6s	138,906 57La лантан [Rn]6d7s	88,906 39Y иттрий [Xe]5d6s	92,906 41Nb ниобий [Xe]4f5d	95,94 42Mo молибден [Xe]4f5d	98,906 43Tc технеций [Xe]4f5d	101,07 44Ru рутения [Xe]4f5d	102,906 45Rh родий [Xe]4f5d	106,42 46Pd палладий [Xe]4f5d	107,868 47Ag серебро [Xe]4f5d	112,411 48Cd кадмий [Xe]4f5d	114,818 49In индий [Kr]4d105s	12,011 6C углерод [Ne]3s3p	14,007 7N азот [Ne]3s3p	15,999 8O кислород [Ne]3s3p	18,998 9F фтор [Ne]3s3p	20,180 10Ne неон [Ne]3s3p
132,905 55Cs цезий [Rn]7s	137,327 56Ba барий [Rn]7s	178,49 72Hf гафний [Rn]5f6d	173,054 71Lu лютеций [Xe]4f5d	180,948 73Ta тантал [Rn]5f6d	183,84 74W вольфрам [Rn]5f6d	186,207 75Re рений [Rn]5f6d	190,23 76Os осмий [Rn]5f6d	192,227 77Ir иридий [Rn]5f6d	195,078 78Pt платина [Rn]5f6d	196,967 79Au золото [Rn]5f6d	200,59 80Hg ртуть [Xe]4f5d	207,2 82Pb свинец [Xe]4f5d	208,980 83Bi висмут [Xe]4f5d	208,982 84Po полоний [Xe]4f5d	209,987 85At астат [Xe]4f5d	222,018 86Rn радон [Xe]4f5d	
223,020 87Fr франций [Rn]7s	226,025 88Ra радий [Rn]7s	261,108 104(Db) дубний [Rn]5f6d	261,108 105(Jf) жолотий [Rn]5f6d	262,113 106(Rf) резерфордий [Rn]5f6d	265 108(Hn) ганний [Rn]5f6d	268 109(Mt) мейтнерий [Rn]5f6d	272 110 [Rn]5f6d	272 111 [Rn]5f6d	272 112 [Rn]5f6d	272 113 [Rn]5f6d	272 114 [Rn]5f6d	272 115 [Rn]5f6d	272 116 [Rn]5f6d	272 117 [Rn]5f6d	272 118 [Rn]5f6d	272 119 [Rn]5f6d	272 120 [Rn]5f6d

благородные газы

19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36													
1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s	8s	9s	10s	11s	12s	13s	14s	15s	16s	17s	18s													
1,674 3Li литий [He]2s	3,104 4Be бериллий [He]2s	6,941 5B бор [He]2s2p	9,012 6C углерод [He]2s2p	12,011 7N азот [He]2s2p	15,999 8O кислород [He]2s2p	18,998 9F фтор [He]2s2p	20,180 10Ne неон [He]2s2p	24,305 12Mg магний [Ne]3s	26,982 13Al алюминий [Ne]3s3p	28,086 14Si кремний [Ar]3d104s	30,974 15P фосфор [Ar]3d104s	32,066 16S сера [Ar]3d104s	35,453 17Cl хлор [Ar]3d104s	39,948 18Ar аргон [Ar]3d104s	83,80 36Kr криптон [Kr]4d105s	131,29 54Xe ксенон [Kr]4d105s	222,018 86Rn радон [Xe]4f145d10													
22,990 11Na натрий [Ne]3s	24,305 12Mg магний [Ar]4s	26,982 13Al алюминий [Ne]3s3p	28,086 14Si кремний [Ar]3d104s	30,974 15P фосфор [Ar]3d104s	32,066 16S сера [Ar]3d104s	35,453 17Cl хлор [Ar]3d104s	39,948 18Ar аргон [Ar]3d104s	44,956 21Sc скандий [Kr]4d5s	47,867 22Ti титан [Kr]4d5s	50,942 23V ванадий [Kr]4d5s	51,996 24Cr хром [Kr]4d5s	54,938 25Mn марганец [Kr]4d5s	55,845 26Fe железо [Kr]4d5s	58,933 27Co кобальт [Kr]4d5s	58,693 28Ni никель [Kr]4d5s	63,546 29Cu месь [Kr]4d5s	65,39 30Zn цинк [Kr]4d5s													
6,941 3Li литий [Ne]3s	9,012 4Be бериллий [Ne]3s	12,011 6C углерод [Ne]3s3p	14,007 7N азот [Ne]3s3p	15,999 8O кислород [Ne]3s3p	18,998 9F фтор [Ne]3s3p	20,180 10Ne неон [Ne]3s3p	24,305 12Mg магний [Ar]4s	26,982 13Al алюминий [Ne]3s3p	28,086 14Si кремний [Ar]3d104s	30,974 15P фосфор [Ar]3d104s	32,066 16S сера [Ar]3d104s	35,453 17Cl хлор [Ar]3d104s	39,948 18Ar аргон [Ar]3d104s	44,956 21Sc скандий [Kr]4d5s	47,867 22Ti титан [Kr]4d5s	50,942 23V ванадий [Kr]4d5s	51,996 24Cr хром [Kr]4d5s	54,938 25Mn марганец [Kr]4d5s	55,845 26Fe железо [Kr]4d5s	58,933 27Co кобальт [Kr]4d5s	58,693 28Ni никель [Kr]4d5s	63,546 29Cu месь [Kr]4d5s	65,39 30Zn цинк [Kr]4d5s	69,723 31Ga галлий [Kr]4d105s	72,61 32Ge германий [Kr]4d105s	74,922 33As мышьяк [Kr]4d105s	78,96 34Se селен [Kr]4d105s	83,80 36Kr криптон [Kr]4d105s	131,29 54Xe ксенон [Kr]4d105s	222,018 86Rn радон [Xe]4f145d10

Названия и символы элементов, приведенных в круглых скобках, рекомендованы ИЮПАК для временного применения.