

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.Ломоносова

Л.С.Гузей

Лекции по общей химии
Часть 2

Издательство Московского университета

1988

Гузей Л.С. Лекции по общей химии. - М.: Изд-во МГУ,
1988. - 74с. - ISBN 5-211-00703-4.

Предлагаемые "Лекции по общей химии" служат продолжением изданных в 1984 г. В последних содержались темы: "Строение атома", "Химическая связь", "Химическая термодинамика", "Химическая кинетика" и "Химическое равновесие". В настоящем издании - "Электролиты", "Окислительно-восстановительные процессы" и "Комплексные соединения". В книге на современном научном и методическом уровнях обсуждаются важнейшие разделы вузовского курса "Общая химия". Они сопровождаются большим числом вопросов и задач, которые, с одной стороны, позволяют проверить усвояемость предмета студентами, а с другой, могут служить ориентиром для преподавателя в отношении программных требований.

Предназначена в первую очередь для преподавателей вузов. В то же время может быть использована и студентами.

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

Рецензенты:

доктор химических наук Л.М.Витинг,
доктор педагогических наук О.С.Зайцев

077(02)-88-заказная
ISBN 5-211-00703-4

Издательство Московского университета, 1988 г.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ

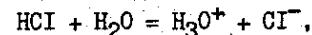
§ I. Определения

Электролитами называются вещества, обладающие ионной проводимостью. Это значит, что электрический ток в них переносится ионами* (а не электронами, как в металлах); процесс прохождения тока сопровождается окислительно-восстановительными реакциями на электродах, т.е. химическими превращениями вещества-электролита - электролизом.

Свойство быть электролитом является атрибутом не вещества, а его состояния. В состоянии электролита вещество содержит ионы (первое условие), которые могут двигаться под влиянием электрического поля (второе условие). Поясним сказанное примерами.

Вещество хлорид калия KCl состоит из ионов K^+ и Cl^- . Однако оно является электролитом лишь в жидком (расплавленном) состоянии, когда эти ионы могут двигаться. В водном растворе хлорид калия - электролит (понятно почему: имеются подвижные ионы), но в спиртовом растворе - неэлектролит, так как в последнем ионы отсутствуют.

Хлороводород HCl как таковой (газообразный, жидкий, твердый) - неэлектролит, так как не содержит ионов. Однако они появляются в результате реакции с водой:



и в водном растворе соляная кислота - электролит.

Процесс перехода вещества в состояние электролита называется электролитической диссоциацией (ей посвящен §2); он осуществляется растворением ионного вещества в соответствующем растворителе (KCl в H_2O) или взаимодействием неионного вещества с соответствующим растворителем (HCl с H_2O).

Если вещество состоит из ионов, то при достаточно высокой температуре оно может стать электролитом и в твердом состоянии, когда подвижность ионов обусловлена высокой скоростью диффузии. Температуры, при которых диффузия становится заметной, различны для разных веществ. Для некоторых сортов стекла, например,

*Термин "ион" (греч. "идуший") предложен М.Фарадеем в 1834 г. для обозначения самостоятельно существующей заряженной частицы.

электропроводность наблюдается выше 250–300°C; для диоксида циркония ZrO_2 выше 800°C и т.д. При этом кристаллическая решетка вещества должна содержать вакансии – свободные места для движения диффундирующего иона, что обеспечивается введением примесей. Например, в ZrO_2 вводят оксид трехвалентного металла (Y_2O_3), и в кристаллической решетке диоксида циркония появляются узлы, не занятые ионами кислорода – кислородные вакансии; под действием электрического поля в эти места могут перемещаться соседние ионы кислорода, осуществляя ионную электропроводимость.

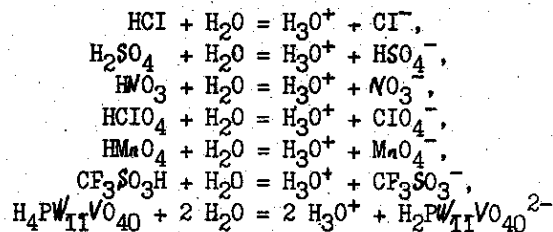
§ 2. Равновесия в растворах электролитов

Большинство химических процессов, имеющих место в природе или осуществляемых человеком, происходит в водных растворах. При этом многие вещества, особенно неорганические, переходя в водный раствор, т.е. взаимодействуя с водой, становятся электролитами. Точнее сказать, их водные растворы являются электролитами, обладают ионной электропроводимостью. По традиции, однако, электролитами называют и сами вещества, способные образовывать ионы в растворе. Мы будем следовать этой традиции. И в дальнейшем, если не будет оговорено противное, будут рассматриваться водные растворы электролитов.

По способности диссоциировать на ионы электролиты подразделяют на два класса: сильные и слабые.

Сильными называются электролиты, находящиеся в растворе только в виде ионов; молекулы растворенного вещества в них отсутствуют. Очевидно, сильными электролитами должны быть все растворимые ионные вещества, так как они и в твердом виде состоят только из ионов. Примерами таких веществ могут служить хлорид натрия $NaCl$, гидроксид калия KOH , гидроксид кальция $Ca(OH)_2$, карбонат кальция $CaCO_3$, сульфат бария $BaSO_4$, хлорид аммония NH_4Cl и др.

Сильными электролитами является небольшое число водородсодержащих соединений, необратимо взаимодействующих с водой:



– так называемые сильные кислоты.

Подавляющее большинство веществ являются слабыми электролитами. Ими называются вещества, которые при растворении не полностью диссоциируют, т.е. распадаются на ионы. В их растворах наряду с ионами имеются молекулы. Примеры таких электролитов приведены в табл. I.

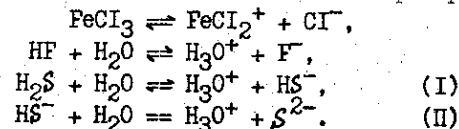
Количественно диссоциация определяется степенью диссоциации

$$\alpha = \frac{\text{Количество вещества, протиссоциировавшего на ионы}}{\text{Количество растворенного вещества}}$$

(Напомним, единицей количества вещества служит моль, так что в приведенном выражении в числителе и знаменателе числа молей.)

Для сильных электролитов очевидно, $\alpha = 1$. Для слабых – $0 < \alpha < 1$. Если $\alpha = 0$, то данное вещество – неэлектролит.

В растворах слабых электролитов имеют место равновесия между молекулами и образующимися из них ионами. Например,



Эти равновесия, как любые химические равновесия, характеризуются соответствующими константами равновесия, называемыми в этом случае константами диссоциации. Для приведенного примера диссоциации сероводородной кислоты

$$K_I = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{HS^-}}{a_{H_2S}} = 6 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{II} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{S^{2-}}}{a_{HS^-}} = 1 \cdot 10^{-14},$$

$$K = K_I \cdot K_{II} = \frac{a_{H_3O^+}^2 \cdot a_{S^{2-}}}{a_{H_2S}} = 6 \cdot 10^{-22}.$$

Последняя константа определяет суммарное уравнение диссоциации



Отметим, что в выражениях для констант диссоциации отсутствует активность воды – растворителя. Здесь и далее рассматриваются только такие разбавленные растворы, в которых можно пренебречь изменением концентрации, следовательно активности, воды при их образовании; в этом случае активность воды в растворе остается практически той же, что и в чистой воде: $a_{H_2O} = 1$.

Диссоциация слабого электролита всегда происходит ступенчато (и каждая ступень имеет собственную константу диссоциации), причем диссоциация по каждой следующей ступени по очевидным причинам во много раз слабее, чем по предыдущей (однако имеются и исключения из этого правила). Величина константы диссоциации определяет силу электролита; чем она больше, тем электролит сильнее. В табл. I приведены примеры слабых электролитов с их константами диссоциации K (а также рK $\equiv -\lg K$, что часто удобнее для применения в расчетах).

Т а б л и ц а I
Константы диссоциации слабых электролитов

Формула	K	рK	Формула	K	рK
I	2	3	4	5	6
К и с л о т ы					
HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,2	$H_4P_2O_7$	(I) $1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,3		(II) $1,1 \cdot 10^{-2}$	2,0
H_5IO_6	(I) $3,1 \cdot 10^{-2}$	1,5		(III) $2,1 \cdot 10^{-7}$	6,7
	(II) $7,1 \cdot 10^{-9}$	8,1	H_3PO_3	(IV) $4,1 \cdot 10^{-10}$	9,4
	(III) $2,5 \cdot 10^{-13}$	12,6		$7,9 \cdot 10^{-2}$	1,1
H_2O_2	$2,6 \cdot 10^{-12}$	11,6	H_3AsO_4	(I) $5,9 \cdot 10^{-3}$	2,2
H_2S	(I) $6 \cdot 10^{-8}$	7,2		(II) $1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
	(II) $1 \cdot 10^{-14}$	14		(III) $3,9 \cdot 10^{-12}$	11,4
H_2SO_3	(I) $1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8	H_2CO_3	(I) $1,3 \cdot 10^{-4}$	3,9
	(II) $6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2	("истинная")		
H_2SO_4	(II) $1,2 \cdot 10^{-2}$	1,9	("кажущаяся") (I)	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,3
$H_2S_2O_3$	(I) $2,2 \cdot 10^{-1}$	0,7	(II)	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,3
	(II) $2,8 \cdot 10^{-2}$	1,6	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,1
H_2Se	(I) $1,7 \cdot 10^{-4}$	3,8	H_2SiO_3	(I) $2,2 \cdot 10^{-10}$	9,7
	(II) $1 \cdot 10^{-11}$	11		(II) $1,6 \cdot 10^{-12}$	11,8
H_2SeO_4	(II) $1,2 \cdot 10^{-1}$	1,9	H_4SiO_4	(I) $2 \cdot 10^{-10}$	9,7
H_2Te	(I) $1,0 \cdot 10^{-3}$	3,0		(II) $2 \cdot 10^{-12}$	11,7
				(III) $1 \cdot 10^{-12}$	12,0
HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	3,4		(IV) $1 \cdot 10^{-12}$	12,0
H_3PO_4	(I) $7,5 \cdot 10^{-3}$	2,1	$H_2P_6O_2$	(I) $2 \cdot 10^{-16}$	15,7
	(II) $6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2			
	(III) $1,3 \cdot 10^{-12}$	11,9			

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6
H_3BO_3	(I) $5,8 \cdot 10^{-10}$	9,2	H_2MoO_4	(II) $1 \cdot 10^{-6}$	6
	(II) $1,8 \cdot 10^{-13}$	12,7			
	(III) $1,6 \cdot 10^{-14}$	13,8			
$H_2B_4O_7$	(I) $1 \cdot 10^{-4}$	4	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,7
	(II) $1 \cdot 10^{-9}$	9	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,7
H_2CrO_4	(II) $3,2 \cdot 10^{-7}$	6,5	C ₆ H ₅ COOH	$6,6 \cdot 10^{-5}$	4,2
О с н о в н и я					
NH ₄ OH ("кажущаяся")	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,7	Zn(OH) ₂	(II) $4 \cdot 10^{-5}$	4,4
("истинная")	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2	Cr(OH) ₃	(III) $1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Pb(OH) ₂	(I) $9,6 \cdot 10^{-4}$	3,0	Mn(OH) ₂	(II) $5,0 \cdot 10^{-4}$	3,3
Al(OH) ₃	(III) $1,4 \cdot 10^{-9}$	8,9	Fe(OH) ₂	(II) $1,3 \cdot 10^{-4}$	3,9
Mg(OH) ₂	(II) $2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6	Fe(OH) ₃	(II) $1,8 \cdot 10^{-11}$	10,7
Ca(OH) ₂	(II) $4,3 \cdot 10^{-2}$	1,4		(III) $1,3 \cdot 10^{-12}$	11,9
Cu(OH) ₂	(II) $3,4 \cdot 10^{-7}$	6,5	Co(OH) ₂	(II) $4 \cdot 10^{-5}$	4,4
AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$	4,0	CH ₃ NH ₂	$4,2 \cdot 10^{-4}$	10,6
С о л и					
PbBr ₂	(I) $1,4 \cdot 10^{-1}$	0,8	AgNO ₃	1,2	-0,1
	(II) $7,1 \cdot 10^{-2}$	1,1	AgCl	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,7
AlF ₃	(I) $1,4 \cdot 10^{-4}$	3,9	ZnCl ₂	(I) 2,6	-0,4
	(II) $9,6 \cdot 10^{-6}$	5,0		(II) 1,5	-0,2
	(III) $7,4 \cdot 10^{-7}$	6,1	HgCl ₂	(I) $3,3 \cdot 10^{-7}$	6,5
NaNO ₃	3,9	-0,6		(II) $1,8 \cdot 10^{-7}$	6,7
Na ₂ SO ₄	(II) 0,19	0,7	FeCl ₃	(I) 1,10	-1
CuSO ₄	$4,5 \cdot 10^{-3}$	2,3		(II) $2,2 \cdot 10^{-1}$	0,6
CuCl ₂	(I) 4,3	-0,6		(III) $3,3 \cdot 10^{-2}$	1,5
	(II) 0,8	0,1	Fe(SCN) ₃	(II) $5 \cdot 10^{-2}$	1,3
				(III) $1,1 \cdot 10^{-3}$	3,0

§ 3. Активность и концентрация ионов

Константы диссоциации электролитов, как и любые другие константы химического равновесия, выражаются через активности¹ участвующих в равновесии химических частиц, которыми в данном случае являются недиссоциированные молекулы и образовавшиеся из них ионы.

Как известно, термодинамическая активность отличается от концентрации благодаря взаимодействию рассматриваемого химического индивида (молекулы, иона) с другими компонентами системы (в нашем случае, раствора) - молекулами растворителя, другими ионами. Связь между активностью a и концентрацией C (моль/л) дается выражением

$$a = fC,$$

в котором f - коэффициент активности, он служит мерой отличия активности от концентрации.

В бесконечно разбавленном (на практике, просто в сильно разбавленном) растворе растворенные частицы между собой не взаимодействуют (так как находятся на бесконечно больших расстояниях друг от друга), поэтому свойства такого раствора пропорциональны их концентрации. И удобно за стандартное состояние растворенного вещества (иона) (напомним, что по определению в стандартном состоянии вещество имеет активность $a^0 = 1$) принять его состояние в гипотетическом 1 М ($C = 1$ моль/л) растворе, свойства которого подчиняются законам бесконечно разбавленного раствора. В стандартном растворе $a = C = 1$ и коэффициент активности $f = 1$. На практике, конечно, такого раствора не существует; его свойства получают экстраполяцией свойств действительно сильно разбавленных растворов к раствору с $C = 1$ моль/л.

Раствор, в котором активность численно совпадает с концентрацией, называется идеальным. Очевидно, что чем сильнее разбавлен раствор, тем ближе его свойства к свойствам идеального. Можно записать, что при разбавлении (т.е. при $C \rightarrow 0$) $a \rightarrow C$ и $f \rightarrow 1$. Иными словами, в достаточно разбавленных растворах можно считать $a = C$, т.е. в выражении для констант диссоциации электролита и других констант химического равновесия активности могут быть заменены концентрациями. Например, для диссоциации сероводородной

¹Напомним, активность вещества - это отношение величины одного из его свойств (например, давления насыщенного пара) в данной системе (например, растворе) к величине того же свойства, определенной для вещества в стандартном состоянии. Очевидно тогда, $a^0 = 1$.

кислоты
$$K_I = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}, \quad K_{II} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}, \quad K = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]},$$

где квадратные скобки обозначают равновесную молярную концентрацию веществ (ионов), формулы которых в них заключены.

По мере увеличения концентрации все большее влияние на свойства раствора оказывают межионные взаимодействия, коэффициент активности все более отличается от 1 и активность от концентрации. На рис. I приведены примеры.

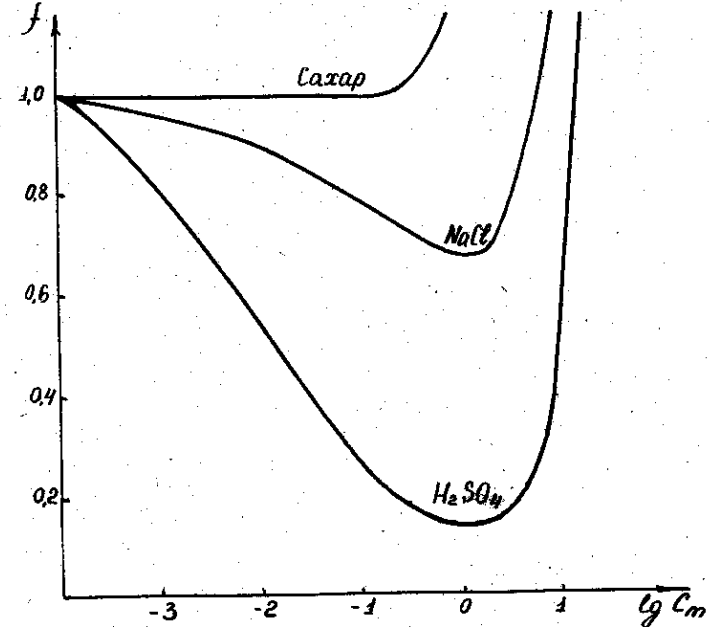


Рис. I. Зависимость от концентрации коэффициентов активности некоторых веществ в водном растворе. C_m - молярная концентрация (моль/1 кг H_2O).

В водных растворах с концентрацией ионов $< 0,01$ М коэффициенты активности ионов могут быть вычислены по уравнению Дебая - Хюккеля:

$$\lg f_i = -0,5/z_i \cdot z_i \sqrt{\mu}.$$

Здесь f_i - так называемый средний коэффициент активности электролита, равный среднему геометрическому из коэффициентов активности отдельных ионов (например, для KCl $f_i = \sqrt{f_{K^+} f_{Cl^-}}$, для $CaCl_2$ $f_i = \sqrt[3]{f_{Ca^{2+}} f_{Cl^-}^2}$). Обычно полагают, что ионы, имеющие одинаковые (по модулю) заряды, имеют равные коэффициенты активности в

одном и том же растворе (так, считают, например, $f_{K^+} = f_{NH_4^+} = f_{Cl^-}$ и т.д.). На самом деле, однако, все свойства растворов определены для веществ, т.е. для стехиометрических смесей ионов, и свойства отдельных ионов неизвестны.

В приведенном уравнении Z_+ и Z_- - заряды, соответственно, катиона и аниона; μ - так называемая ионная сила раствора - величина, учитывающая концентрации и заряды всех ионов, находящихся в растворе:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

Рассмотрим пример. Определим коэффициент активности и активности ионов в 0,005 М растворе хлорида калия.

В нем $C_{K^+} = C_{Cl^-} = 0,005$ моль/л и

$$\mu = \frac{1}{2} (0,005(+1)^2 + 0,005(-1)^2) = 0,005$$

$$\lg f_{\pm} = -0,5 |(+1)(-1)| \sqrt{0,005} = -3,5 \cdot 10^{-2}$$

Отсюда $f_{\pm} = 0,92$ и $a_{K^+} = a_{Cl^-} = 0,92 \cdot 0,005 = 0,0046$.

Видим, что даже в таком разбавленном растворе концентрация заметно отличается от активности (приблизительно на 10%). Однако в дальнейшем при обсуждении равновесий в растворах электролитов мы все же будем пользоваться концентрациями вместо активностей, так как на качественных выводах это не скажется.

Следующий пример позволяет более ясно представить сделанное упрощение. Установим связь между термодинамической (т.е. выраженной через активности) и концентрационной константами диссоциации K_B и K_C соответственно, для двухионного электролита:

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

$$K_B = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{f_{A^+}[A^+] \cdot f_{B^-}[B^-]}{f_{AB}[AB]} = f_{\pm}^2 \cdot K_C$$

(Здесь мы положили $f_{AB} = 1$, что закономерно для нейтральных молекул в разбавленных растворах. Рис.1 на примере сахара подтверждает сказанное.)

Прологарифмируем полученное выражение:

$$\lg K_B = \lg K_C + 2 \lg f_{\pm}$$

Коэффициент активности вычислим по уравнению Дебая-Хюккеля, обозначив концентрацию электролита C и степень его диссоциации α .

Ионная сила

$$\mu = \frac{1}{2} (\alpha C (+1)^2 + \alpha C (-1)^2) = \alpha C$$

и $\lg f_{\pm} = -0,5 \sqrt{\alpha C}$, или

$$\lg K_C = \lg K_B + \sqrt{\alpha C}$$

Последнее уравнение связывает величины K_B и K_C при различных концентрациях раствора и дает возможность вычисления K_B по экспериментальным данным для степени диссоциации электролита.

В табл.2 и на рис.2 в качестве примера приведены данные для уксусной кислоты; рисунок одновременно показывает область применимости уравнения Дебая-Хюккеля для вычисления коэффициентов активности.

Т а б л и ц а 2
Основные параметры процесса диссоциации уксусной кислоты в водном растворе при 25°C

C, моль/л	α	$K_C \cdot 10^5$	$K_B \cdot 10^5$
0	1	1,752	1,752
0,00002801	0,5384	1,768	1,752
0,00011135	0,3270	1,779	1,754
0,00021844	0,2470	1,781	1,751
0,0019283	0,1232	1,797	1,750
0,0024140	0,08245	1,809	1,750
0,0098421	0,04190	1,832	1,746
0,02	0,0296	1,840	1,738
0,05	0,01883	1,854	1,723
0,1	0,01331	1,846	1,695
0,2	0,009345	1,821	1,645

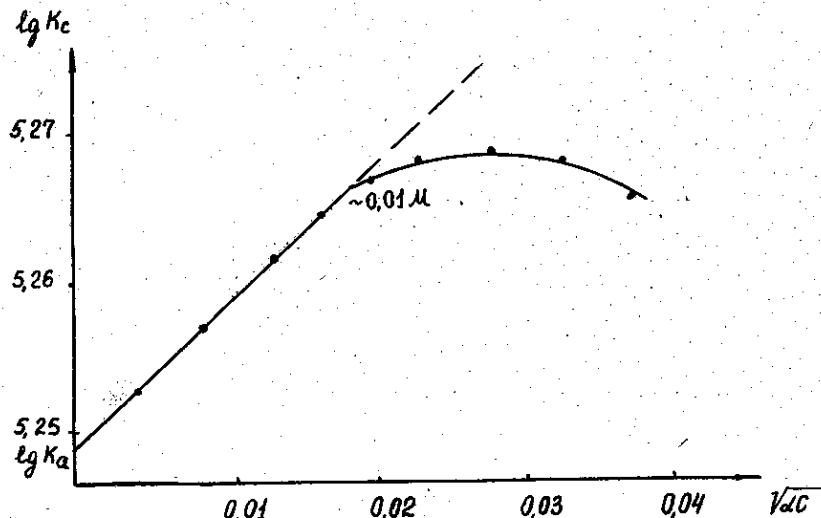


Рис.2. Зависимость концентрационной константы диссоциации K_C от концентрации и определение K_B

§ 4. Степень диссоциации

Степень диссоциации более наглядно показывает концентрации ионов в растворе, чем константа диссоциации. Установим связь между ними.

Пусть слабый электролит имеет концентрацию C , степень диссоциации α и диссоциирует с образованием m катионов и n анионов:



Тогда

$$K = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{[A_n B_m]} = \frac{(\alpha m C)^m (n \alpha C)^n}{(1-\alpha)C} = \frac{m^m \cdot n^n \cdot \alpha^{m+n} C^{m+n+1}}{1-\alpha}$$

В случае двухионного электролита ($m=n=1$):

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad (*)$$

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C}$$

При $C \rightarrow 0$, т.е. при разбавлении раствора, $\alpha \rightarrow 1$ (в этом можно убедиться, вычислив предел $\lim_{C \rightarrow 0} \alpha$ с помощью правила Лопиталя). Таким образом, в бесконечно разбавленном растворе ($C = 0$) $\alpha = 1$, и все электролиты сильные.

Выражение (*) часто (при качественном рассмотрении) используют в виде $K = \alpha^2 C$ или $\alpha = \sqrt{K/C}$, чтобы нагляднее показать связь степени диссоциации с концентрацией. Это возможно, очевидно, когда $\alpha \ll 1$.

В табл.3 приведено несколько примеров. В ней, как ни странно, указаны $\alpha \neq 1$ для сильных электролитов, т.е., как указывалось выше, полностью диссоциированных веществ, для которых по определению $\alpha = 1$. Дело в том, что при расчете α на основании результатов экспериментального исследования свойств растворов (электропроводности, зависящей от концентрации ионов; коллигативных свойств, зависящих от числа растворенных частиц) предполагается независимое поведение (движение ионов) в растворе, что верно лишь приближенно. Поэтому так вычисленные степени диссоциации называются "кажущимися".

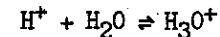
Именно по кажущейся степени диссоциации в 0,1 н. растворах часто в практической работе классифицируют электролиты на слабые ($\alpha \leq 0,03$), сильные ($\alpha \geq 0,3$) и средней силы ($0,03 \leq \alpha \leq 0,3$).

Электролиты	Концентрация раствора (моль-экв/л)				
	1 н.	0,5 н.	0,1 н.	0,01 н.	0,001 н.
Сильные					
HNO ₃		0,862	0,9		0,997
HCl	0,79	0,862	0,92	0,97	0,993
KCl	0,75		0,863	0,945	
Ba(OH) ₂			0,77		
K ₂ SO ₄			0,73	0,88	0,95
H ₂ SO ₄		0,536	0,60		0,960
Средней силы					
HF			0,09		
HCOOH		0,020	0,04		0,368
Слабые					
CH ₃ COOH		0,006	0,014		0,126
NH ₄ OH			0,014		
H ₂ CO ₃		0,0008	0,0017		0,017

§ 5. Кислоты и основания

Все электролиты могут быть разделены на 3 класса: кислоты, основания и соли. В зависимости от целей рассмотрения в настоящее время используют разные определения этих классов веществ, основные из которых называются "теориями" С.Аррениуса, Й.Брэнстеда, Дж.Льюиса, М.И.Усановича и др.

По определению Аррениуса (1887), кислотой называется вещество, которое при растворении в воде дает ион водорода H⁺; основанием — ион гидроксила OH⁻; соль — продукт взаимодействия кислоты с основанием в реакции нейтрализации, в которой обязательно образуется вода. По поводу теории Аррениуса следует только добавить, что на самом деле ионы водорода — протоны в воде не существуют, так как для реакции



константа равновесия $K \approx 10^{200}$, т.е. равновесие полностью смещено влево, и диссоциация кислоты состоит в передаче протона молекуле воды (как это записано в реакциях §1).

Этот факт строже учитывается в протолитической теории Брэнстеда (1923), которой будем пользоваться и мы. По Брэнстеду кисло-

ты и основания объединяются в группу протолитов – веществ, способных отдавать (кислоты) или присоединять (основания) протоны. Кислоту, таким образом, можно назвать донором протона, а основание – акцептором. Отдавая протон кислота превращается в сопряженное с ней основание; присоединяя протон, основание превращается в сопряженную с ним кислоту:



Табл.4 поясняет сказанное примерами кислот и оснований по Брэнстеду.

Т а б л и ц а 4
Протолитические равновесия

Кислота (1) + Основание (2) ⇌		Основание (1) + Кислота (2)	
HCl	+ H ₂ O	⇌	Cl ⁻ + H ₃ O ⁺
H ₂ SO ₄	+ H ₂ O	⇌	HSO ₄ ⁻ + H ₃ O ⁺
H ₂ SO ₄	+ H ₂ O	⇌	SO ₄ ²⁻ + H ₃ O ⁺
HCN	+ OH ⁻	⇌	CN ⁻ + H ₂ O
H ₂ O	+ C ₂ H ₅ O ⁻	⇌	OH ⁻ + C ₂ H ₅ OH
H ₂ O	+ PO ₄ ³⁻	⇌	OH ⁻ + HPO ₄ ²⁻
HPO ₄ ²⁻	+ H ₂ O	⇌	PO ₄ ³⁻ + H ₃ O ⁺
H ₂ SO ₄	+ CH ₃ COOH _ж	⇌	HSO ₄ ⁻ + CH ₃ COOH ₂ ⁺
CH ₃ COOH	+ NH ₃	⇌	CH ₃ COO ⁻ + NH ₄ ⁺

Теория Брэнстеда учитывает тот факт, что H⁺ не может существовать как таковой в растворах, т.е. не может происходить диссоциации вещества ("кислоты") с его образованием. Возможна только передача протона от кислоты к основанию. Теория Брэнстеда распространяет определение кислот и оснований на больший класс объектов в сравнении с теорией Аррениуса (например, ионы), во-первых, и включает неводные растворы, во-вторых. Видно, что вода амфотерна в зависимости от свойств веществ, с которыми она взаимодействует. Но амфотерны (т.е. в зависимости от условий проявляющие кислотные или основные свойства) и многие другие молекулы и ионы (в табл.4 это HSO₄⁻, HPO₄²⁻, CH₃COOH). Амфотерные электролиты называются амфолитами.

Теория Брэнстеда ценна учетом того, что свойства вещества всегда проявляются только во взаимодействии с другим веществом и зависят от свойств этого другого вещества.

В табл.1 приведены константы равновесия взаимодействия кислот, оснований, солей с водой, которая является довольно силь-

ным основанием (акцептором протона). Если в качестве растворителя взять менее сильное основание, например CH₃COOH, то сильные кислоты, полностью диссоциирующие в водном растворе, т.е. необратимо отдавшие протон воде, в этом случае становятся слабыми электролитами, для которых определены константы диссоциации (это позволяет, в частности, установить их относительную силу, что очевидно невозможно в воде при 100%-ной диссоциации), приведенные в табл.5.

Т а б л и ц а 5
Константы диссоциации некоторых кислот в уксусной кислоте при 25°C

Кислота	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HBr	HClO ₄	H ₄ [PW ₁₁ VO ₄₀]
K	7,9.10 ⁻¹¹	4,0.10 ⁻⁹	1,0.10 ⁻⁷	2,5.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁵	2,0.10 ⁻⁵
pK	10,1	8,4	7,0	5,6	4,9	4,7

Чем легче молекула или ион отдаст протон, тем более сильными кислотами они являются, тем более слабыми оказываются сопряженные с ними основания и наоборот. Табл.6 содержит примеры сильных и слабых кислот и оснований по Брэнстеду (в отношении к воде).

Т а б л и ц а 6
Относительная сила кислот и сопряженных с ними оснований

Кислота	pK _K	Основание	pK _O
Сильная, HCl		Слабое, Cl ⁻	
Сильная, H ₂ SO ₄		Слабое, HSO ₄ ⁻	
Сильная, H ₃ O ⁺		Умеренно сильное, H ₂ O	15,74
Менее сильная, HSO ₄ ⁻	1,92	Более сильное, SO ₄ ²⁻	13,08
Умеренно слабая, HF	3,45	Более сильное, F ⁻	11,55
Слабая, NH ₄ ⁺	9,25	Сильное, NH ₃	4,75
Слабая, HCN	9,31	Сильное, CN ⁻	4,69
Очень слабая, H ₂ O	15,74	Очень сильное, OH ⁻	-1,76

Еще большей общностью, чем определение Брэнстеда, обладает определение кислот и оснований в электронной теории кислот и оснований Льюиса (1924): "Основание – вещество, обладающее свободной, электронной парой (не несвязывающей молекулярной орбитали). Кислота – вещество, которое может использовать свободную электронную пару другой молекулы (иона) для образования связи." Иными словами, кислота – акцептор неподеленной пары электронов, а основание ее

донор. Кислоты, таким образом, могут содержать, но могут и не содержать протонов (апротонные кислоты). В табл.7 приведены примеры кислот и оснований по Льюису.

Таблица 7
Кислоты и основания по Льюису

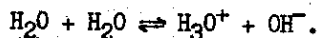
Кислота	Основание	Продукт их взаимодействия
H^+	$[:\ddot{Cl}:]^-$	$H:\ddot{Cl}:$
H^+	$\begin{array}{c} H \\ \\ N:H \\ \\ H \end{array}$	$\begin{bmatrix} H:\ddot{N}:H \\ \\ H \end{bmatrix}^+$
H^+	$H:\ddot{O}:H$	H_3O^+
K^+	OH^-	KOH
F	H	$F:H$
$F:\ddot{B}:$	$:\ddot{N}:H$	$F:\ddot{B}:\ddot{N}:H$
F	H	$F:H$
$:\ddot{Cl}:$		
$:\ddot{Cl}:\ddot{Al}:$	$[:\ddot{Cl}:]^-$	$[AlCl_4]^-$
$:\ddot{Cl}:$		

Наибольшей общностью обладает определение Усановича (1939): "Кислота - частица, которая может отщеплять катионы, включая протон, или присоединять анионы, включая электрон; основание частица, которая может присоединять протон и другие катионы или отдавать электрон и другие анионы". Развитием теории Усановича служит теория жестких и мягких кислот и оснований, сформулированная в 1963 г. Пирсоном. Но она, как впрочем, и теории Льюиса и Усановича, выходит за рамки нашей программы.

§ 6. Автопротолиз

Протолиз - процесс (равновесие) с участием протона. Автопротолиз - процесс переноса протона от одной молекулы к такой же другой. Примеры протолитических равновесий приведены в табл.4; они имеют место при взаимодействии разных частиц. В табл.8 даны примеры автопротолитических равновесий вместе с соответствующими константами равновесия и так называемыми константами автоионизации $K_{ион}$, вернее $pK_{ион} = -lg K_{ион}$.

Так как мы рассматриваем водные растворы, то и остановимся на автопротолизе воды:



Константа равновесия

$$K = \frac{a_{H_3O^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2}$$

Таблица 8
Равновесия автопротолиза в некоторых веществах

Реакция	K	$pK_{ион}$
$H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	3,1
$CH_3COOH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$	$8,20 \cdot 10^{-16}$	12,9
$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$3,24 \cdot 10^{-18}$	14,0
$C_2H_5OH + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$	$1,03 \cdot 10^{-22}$	19,5
$H_2S + H_2S \rightleftharpoons H_3S^+ + HS^-$	$1,55 \cdot 10^{-36}$	32,5
$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$	$9,70 \cdot 10^{-37}$	32,7

Но в чистой воде a_{H_2O} имеет определенную величину (зависящую от выбора стандартного состояния); и в разбавленных растворах, когда концентрацией растворенного вещества можно пренебречь, считают активность воды равной ее активности в чистом виде. Иными словами, знаменатель в вышеприведенном уравнении - константа, следовательно, константой является и числитель, называемый ионным произведением воды K_B . (Соответствующие величины для других веществ в табл.8 обозначены $K_{ион}$.)

$$K_B = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} \approx [H_3O^+] [OH^-]$$

Таким образом, в чистой воде и в любом водном (но разбавленном!) растворе произведение активностей (концентраций) ионов оксония и гидроксильна постоянно. Оно зависит от температуры (табл.9).

Таблица 9
Ионное произведение воды K_B

Температура, °C	0	10	20	25	30	50	100	200
$K_B \cdot 10^{14}$	0,11	0,29	0,68	1,00	1,46	5,47	55,0	400
pH нейтрального раствора	7,48	7,27	7,08	7,00	6,92	6,63	6,13	5,7

Как видно из табл.9, ионное произведение воды заметно возрастает с повышением температуры. В наших приближенных вычислениях мы будем пользоваться значением $K_B = 10^{-14}$ и концентрациями веществ

то активностей.

Таким образом, концентрации ионов оксония и гидроксидов в водных растворах связаны между собой (ионным произведением воды), и для характеристики кислотности раствора достаточно задавать одну из этих величин. Общепринято (по предложению Сёренсена, 1909) выражать кислотность раствора через отрицательный логарифм активности ионов оксония, который называется рН (pH) раствора:

$$pH = -\lg a_{H_3O^+} \approx -\lg [H_3O^+].$$

В чистой воде (нейтральном растворе) $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7}$ и $pH = 7$. В кислом растворе (при прибавлении к воде кислоты) $pH < 7$ (например, в 0,01 М HCl $pH = -\lg 10^{-2} = 2$); в щелочном растворе (при прибавлении OH^- -ионов) $pH > 7$ (например, в 0,001 М KOH $pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg (K_B/[OH^-]) = -\lg (10^{-14}/10^{-3}) = 11$).

§ 7. Гидролиз солей

Как взаимодействует вода с кислотами и основаниями, мы уже видели. Она участвует в переносе протона, выступая в роли соответственно основания или кислоты, т.е. участвует в протолитическом равновесии.

Теперь рассмотрим ее взаимодействие с солями. Взаимодействие воды с любым веществом называется гидролизом (например, гидролиз эфира, этилена, хлора и т.д.). В данном параграфе мы рассматриваем гидролиз солей.

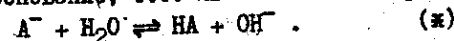
В терминах теории электролитической диссоциации Аррениуса, чтобы произошла реакция между веществами-электролитами, т.е. ионами, входящими в их состав, необходимо образование нового вещества, которое уходило бы из сферы реакции. Таким веществом может быть осадок, газ или малодиссоциированное вещество - слабый электролит. Чтобы происходила реакция гидролиза, таким образом, необходимо, чтобы при взаимодействии ионов соли с водой, по крайней мере одного из них, образовался слабый электролит - слабый кислота или слабое основание. Иными словами, гидролизу подвергаются соли, образованные слабыми кислотами и/или слабыми основаниями.

В терминах протолитической теории Брёнстеда, чтобы ионы соли взаимодействовали с водой, они должны проявлять свойства кислоты (по отношению к воде - сравнительно сильному основанию, табл.6) или сильного основания (по отношению к воде - очень слабой кислоте, табл.6).

Рассмотрим сначала по отдельности гидролиз катионов и анио-

нов, причем начнем с последних.

Обозначив анион A^- , запишем его реакцию с водой, в которой он выступает как основание, т.е. является акцептором протона:



Константа этого равновесия называется константой гидролиза K_T :

$$K_T = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}}$$

Преобразуем это выражение, умножив числитель и знаменатель на величину активности ионов оксония $a_{H_3O^+}$:

$$K_T = \frac{a_{HA} a_{OH^-} a_{H_3O^+}}{a_{A^-} a_{H_3O^+}} = \frac{a_{HA}}{a_{A^-} a_{H_3O^+}} \cdot a_{OH^-} a_{H_3O^+} = \frac{K_B}{K_A}$$

Мы получили зависимость константы гидролиза от свойств образующегося при гидролизе электролита - константой его диссоциации (в нашем случае, константой диссоциации K_A кислоты HA, сопряженной с основанием A^- , входящим в состав соли). Чем меньше константа диссоциации K_A , т.е. чем слабее электролит, тем больше константа гидролиза K_T , тем гидролиз происходит в большей степени.

В большинстве случаев K_T мала, так как ионное произведение воды K_B , как правило, меньше, чем константы диссоциации электролитов, как это видно из табл.1.

Введем понятие степень гидролиза h (по аналогии со степенью диссоциации α), которой назовем долю ионов, вступивших в реакцию с водой (по уравнению (ж)). Обозначив молярную концентрацию растворенной соли C , получаем

$$[HA] = hC, [OH^-] = hC, [A^-] = (1-h)C \quad \text{и} \quad K_T = h^2C/(1-h).$$

С учетом выше сделанного замечания о малости K_T можем приять $h \ll 1$ и записать

$$h = \sqrt{K_T/C} = \sqrt{K_B/K_A \cdot C}.$$

Из этого последнего выражения видно, что степень гидролиза тем больше, чем меньше константа диссоциации образующегося электролита (K_A), чем меньше концентрация соли в растворе (C), т.е. чем больше разбавлен раствор, и чем выше температура, с повышением которой растет ионное произведение воды (K_B , см. табл.9).

Уравнение (ж) показывает, что при взаимодействии аниона как основания с водой в растворе повышается концентрация ионов OH^- , т.е. меняется (увеличивается) рН. Раствор соответствующей соли имеет щелочную реакцию.

В качестве примера рассмотрим гидролиз ацетата натрия CH_3COONa в 0,01 М растворе. В реакцию вступает анион этой соли:



$$\text{Константа гидролиза } K_T = K_B / K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-14} / 1,75 \cdot 10^{-5} =$$

$$= 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ (действительно, в соответствии со сказанным выше, очень}$$

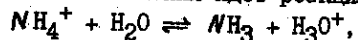
$$\text{мала). Степень гидролиза } h = \sqrt{K_B / (K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C)} =$$

$$= \sqrt{10^{-14} / (1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2})} = 2,4 \cdot 10^{-4}. \text{ Концентрация гидроксиль-$$

$$\text{ных ионов } [\text{OH}^-] = hC = 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 2,4 \cdot 10^{-6}. \text{ pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] =$$

$$= -\lg(K_B / [\text{OH}^-]) = 8,4 > 7.$$

Для гидролиза катионов последние должны, по Брэнстеду, содержать протоны, чтобы участвовать в протолитическом равновесии с водой. В случае иона аммония идет реакция:



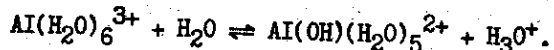
в результате которой повышается концентрация ионов H_3O^+ и раствор приобретает кислую реакцию. Константа этого равновесия (константа гидролиза)

$$K_T = \frac{a_{\text{NH}_3} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}} = \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = \frac{K_B}{K_0}$$

аналогична соответствующему выражению для константы гидролиза аниона. В знаменателе снова константа диссоциации образующегося электролита.

Гидролизу подвергаются и другие катионы, гидроксиды которых являются слабыми электролитами. Например, раствор хлорида алюминия AlCl_3 имеет $\text{pH} < 7$. Свойство гидроксида быть слабым электролитом определяется высокой прочностью связи катион - кислород группы OH . Такой катион образует прочную связь (на самом деле, несколько менее прочную) и с кислородом молекулы воды, так что в водном растворе эти катионы существуют только в виде аквакомплексов - соединений с водой. В большинстве случаев такие комплексы содержат 6 молекул воды, например, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; иногда $4 - \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$.

Образование прочной связи атома кислорода с катионом приводит к ослаблению связи кислород-водород в присоединенных к катиону молекулах воды, и аквакомплекс проявляет кислотные свойства. В случае AlCl_3 :



Гидролиз беспротонного катиона не происходит, если этот катион не образует аквакомплексов (ионы щелочных металлов, например).

В заключение заметим, что если гидролизу подвергается одновременно и катион, и анион, то гидролиз становится необратимым,

так как образующиеся в первом случае ионы H_3O^+ связываются образующимися во втором случае ионами OH^- , что в обоих случаях смещает равновесие гидролиза вправо. Поэтому не существует водных растворов таких солей, как например сульфид алюминия. Константа гидролиза в этом случае вычисляется по уравнению

$$K_T = K_B / K_K \cdot K_0.$$

§ 8. Буферные растворы

Интересным и полезным свойством обладают растворы, которые одновременно содержат слабую кислоту и ее соль или слабое основание и его соль. Такие растворы называются буферными, так как их pH мало изменяется при прибавлении к ним кислоты или основания.

Пусть мы имеем раствор, содержащий кислоту HA с концентрацией C_K и соль KA с концентрацией C_0 . В таком растворе происходят реакции



и



причем первая из них обратима, а вторая необратима.

В таком растворе $[\text{HA}] = C_K$, так как равновесие первой реакции практически нацело смещено влево (кислота HA слабая, во-первых, и прибавлены одноименные ионы A^- из соли, во-вторых). По той же причине $[\text{A}^-] = C_0$. Отсюда следующие выражения:

$$K_K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C_0}{C_K}$$

$$\text{и } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_K \cdot C_K / C_0, \quad \text{pH} = \text{p}K_K - \lg(C_K / C_0).$$

При прибавлении к такому раствору ионов H_3O^+ (кислоты) они будут связываться анионами слабой кислоты; при этом величина C_0 будет уменьшаться, а C_K увеличиваться. Но при изменении их отношения даже в 10 раз pH раствора изменится лишь на 1. При прибавлении к буферному раствору ионов OH^- (щелочи) они будут нейтрализованы кислотой HA , их концентрация в растворе возрастет незначительно, намного меньше, чем в растворе, не содержащем буферной системы.

Рассмотрим конкретный пример. Вычислим изменение pH при прибавлении 1 мл 1M HCl к 1000 мл воды или буферного раствора, содержащего по 0,1 моль/л уксусной кислоты и ацетата натрия.

В воде $\text{pH} = 7$. Прибавление кислоты увеличит концентрацию ионов оксония до 10^{-3} моль/л; в таком растворе $\text{pH} = 3$. Изменение pH равно 4.

В буферном растворе

$$pH = pK_{CH_3COOH} - \lg \left(\frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}} \right) = 4,76.$$

Прибавление соляной кислоты изменит концентрацию уксусной кислоты от 0,1 М до 0,101 и соли от 0,1 до 0,099 М. В таком растворе

$$pH = 4,76 - \lg \left(\frac{0,101}{0,099} \right) = 4,75.$$

Видим буферное действие системы, образованной слабой кислотой и ее солью.

Если в буферном растворе $C_K = C_C$, то его $pH = pK$. Таким образом, измеряя pH такого раствора, мы экспериментально находим константы диссоциации кислот и оснований.

Буферные системы широко распространены в природе и применяются в технике.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие вещества называются электролитами?
2. Можно ли назвать электролитами следующие вещества: глюкоза, мочеви́на, $AgClO_4$, $AgCl$, HCl , NH_3 , H_2O , KCl ?
3. Приведите 2 примера веществ, которые, в зависимости от условий, являются или не являются электролитами.
4. Что такое вакансия в кристаллической решетке?
5. Что такое электролитическая диссоциация?
6. Дайте определение термину "константа диссоциации".
7. Приведите пример, когда одно и то же вещество ведет себя как сильный, а в другом случае как слабый электролит.
8. Что такое сила электролита? Приведите по одному примеру сильных и слабых электролитов среди кислот, оснований и солей.
9. Почему в табл.1 отсутствуют константы диссоциации сильных электролитов.
10. В §2 в качестве сильных электролитов называются нерастворимые (?) $CaCO_3$ и $BaSO_4$. Нет ли здесь противоречия с определением (см. в тексте) сильных электролитов?
11. Среди следующих веществ укажите сильные (в водных растворах) электролиты, а для остальных напишите выражения для их констант диссоциации: $FeCl_3$, $KMnO_4$, NH_4O_4 , $AgCl$, $MnSO_4$, $CoCl_2$, $Fe(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, CH_3COOH .
12. Почему столь мало различаются константы диссоциации по первой и второй ступеням у пиродифосфорной кислоты $H_4P_2O_7$ (табл.1)?
13. Что такое "идеальный раствор"?
14. Дайте определение стандартного состояния для растворенного вещества.
15. Может ли активность растворенного вещества быть больше 1?

16. Может ли активность растворенного вещества быть больше его концентрации?

17. Какова размерность термодинамической активности?

18. Почему раствор хлорида натрия заметно начинает отклоняться от идеального при меньших концентрациях, чем раствор сахара (см. рис.1)? Почему отклонения от идеальности еще сильнее в растворе серной кислоты?

19. Приведите примеры двух растворов с разной ионной силой. В каком из них ионная сила больше? Во сколько раз?

20. Напишите выражения для средних коэффициентов активности (через коэффициенты активности отдельных ионов) следующих электролитов: KCl , H_2SO_4 , $MnSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $NaHCO_3$, $AlCl_3$.

21. Вычислите $a_{Ca^{2+}}$ в насыщенном растворе а) $CaSO_4$, б) $CaCO_3$. (Воспользуйтесь данными по растворимости этих солей.)

22. Вычислите $a_{H_3O^+}$ в чистой воде, приняв степень ее диссоциации равной $1,8 \cdot 10^{-9}$.

23. Какие свойства растворов называются коллигативными? Приведите пример.

24. Вычислите K_c для уксусной и соляной кислот в 0,5 и 0,1 М растворах по данным табл.3. Прокомментируйте результат.

25. Закон разбавления Оствальда дает следующую связь между степенью диссоциации и концентрацией электролита: $\alpha = \sqrt{K/C}$. Тогда при достаточно малых концентрациях, когда $C < K$, $\alpha > 1$!?

26. Оцените объем водного раствора с $pH = 0$, в котором содержится 1 свободный протон (H^+).

27. Вычислите концентрацию ионов серы S^{2-} в 0,1 М растворе сероводорода (сероводородная вода), в который добавлена соляная кислота, обеспечивающая концентрацию ионов водорода а) 1 моль/л, б) 0,01 моль/л, в) без прибавления кислоты.

28. Возможна ли реакция $HCl = H^+ + Cl^-$? Ответ поясните.

29. Какие вещества, по Аррениусу, являются кислотами и основаниями в следующих системах: водный раствор $HCOOH$, водный раствор $Be(OH)_2$, водный раствор сероводорода, водный раствор аммиака, водный раствор дигидрофосфата натрия?

30. Тот же вопрос, что и в предыдущем задании, но в рамках определений Брэнстеда.

31. Почему в табл.2 значению $C = 0$ соответствует определенное значение K_c , хотя $\alpha = 1$?

32. Приведите 2 примера амфолитов, кроме воды.

33. Какой из растворителей - аммиак или уксусная кислота в

сравнении с водой – будет нивелирующим и какой дифференцирующим по отношению к кислотам? основаниям?

34. Какой из растворителей – воду, жидкий аммиак или ледяную уксусную кислоту – вы выберете для различения силы серной и соляной кислот? гидроксидов натрия и калия?

35. Какие реакции из приведенных в табл.4 действительно обратимы?

36. Вычислите pH нейтральных растворов в растворителях, указанных в табл.8.

37. Вычислите pH следующих растворов соляной кислоты с концентрациями (моль/л): 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} , 10^{-8} . Проведите расчет с учетом ионной силы растворов в одном случае, и считая ионную силу равной 0 в другом. Прокомментируйте результат.

38. То же задание для растворов KOH.

39. Чему равняется ионное произведение воды? (Ответ 10^{-14} неверен.)

40. Чему равняется pH чистой воды? (Ответ 7 неверен.)

41. Как изменяется степень диссоциации воды с повышением температуры?

42. Вычислите pH воды при 100°C .

43. В каких пределах может изменяться pH в водных растворах электролитов? (Ответ: от 0 до 14 неверен.)

44. Может ли pH водного раствора электролита быть больше 14? меньше 0?

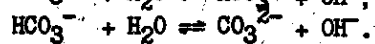
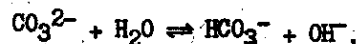
45. Что такое гидролиз?

46. Какие соли подвергаются гидролизу?

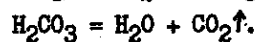
47. Является ли гидролиз кислотной-основной реакцией по Аррениусу? по Брэнстеду?

48. Чем можно объяснить, что в водных растворах фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата натрия pH, соответственно, больше, около и меньше 7? Напишите уравнения реакций, объясняющих эти факты.

49. Гидролиз карбоната натрия можно изобразить следующей схемой:



И далее



Так как последняя реакция необратима (выделяется газ), то необратимы первая и вторая ступени гидролиза. Иными словами, водных растворов соды не существует. Но последнее заключение противоречит

действительности. Укажите ошибку в приведенных рассуждениях или реакциях.

50. Вычислите степень гидролиза h ацетата калия CH_3COOK в 0,01 и 0,001 М растворах? Как изменяется h в зависимости от концентрации соли?

51. Вычислите степень гидролиза ацетата калия в 0,01 М растворе при 0 и 100°C . Как температура влияет на равновесие гидролиза?

52. Вычислите pH 0,01 и 0,001 М растворов ацетата калия. Как меняется pH раствора с разбавлением?

53. Вычислите K_T сульфида натрия по первой и второй ступеням. Что можно сказать об их относительных величинах?

54. Вычислите pH 10^{-6} М раствора ацетата натрия.

55. Вычислите pH 0,01 М растворе а) хлорида алюминия, б) сульфата железа (III), в) нитрата хрома (III).

56. Оцените константу диссоциации по третьей ступени гидроксида железа (III), зная, что pH 1 М раствора перхлората железа (III) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ примерно равен 3,5.

57. Укажите способы усиления гидролиза данной соли.

58. Что такое буферный раствор? Приведите по одному примеру буферных растворов с pH больше и меньше 7.

59. Вычислите изменение pH раствора при прибавлении 1 капли (0,03 мл) 1 М раствора гидроксида натрия к а) 1 л воды; б) к 100 мл водного раствора, содержащего CH_3COOH в концентрации 0,1 моль/л и CH_3COONa 0,01 моль/л.

60. Меняется ли pH буферного раствора при прибавлении к нему кислоты или основания? Почему?

61. Вычислите pH буферного раствора, содержащего равные количества дигидро- и гидрофосфатов натрия? Почему этот раствор является буферным?

62. Выведите выражение для величины pH в буферном растворе, содержащем слабое основание и его соль.

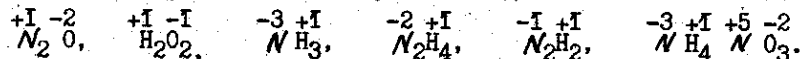
63. Приведите пример природной буферной системы. Какова величина pH в ней?

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ I. Валентность

Валентностью элемента в сложном, т.е. состоящем из разных атомов, нейтральном соединении назовем число соединенных с ним атомов одновалентного элемента или эквивалентное число многовалентных атомов. За единицу валентности примем валентность атома водорода. Тогда в соединениях KH , HCl , CaH_2 , H_2O , AlH_3 , NH_3 калий и хлор одновалентны, кальций и кислород двух-, а алюминий и азот трехвалентны. И далее, с учетом двухвалентности кислорода, в соединениях K_2O , Al_2O_3 , N_2O_5 калий одно-, алюминий трех- и азот пятивалентен. Очевидно, что таким образом может быть определена валентность любых элементов. (Есть и исключения, когда такое определение недостаточно, например в соединениях типа перекисных.) При этом следует иметь в виду, что валентность элемента не постоянна, а зависит от свойств соединенных с ним других элементов или внешних условий протекания реакции (см. задания I, 4).

В зависимости от смещенности электронной плотности между соединенными атомами валентности элемента припишем знаки "+" или "-", если максимум электронной плотности соответственно удален или приближен к атому этого элемента. Так, в приведенных водородных соединениях валентность водорода равна $-I$ в его соединениях с металлами и $+I$ в соединениях с неметаллами. Еще несколько примеров, в которых валентности указаны над символами элементов:



Валентностью иона назовем его заряд. Так, ионы K^+ , $\text{C}_2\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ имеют валентности, соответственно, $+I$, -2 , -3 , $+3$.

В простых веществах валентность элемента считаем равной 0.

В любой химической частице разность между суммой (алгебраической) валентностей атомов и зарядом частицы равна 0. Например, в NH_3 $-3+3(+I)=0$; в N_2H_4 $2(-2)+4(+I)=0$; в HNO_3 $I(+I)+I(+5)+3(-2)=0$; в NO_3^- $I(+5)+3(-2)-(-I)=0$; в $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ $2(+5)+7(-2)-(-4)=0$.

Отметим три важных обстоятельства:

I. Величина (численно и по знаку) введенной таким образом валентности совпадает с так называемой "степенью окисления". Учи-

тывая сложившуюся практику, в дальнейшем мы будем их употреблять как синонимы.

2. Валентность в указанном смысле не имеет ничего общего с широко используемым понятием о числе связей между атомами, которое вообще не имеет физического смысла в современных теориях химической связи. Формально числом связей, образуемых каким-либо атомом в соединении, часто называют число связывающих молекулярных орбиталей, в образовании которых участвуют атомные орбитали данного атома. Тогда: в NH_3 атом азота (валентность -3) образует три σ -связи, здесь валентность и число связей совпадают; в NH_4^+ четыре σ -связи, но валентность азота по-прежнему -3 ; в NO_3^- атом азота участвует в образовании трех σ - и одной π -связи, а его валентность $+5$.

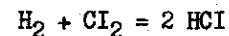
3. Валентность (степень окисления) численно и по знаку совпадает только с зарядом иона. В большинстве случаев (не всегда) она по знаку совпадает с эффективным зарядом на атоме в соединении и никогда не совпадает с этим зарядом численно (табл. I0).

Т а б л и ц а I 0

Вещество	Элемент	Валентность	Эффективный заряд на атоме	Вещество	Элемент	Валентность	Эффективный заряд на атоме
HF	H	$+I$	$+0,4I$	SiO_2	Si	$+4$	$+I,97$
HCl	H	$+I$	$+0,17$	Al_2O_3	Al	$+3$	$+I,77$
H_2O	H	$+I$	$+0,12$	MgCl_2	Mg	$+2$	$+I,50$
H_2O	O	-2	$-0,24$	NaCl	Na	$+I$	$+0,87$
CO	C	$+2$	$-0,02$	CrCl_3	Cr	$+3$	$+I,2$
CS	C	$+2$	$-0,27$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr	$+6$	$+0,2$

§ 2. Окисление-восстановление

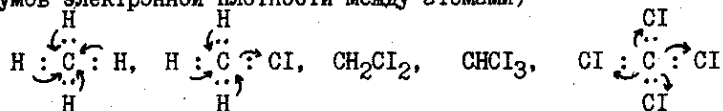
Окисление - это повышение (алгебраическое), а восстановление - понижение валентности элемента. Так, в реакции



валентность водорода повышается от 0 до $+I$, он окисляется; валентность хлора понижается от 0 до $-I$, он восстанавливается. Водород здесь восстановитель, хлор окислитель.

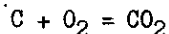
Валентность атома повышается при удалении от него электронной плотности, т.е. при присоединении к нему атома более электроотрицательного элемента, и наоборот. Например, в соединениях (в соответствии со схемами, где точками отмечены электронные пары на

связывающих молекулярных орбиталей, а стрелками смещенность максимумов электронной плотности между атомами)

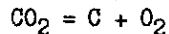


углерод имеет валентности -4, -2, 0, +2, +4 соответственно замене менее отрицательного, чем углерод, атома (H) на более электроотрицательный (Cl).

Поэтому окислением можно также назвать процесс присоединения к данному атому (молекуле, иону) более электроотрицательного атома или отрыв менее электроотрицательного, и наоборот. Например, в реакции

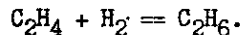


углерод окисляется, а кислород восстанавливается; в реакции



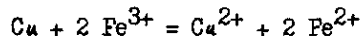
углерод восстанавливается, а кислород окисляется.

Еще пример:



Слева направо в реакции гидрирования - присоединения водорода - происходит процесс восстановления этилена, а справа налево в реакции дегидрирования - окисление этана.

Если химический состав взаимодействующих частиц не изменяется, то окислительно-восстановительный процесс происходит путем передачи электронов; при этом присоединение электрона, приводящее к понижению заряда иона (и валентности соответствующего элемента), - процесс восстановления, а потеря электрона - окисления. Например в реакции

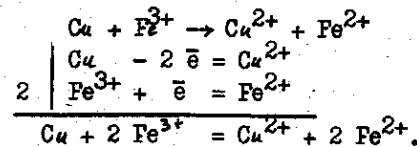


медь окислилась, а железо восстановилось.

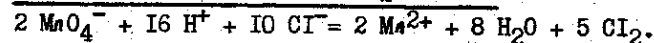
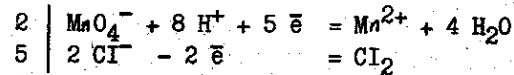
Процессы окисления и восстановления - сопряженные реакции, они невозможны по отдельности. Если в данной реакции что-то окислилось, то в ней непременно должен участвовать окислитель, который при этом восстанавливается, и наоборот. Поэтому нет окислительных или восстановительных реакций, а есть только окислительно-восстановительные, или, для краткости, редокс-процессы (от *reduction* - восстановление и *oxydation* - окисление). При этом в уравнении окислительно-восстановительной реакции суммы валентностей всех элементов слева и справа от знака равенства всегда равны между собой.

§ 3. Уравнения окислительно-восстановительных реакций

Составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций удобно так называемым методом полуреакций, в котором на первом этапе процесс окисления и восстановления записываются отдельно, а затем уравнения полуреакций складываются. Например, для реакции



Когда изменяется состав частиц с изменением валентности элементов (а не происходит физический переход электронов), используют ту же схему записи уравнений полуреакций с "переходом" электронов (в этом случае, формальным, а не физическим), например,



Это особенно удобно в сложных реакциях с участием растворителя. Так как далее будут описываться только водные растворы, то для сокращения записи вместо иона оксония H_3O^+ будем писать ион водорода H^+ точно так же, как и для всех остальных гидратированных ионов (аквокомплексов), т.е., например, ион Mn^{2+} вместо $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; в водном растворе мы всегда имеем молекулы H_2O , которые будут включаться в уравнение только тогда, когда они сами изменяются.

При составлении уравнения реакции предложим следующие правила-шаги для установления возможности реакции, определения продуктов и подбора коэффициентов.

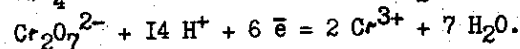
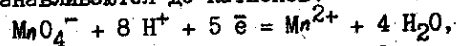
Шаг 1. Выписываем предложенные вещества и устанавливаем возможность взаимодействия, для чего: а) проверяем одновременное наличие веществ (элементов) в окисленной и восстановленной формах (так, не могут взаимодействовать между собой ионы MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, так как и марганец и хром находятся в них в состояниях высшей валентности, т.е. в окисленной форме; б) учитываем, что вещество в окисленной форме должно быть более сильным окислителем (иметь больший редокс-потенциал, см. § 5), чем вещество в восстановленной форме (так, не пойдет реакция ионов F^- с молекулами Cl_2 , так как $E_{\text{F}_2/\text{F}^-}^0 = 2,87 \text{ В} > E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$). К пункту "б" мы еще вернемся в § 5.

Шаг 2. Определив окислитель и восстановитель, устанавливаем

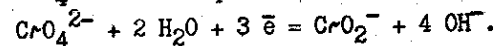
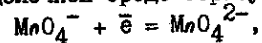
(на основании знания их химии), до чего они могут восстановиться и окислиться соответственно.

При этом необходимо учитывать pH среды, так как многие элементы в зависимости от нее могут находиться в растворах как в виде катионов (при малых pH, в кислой среде), так и в виде анионов (при больших pH, в щелочной среде), и образуют амфотерные оксиды и гидроксиды в средах, близких к нейтральным.

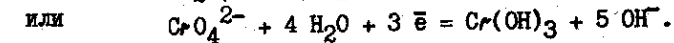
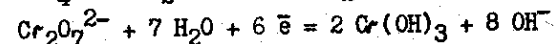
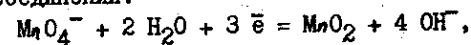
Так, в кислой среде перманганат-ион, дихромат-ион и им подобные восстанавливаются до катионов:



В сильно щелочной среде образуются анионы:



В нейтральной среде восстановление происходит с образованием амфотерных соединений:



Отметим, что во всех этих случаях восстановление элемента сопровождается уменьшением числа присоединенных к его атому атомов кислорода, которое приводит к подщелачиванию среды (см. уравнения реакций); поэтому увеличение pH уменьшает способность подобных (кислородсодержащих) ионов к проявлению окислительных свойств (см. табл. I4) и в некоторых случаях уменьшает также степень восстановления (действует принцип Ле-Шателье).

Шаг 3. Подбор коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций основан, кроме баланса (равенства числа атомов элементов слева и справа, также на балансе суммарной валентности элементов в исходных веществах и в продуктах реакции, что проявляется в равенстве суммарных зарядов всех частиц слева и справа.

Покажем последовательность действий на нескольких типичных примерах с участием водных растворов веществ.

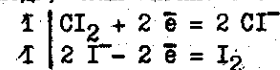
Пример I. При пропускании хлора в раствор йодида калия можно наблюдать выделение йода; при продолжении пропускания хлора окраска исчезает.

Шаг 1. Взять вещества Cl_2 и водный раствор K^+ и I^- . В них хлор в окисленной, а йод в восстановленной форме. При этом мы зна-

ем (а если нет, то следует посмотреть табл. I1 и найти $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В}$ и $E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,54 \text{ В}$), что хлор более сильный окислитель, чем йод. Вывод: реакция пойдет.

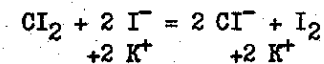
Шаг 2. Хлор - окислитель, следовательно он будет восстанавливаться, его валентность понизится, именно от 0 в Cl_2 до -1 в Cl^- . Йод - восстановитель; при его окислении валентность повышется. Как показывает эксперимент (наблюдаемая окраска) на первом этапе выделяется свободный йод I_2 . Последний при избытке хлора окисляется до IO_3^- (бесцветный) ($E^\circ_{\text{IO}_3^-, \text{H}^+/\text{I}_2} = 1,19 \text{ В}$, см. табл. I4), но это вторая реакция, независимая от первой, и мы будем писать ее отдельно.

Шаг 3. Таким образом, для каждого из участников первой реакции (выделения йода) можно написать:



И суммарно
$$\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- = 2 \text{Cl}^- + \text{I}_2$$

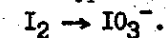
Мы получили сокращенное ионное уравнение реакции. Оно может быть записано и в полной форме, с участием веществ. Для этого в левую часть уравнения надо прибавить для 2-х ионов I^- 2 иона K^+ и столько же этих же ионов в правую часть для сохранения материального и электрического балансов:



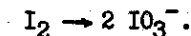
Окончательное уравнение
$$\text{Cl}_2 + 2 \text{KI} = 2 \text{KCl} + \text{I}_2$$

Во второй реакции (дальнейшего окисления йода избытком хлора) с хлором происходит то же самое. Для йода сложнее. Может быть рекомендован следующий порядок действий.

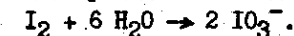
1) Записываем формулы исходных и конечных веществ или ионов в рассматриваемой полуреакции:



2) Уравниваем число атомов йода:

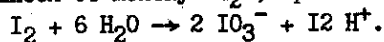


3) Для уравнивания числа атомов кислорода (их 6 справа и нет слева) в левую часть прибавим 6 молекул воды (они имеются в наличии, так как реакция проводится в водном растворе):



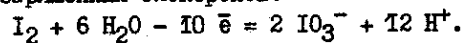
4) Баланс по водороду установим, прибавив в правую часть 12 ионов H^+ (именно ионы H^+ , всегда присутствующие в водных растворах, а не молекулы H_2 , для выделения которых нужен восстановитель, а у нас идет процесс окисления; эти ионы H^+ можно рассматривать

как оставшиеся от молекул H_2O , прибавленных в левую часть):



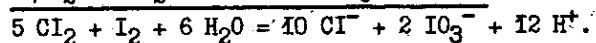
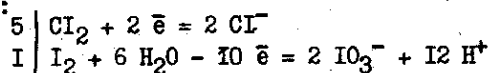
Теперь материальный баланс установлен.

5) Для уравнивания электрических зарядов считаем суммарный заряд слева - он равен 0, и справа - $(-2 + 12) = +10$. Чтобы из 0 получить +10, надо отнять от него -10, т.е. отнять слева 10 отрицательно заряженных электронов:

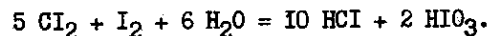


Это окончательное уравнение полуреакции окисления йода до йодата. Очевидно, все вышеописанные операции надо выполнять, не переписывая уравнение каждый раз.

Таким образом, для каждого участника реакции и суммарно можно написать:



Полученное сокращенное ионное уравнение одновременно является и полным: слева только нейтральные вещества, следовательно справа должен существовать баланс катионов и анионов. Действительно, имеем:



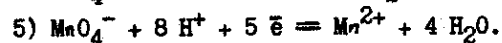
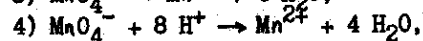
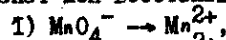
Пример II. Для реакции между перманганатом калия и сульфитом натрия покажем влияние среды (рН раствора). Это влияние может выразиться в образовании разных продуктов, как указывалось выше, и требует, кроме того, соблюдения следующих в общем-то очевидных условий.

В кислой среде ни слева, ни справа в уравнениях реакций и полуреакций не должно быть ионов OH^- .

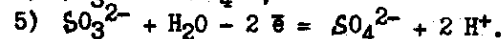
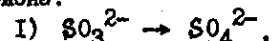
В щелочной среде ни слева, ни справа не должно быть ионов H^+ .

В нейтральной среде слева не должно быть ни ионов H^+ , ни OH^- (справа они могут быть, появиться в результате реакции).

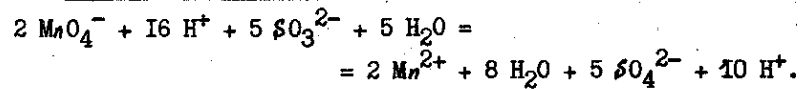
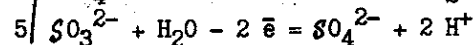
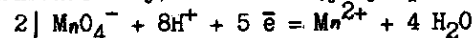
Начнем с реакции в кислой среде (в присутствии H_2SO_4). Перманганат-ион восстанавливается в этом случае до катиона:



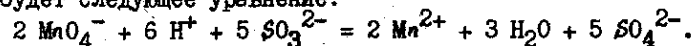
Сульфит-ион независимо от среды может окислиться только до сульфат-иона:



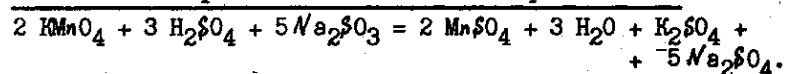
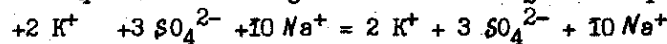
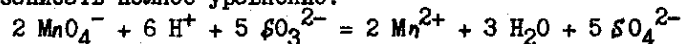
Сложим полуреакции так, чтобы соблюсти равенство прибавленных (к перманганат-иону) и отнятых (у сульфит-иона) электронов:



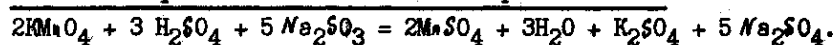
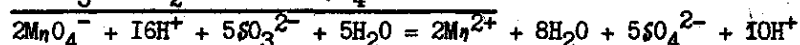
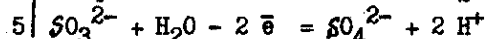
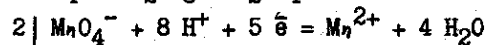
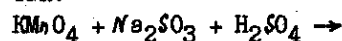
Это еще не сокращенное ионное уравнение, так как слева и справа имеются одинаковые ионы (H^+) и молекулы (H_2O). Сокращенным ионным будет следующее уравнение:



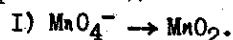
Чтобы составить материальный баланс участвующих в реакции веществ к ионам в левой части уравнения необходимо прибавить соответствующие исходным данным противоионы; эти же ионы и в том же количестве необходимо прибавить и в правую часть. После этого записать полное уравнение:



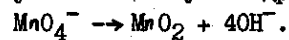
Вся запись от начала до конца этой реакции должна выглядеть так:



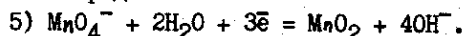
В нейтральной среде перманганат-ион восстанавливается до амфотерного оксида:



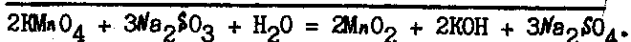
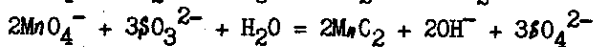
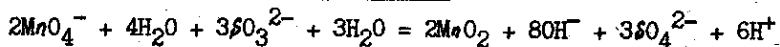
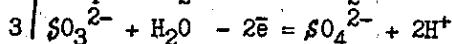
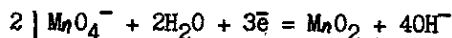
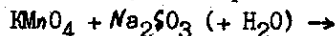
3) Уравнивать число атомов кислорода с помощью молекул воды, как это делалось выше, нельзя, так как понадобилось бы тогда прибавить влево H^+ , что запрещено условием нейтральности среды. В таких случаях используем гидроксильные ионы:



Обратите внимание, что число прибавленных ионов OH^- в 2 раза больше, чем необходимо атомов кислорода, так как для уравнивания числа атомов водорода мы будем влево прибавлять молекулы H_2O , содержащие кислород:

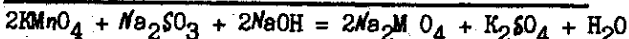
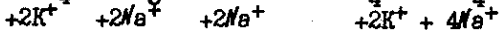
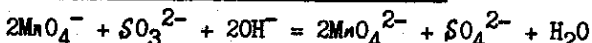
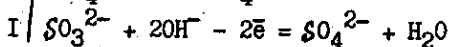
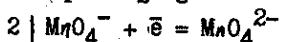
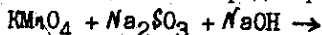


Итак, в нейтральной среде:

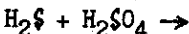


Обратим внимание на два обстоятельства: а) при составлении сокращенного ионного уравнения мы учли, что справа необходимо записать $6\text{H}^+ + 6\text{OH}^- = 6\text{H}_2\text{O}$, а затем вычли по $6\text{H}_2\text{O}$ слева и справа; б) в окончательном уравнении в качестве продуктов мы написали 2KOH и $3\text{Na}_2\text{SO}_4$, но так же правильны были бы и, например, варианты $2\text{NaOH} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ или $2\text{NaOH} + 2\text{KNaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ и др. - ведь в растворе все равно этих молекул (веществ) нет, а имеется смесь ионов, и как их объединить на бумаге, не имеет значения, и мы выбираем самую короткую запись.

В щелочной среде сразу приведем окончательный вариант записи



Еще несколько примеров типичных реакций и полуреакций.

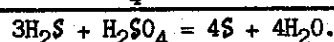
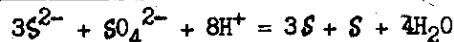
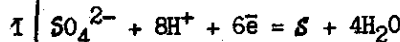
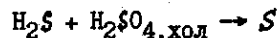
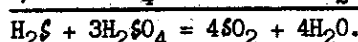
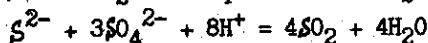
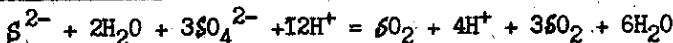
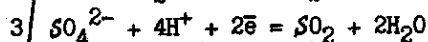
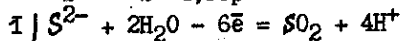
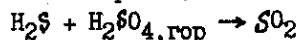


Особенностью этой реакции является наличие атомов одного и того же элемента (S) с разной валентностью (-2 в H_2S и +6 в H_2SO_4) причем этот элемент имеет и может проявлять и промежуточные валентности (0 и +4 в данном случае). Отметим, что в таких реакциях продуктом оказывается (в основном) лишь одно соединение, содержа-

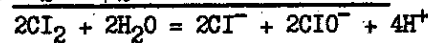
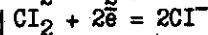
щее элемент только в одном из возможных валентных состояний; в каком именно, зависит от условий.

В рассматриваемой реакции при применении горячей (и конечно, концентрированной, ведь разбавленная не является окислителем) серной кислоты образуется SO_2 , а с холодной, которая обладает меньшим окислительным действием, - S.

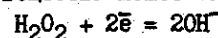
Таким образом,



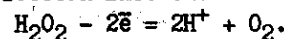
Реакция диспропорционирования - самоокисление-самовосстановление элемента. Известнейший пример - взаимодействие хлора с водой:



Пероксид водорода в зависимости от свойств реагирующего с ним вещества может быть окислителем:



или восстановителем:



§ 4. Электродный потенциал

Количественное описание редокс-процессов начнем с рассмотрения равновесия между металлом и раствором его соли.

Опустим пластинку из металла Me в воду. Первоначально в воде ионов металла Me^{n+} нет, их активность $a_{Me^{n+},aq} = 0$. И для процесса перехода ионов металла из металлической пластинки (где их активность $a_{Me^{n+},Me} \neq 0$; в металлическом состоянии вещество образовано положительно заряженными ионами, которые связаны коллективизированными электронами)

$$\Delta G = RT \ln a_{Me^{n+},aq} - RT \ln a_{Me^{n+},Me} = -\infty,$$

т.е. пластинка начнет растворяться.

Переход ионов из металла в раствор сопровождается возникновением и ростом разности потенциалов между ними: металл теряет положительные ионы и заряжается отрицательно, а раствор приобретает те же ионы и заряжается положительно. Работа создания разности потенциалов E при переносе I моль ионов (n моль электронов, или nF Кл электричества) равна nEF (F = 96485 Кл/моль - постоянная (число) Фарадея). Когда она станет равной изменению свободной энергии растворения, наступит равновесие, которое может быть охарактеризовано величиной E возникшего потенциала.

Таким образом, для процесса $Me \rightarrow Me^{n+},aq + n\bar{e}$
 $nEF = \Delta G = \Delta_f G^\circ_{Me^{n+},aq} + RT \ln a_{Me^{n+},aq} - \Delta_f G^\circ_{Me} - RT \ln a_{Me}$
 Учитывая, что два последние члена здесь равны нулю, получим

$$E = \frac{\Delta_f G^\circ_{Me^{n+},aq}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+},aq}.$$

Введя обозначение $E^\circ = \Delta_f G^\circ_{Me^{n+},aq} / nF$, получим уравнение Нернста для электродного потенциала, характеризующего равновесие металл - раствор,

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln a_{Me^{n+},aq}.$$

E° - потенциал, когда $a_{Me^{n+},aq} = 1$ - стандартный электродный потенциал, приводимый в справочниках.

Для практических расчетов мы будем пользоваться уравнением Нернста в виде:

$$E = E^\circ + (0,059/n) \lg [Me^{n+},aq],$$

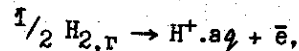
где подставлены численные значения констант R, F, принята температура T = 298,15 K (стандартная температура) и осуществлен переход от натуральных логарифмов к десятичным, а вместо активности использована концентрация (молярная).

Измерить электродный потенциал нельзя. Принципиальным экспериментальным препятствием служит необходимость введения в раствор измерительного электрода, при контакте которого с раствором возникнет свой электродный потенциал, и измерительный прибор покажет разность между потенциалами исследуемого металла и измерительного

электрода. Если условиться о едином электроде сравнения, можно сопоставлять электродные потенциалы любых систем. Здесь, как и в случае, например, с энтальпиями веществ, нет естественного нуля отсчета. Но для решения практических задач в этом и нет необходимости, так как в любых случаях мы имеем двухэлектродные системы и всегда измеряем или используем разность потенциалов.

Теоретическим препятствием для определения (расчета) электродного потенциала служит отмеченная в § 2 сопряженность окислительных и восстановительных процессов, которые не могут протекать по отдельности, независимо.

Стандартным электродом сравнения, для которого принято $E^\circ = 0$, служит стандартный водородный электрод, в котором потенциал создается процессом



проводимом при парциальном давлении газообразного водорода 1 атм и активности его ионов в растворе, равной 1. (Отсюда следует, что $\Delta_f G^\circ_{H^+,aq} = 0$, $\Delta_f H^\circ_{H^+,aq} = 0$ и $S^\circ_{H^+,aq} = 0$.)

Табличными значениями стандартных электродных потенциалов, таким образом, являются потенциалы, измеренные (вычисленные) по отношению к стандартному водородному электроду (табл. I I).

Т а б л и ц а I I
Стандартные электродные потенциалы некоторых простых веществ в водных растворах

Вещество	Ион	E°	Вещество	Ион	E°
Li	Li^+	-3,04	H ₂	H^+	0
K	K^+	-2,92	Cu	Cu^{2+}	0,34
Ca	Ca^{2+}	-2,87	Ag	Ag^+	0,80
Na	Na^+	-2,71	Al	Al^{3+}	1,50
Al	Al^{3+}	-1,66	S	S^{2-}	-0,48
Zn	Zn^{2+}	-0,76	O ₂	OH^-	0,40
Fe	Fe^{2+}	-0,44	I ₂	I^-	0,54
Cd	Cd^{2+}	-0,40	Br ₂	Br^-	1,09
Ni	Ni^{2+}	-0,23	Cl ₂	Cl^-	1,36
Sn	Sn^{2+}	-0,14	F ₂	F^-	2,87
Pb	Pb^{2+}	-0,13			

Табл. II представляет собой электрохимический ряд (ряд напряжений). Если электроны во внешней цепи идут от металла к водороду, то $E^\circ_{Me} < 0$, и наоборот. Это значит, что в первом случае металл отдает электроны водороду, восстанавливает его ионы, вытес-

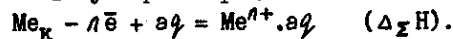
няет водород из растворов, а во втором случае нет. В табл. I1 включены и некоторые неметаллы, образующие простые ионы. В отличие от металлов, дающих катионы, т.е. претерпевающих окисление, неметаллы восстанавливаются, дают в раствор анионы; поэтому в уравнении Нернста другой знак перед логарифмическим членом (для электродного потенциала хлора, например, оно записывается так:

$$E = E^0 - (0,059/2) \lg [Cl^-]^2.$$

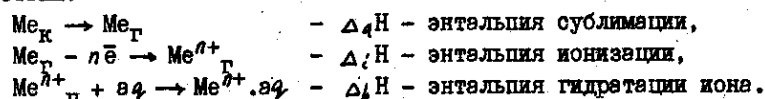
Электродный потенциал, таким образом, — это потенциал, возникающий на границе простое вещество (металл или неметалл) — раствор, содержащий ионы этого вещества (катионы или анионы, соответственно).

Величина электродного потенциала, следовательно, положение вещества в электрохимическом ряду, определяется тремя главными факторами, от которых зависит энергетика процесса перехода вещества из состояния простого вещества в состояние растворенного иона: энергия образования из простого вещества атомов Δ_4H , ионов Δ_2H и энергия гидратации Δ_1H .

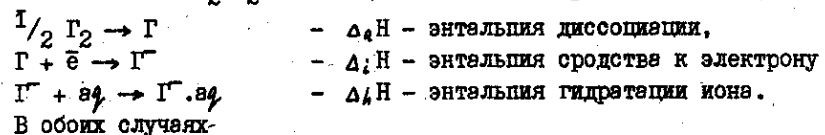
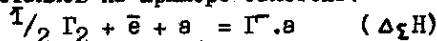
В случае металлов суммарный процесс может быть записан так:



Его этапы:



В случае неметаллов на примере галогена:



$$\Delta_2H = \Delta_4H + \Delta_2H + \Delta_1H.$$

В табл. I2 приведены примеры. Видна четкая корреляция между величинами Δ_2H и E^0 . В случае образования катионов, чем меньше Δ_2H , тем меньше E^0 (левее в ряду напряжений находится металл); для анионов наоборот, чем меньше Δ_2H , тем больше E^0 . Но в обоих случаях, чем меньше суммарное изменение энтальпии при переходе вещества в раствор, тем легче образуются соответствующие ионы, тем активнее вещество, тем более сильным восстановителем оказывается металл и окислителем неметалл.

Табл. I2 показывает, что ни один из факторов (атомизация, ионизация, гидратация) по отдельности не позволяет оценить полную

Таблица I 2
Энтальпии ионобразования некоторых веществ
в водных растворах (кДж/моль)

Вещество	Ион	Δ_4H	Δ_2H	Δ_4H	Δ_2H	$E^0, В$
Li	Li ⁺	151	519	-515	155	-3,04
Na	Na ⁺	109	493	-397	205	-2,71
Cu	Cu ²⁺	341	2690	-2120	810	0,34
Zn	Zn ²⁺	131	2640	-2060	710	-0,76
I ₂	I ⁻	124	-297	-360	-533	0,54
Cl ₂	Cl ⁻	141	-349	-406	-614	1,36
F ₂	F ⁻	77	-333	-535	-791	2,87

затрату энергии. Только их сумма определяет электрохимическую характеристику вещества. Из данных табл. I2 видна роль растворителя — энергия гидратации дает существенный вклад в энергетiku процесса. Поэтому величина E^0 зависит от растворителя. В неводных или смешанных растворителях изменяются не только величины электродных потенциалов, но и их относительные значения, определяющие положение в ряду напряжений, как это видно на примерах, приведенных в табл. I3.

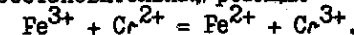
Таблица I 3
Электрохимический ряд металлов

В воде	Fe	Sn	Cu	Ag	Au
В 0,6%-ном водном растворе KCN	Cu	Sn	Ag	Au	Fe
В 30%-ном водном растворе KCN	Cu	Au	Ag	Sn	Fe

Зависимость электродного потенциала от активности (концентрации) ионов в растворе в соответствии с уравнением Нернста дает средство для их измерения, особенно при малых концентрациях (в растворах слабых электролитов, в растворах малорастворимых веществ и др.).

§ 5. Редокс-потенциалы и окислительно-восстановительные равновесия

К раствору, содержащему ионы Fe³⁺ (раствор соли Fe₂(SO₄)₃) прибавим раствор, содержащий ионы Cr²⁺ (раствор соли CrSO₄). Произойдет окислительно-восстановительная реакция



Можно сказать, что здесь происходит непосредственный переход электронов от восстановителя (Cr²⁺) к окислителю (Fe³⁺). Но передачу

электронов можно осуществить по металлическому проводнику, разделив эти растворы и опустив в них инертные электроды (не дающие или практически не дающие своих ионов в раствор, например графитовые или платиновые), как показано на рис.3.

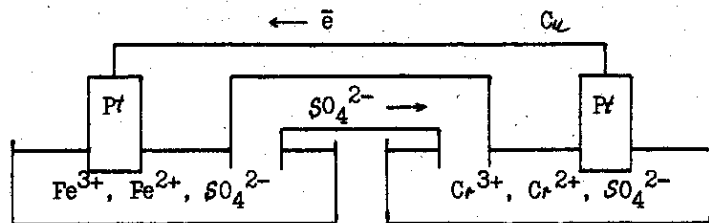
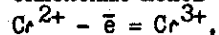
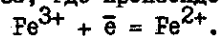


Рис.3. Схема возникновения редокс-потенциала

В этом случае электроны пойдут из раствора соли хрома, где будет происходить процесс окисления ионов Cr^{2+}

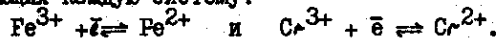


в раствор соли железа, где произойдет восстановление ионов Fe^{3+}



(Одновременно эквивалентное количество сульфат-ионов перейдет из левого раствора (соли железа) в правый по электролитическому ключу - трубке заполненной раствором электролита, которая обеспечивает транспорт ионов SO_4^{2-} для сохранения электронейтральности обоих растворов и предотвращает их перемешивание, т.е. непосредственное взаимодействие окислителя и восстановителя. Здесь также очевидно проявляется разница между металлической (электронной) и электролитической (ионной) электропроводностью: во внешней цепи по металлическому проводнику ток переносится электронами, а в растворе - ионами SO_4^{2-} .)

Таким образом, во внешней цепи возникает электрический ток, т.е. между электродами появляется разность потенциалов, величина которой является разностью так называемых редокс-потенциалов, характеризующих каждую систему:



Эти последние могут быть измерены, как и электродные потенциалы, если в качестве второго электрода взять стандартный водородный электрод. В данном случае они равны $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ В и $E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0,41$ В.

Чем больше редокс-потенциал, тем более сильным окислителем является элемент в окисленной форме, и наоборот, чем меньше редокс-потенциал, тем более сильным восстановителем оказывается

восстановленная форма. В соответствии с редокс-потенциалами ион Fe^{3+} более сильный окислитель, чем Cr^{3+} , а ион Cr^{2+} более сильный восстановитель, чем Fe^{2+} . Поэтому и происходит вышеописанный процесс.

Величина редокс-потенциала, как и электродного потенциала, определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln (a_{ок}/a_{вос})$$

Отличие от выражения, приведенного на стр.36 для электродного потенциала, связано с тем, что последний возникает при окислении (или восстановлении) простого вещества, и в уравнении изменения свободной энергии такого процесса (см. там же) последние два слагаемых равны нулю. Они не равны нулю, когда и окисленная и восстановленная формы находятся в растворе (их активности, соответственно, $a_{ок}$ и $a_{вос}$, не равны 1).

Как и в случае электродных процессов, в практических расчетах мы будем использовать уравнение Нернста в виде (на примере реакции $Fe^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Fe^{2+}$):

$$E = E^0 + (0,059/1) \lg ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$$

В табл.14 приведены стандартные (т.е. в растворах с активностями ионов, равными 1) редокс-потенциалы некоторых систем.

Таблица 14
Редокс-потенциалы некоторых процессов

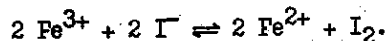
Реакция	E^0 , В
$2HClO + 2H^+ + 2\bar{e} = Cl_2 + H_2O$	1,63
$2ClO^- + 2H_2O + 2\bar{e} = Cl_2 + 4OH^-$	0,40
$2HClO_2 + 6H^+ + 6\bar{e} = Cl_2 + 4H_2O$	1,64
$2ClO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} = Cl_2 + 6H_2O$	1,47
$2ClO_4^- + 16H^+ + 14\bar{e} = Cl_2 + 8H_2O$	1,39
$2IO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} = I_2 + 6H_2O$	1,19
$2IO_3^- + 6H_2O + 10\bar{e} = I_2 + 12OH^-$	0,21
$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O$	1,77
$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2O_2$	0,68
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = H_2SO_3 + H_2O$	0,17
$SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} = S + 4H_2O$	0,36
$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6\bar{e} = S + 8OH^-$	-0,75
$Cr^{3+} + \bar{e} = Cr^{2+}$	-0,41
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33

Продолжение табл. I.4

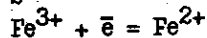
$WO_2 + 4H^+ + 4e^- = W + 2H_2O$	-0,12
$MnO_4^{2-} + e^- = MnO_4^{3-}$	0,56
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$MnO_4^{2-} + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,77
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$Fe(OH)_3 + e^- = Fe(OH)_2 + 2OH^-$	-0,56
$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	1,82
$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- = Co(NH_3)_6^{2+}$	-0,42
$Co(CN)_6^{3-} + e^- = Co(CN)_6^{4-}$	-0,83

Знание табличного значения (стандартного) редокс-потенциала (или электродного; между ними нет принципиальной, физической разницы, а только формальная, и эти термины часто употребляют как синонимы) позволяет определить направление окислительно-восстановительного процесса в растворах с активностями веществ, равными единице. Во всех остальных случаях оно определяется значением потенциала, вычисленного по уравнению Нернста, т.е. величинами E^0 и отношением активностей (концентраций) веществ. Как и величина стандартной свободной энергии реакции $\Delta_r G^0$, разность редокс-потенциалов ΔE^0 определяет константу равновесия.

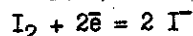
Рассмотрим пример. Определим направление (константу равновесия) реакции:



Равновесие очевидно установится, когда разность потенциалов $\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{I_2/I^-}$ станет равной нулю. Для каждой из полуреакций имеем:



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right);$$



$$E_{I_2/I^-} = E^0_{I_2/I^-} + (0,059/2) \lg \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right).$$

При равновесии $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{I_2/I^-}$, т.е.

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_2/I^-} = \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{[Fe^{2+}]^2 [I_2]}{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^2} \right).$$

Видим, что под знаком логарифма стоит константа равновесия рассматриваемой реакции K, откуда ее величина

$$\lg K = 2/0,059 (E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_2/I^-}) = 2/0,059 (0,77 - 0,54) = 7,80.$$

Равновесие, таким образом, сильно смещено вправо ($K \gg 1$).

Поставим вопрос: Можно ли заметить протекание обратной реакции, если смешать растворы двухвалентного железа и йода? Для ответа на вопрос, вычислим редокс-потенциал железа в растворе, содержащем 1 моль/л ионов Fe^{2+} и минимально определяемому аналитически (с помощью роданид-иона) концентрации ионов Fe^{3+} , равную $\sim 10^{-4}$ моль/л:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg (10^{-4}/1) = 0,53 < E^0_{I_2/I^-} = 0,54 \text{ В.}$$

Ответ на поставленный вопрос оказывается утвердительным. Здесь мы видим возможность изменения направления окислительно-восстановительной реакции, как и других реакций с не очень большой по модулю величиной $\Delta_r G^0$ или ΔE^0 , с помощью концентраций реагирующих веществ.

В общем виде связь между разностью стандартных редокс-потенциалов и константой равновесия реакции, в которой происходит передача n электронов, дается уравнением

$$\ln K = (nF/RT) \cdot \Delta E^0, \text{ или } \lg K = n \cdot \Delta E^0 / 0,059.$$

§ 6. Химические источники тока

Возникновение электродного потенциала на границе контакта вещество - электролит или редокс-потенциала в окислительно-восстановительной системе на нейтральном электроде делает возможным непосредственное использование энергии химической реакции для получения электрической энергии (опосредственно это происходит на тепловых электростанциях).

Обычно химические источники тока подразделяют на три типа: гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. Общим для всех них является: 1) осуществление пространственно разделенных реакций окисления и восстановления на электродах; 2) перенос электронов (электрического тока) во внешней цепи от одного электрода к другому; 3) транспорт ионов электролита без перемешивания веществ из катодного и анодного пространств.

Гальванический элемент

Простейшим (и первым изобретенным) гальваническим элементом является элемент Вольта, состоящий из медной и цинковой пластинок, разделенных сукном, смоченным электролитом - серной кислотой или водным раствором хлорида натрия. Процессы, происходящие в нем схематически показаны на рис.4.

ЭДС гальванического элемента очевидно равна модулю разности электродных потенциалов металлов-электродов. Так, в медно-цинковом элементе (если активности ионов равны 1) она составляет $E = |E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0| = |0,34 - (-0,76)| = 1,10$ В. Чем дальше в ряду напряжений друг от друга расположены металлы, тем больше, естественно, ЭДС гальванического элемента.

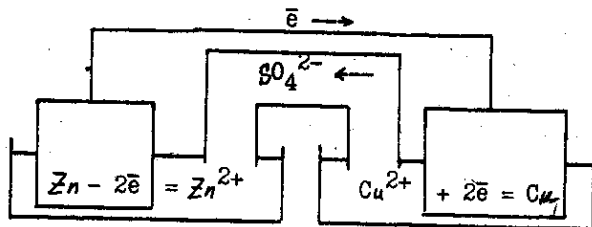
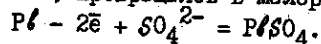


Рис. 4 Схема гальванического элемента.

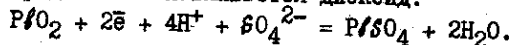
Аккумулятор

В аккумуляторе осуществляется обратимая окислительно-восстановительная реакция. В настоящее время наиболее широко применяются так называемые свинцовые аккумуляторы, на примере которых мы и рассмотрим происходящие в них процессы.

В заряженном состоянии электродами в свинцовом аккумуляторе служат металлический свинец и диоксид свинца; электролитом - серная кислота. При замыкании внешней цепи металлический свинец начинает окисляться, превращаясь в малорастворимый сульфат:



На втором электроде восстанавливается диоксид:



(Видим, что при разряде аккумулятора расходуется серная кислота, ее концентрация в электролите понижается, и его плотность падает.)

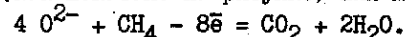
При заряде аккумулятора происходят противоположные процессы (на которые затрачивается энергия): восстановление ионов Pb^{2+} на катоде и их окисление на аноде. Суммарно все процессы могут быть записаны так:



Топливный элемент

Принципиальная схема топливного элемента приведена на рис. 5. На левом электроде происходит восстановление газообразного кислорода. Образующиеся кислородные ионы движутся сквозь твердый электролит к правому электроду, где взаимодействуют с топливом, нап-

пример, водородом (как показано на рисунке) или метаном:



Освобождающиеся на этом электроде электроны движутся во внешней цепи к левому электроду, где восстанавливает окислитель-кислород. Таким образом, во внешней цепи течет электрический ток, который и используется.

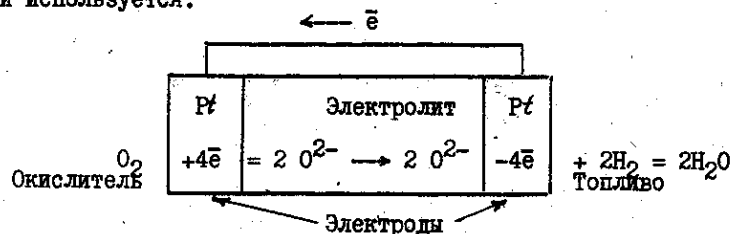


Рис. 5. Принципиальная схема топливного элемента

В качестве твердого электролита может быть применен диоксид ZrO_2 , содержащий некоторое количество оксида Y_2O_3 , так что ионы иттрия замещают в кристаллической решетке часть ионов циркония, при этом в кислородной подрешетке оказываются пустые места - вакансии, через которые и возможно передвижение ионов кислорода. Чтобы оно происходило с достаточно большой скоростью, необходима довольно высокая температура (800-1000°C), что создает конструкционные трудности и пока препятствует широкому применению топливных элементов.

§ 7. Электролиз

Электролизом называется разложение веществ под действием электрического тока. При этом на катоде (отрицательном электроде) происходит восстановление, а на аноде (положительном электроде) окисление ионов.

Минимальная величина разности потенциалов, которая должна быть приложена к электродам для осуществления электролиза, называется напряжением разложения. Она равна (по модулю) разности электродных потенциалов выделяющихся веществ, т.е. ЭДС гальванического элемента, составленного из них. Действительно, если прикладываемое напряжение меньше этой ЭДС, то и процесс электролиза, который обратен процессу в гальваническом элементе, очевидно невозможен.

Например, при электролизе водного раствора $CuCl_2$ напряжение разложения равно $|E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Cl_2/Cl^-}^0| = |0,34 - 1,36| = 1,02$ В (см. табл. II). Если раствор содержит несколько веществ (смесь

ионов), то электролиз происходит последовательно. Например, в растворе, содержащем одновременно катионы Fe^{2+} и Cu^{2+} , а также анионы Cl^- и Br^- , при постепенном повышении напряжения на электродах сначала будут выделяться Cu на катоде и Br_2 на аноде, так как в этом случае напряжение разложения минимально и достигается раньше всего (оно равно $|0,34 - 1,09| = 0,75$ В). Когда будут израсходованы все ионы меди (на самом деле, когда их станет так мало, что электродный потенциал меди $E = E^0 + 0,059/2 \lg[Cu^{2+}]$ станет равным электродному потенциалу железа в этом растворе), начнут разряжаться ионы железа (напряжение разложения $| -0,44 - 1,09| = 1,53$ В) и т.д.

Таким образом, в качестве мнемонического правила можно запомнить, что в первую очередь выделяются вещества (всегда попарно), ближе всего стоящие друг к другу в электрохимическом ряду. При этом, конечно, каждая рассматриваемая пара должна состоять из катиона и аниона.

В водных растворах следует учесть также возможность разряда ионов, образующихся при диссоциации воды, H^+ (конечно, H_3O^+) и OH^- . В приведенных примерах с электролизом растворов, содержащих ионы Fe^{2+} , последние должны были бы разряжаться на катоде после H^+ ; аналогично, ионы OH^- должны были бы разряжаться на аноде раньше, чем ионы Br^- и тем более Cl^- (см. табл. II).

Здесь надо учесть два обстоятельства.

Во-первых, в электрохимическом ряду вещества расположены в соответствии с величинами их стандартных электродных потенциалов, т.е. в растворах, где активность их ионов равна 1. В нейтральном же водном растворе концентрации (активности) ионов H^+ и OH^- гораздо меньше 1 (10^{-7} моль/л). Поэтому электродные потенциалы водорода и кислорода равны (в соответствии с уравнением Нернста):

$$2 H^+ + 2e = H_2$$

$$E_{H^+/H_2} = 0 + 0,059/2 \lg(10^{-7})^2 = -0,41 \text{ В}$$

и

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4 OH^-$$

$$E_{O_2/OH^-} = 0,40 - 0,059/4 \lg(10^{-7})^2 = 0,81 \text{ В.}$$

Этого однако недостаточно для объяснения экспериментально наблюдаемой последовательности выделения веществ при электролизе.

Вторым обстоятельством оказывается перенапряжение. Процесс разряда ионов на электродах - сложный процесс, течение которого контролируется не только энергетикой превращения самого иона, но и взаимодействием его и продуктов его превращений с материалом электрода. Поэтому на разных электродах потенциал разряда иона

разный. Это особенно проявляется в случае выделения на электродах газообразных веществ, в первую очередь, водорода и кислорода.

Стандартные электродные потенциалы экспериментально определены на электродах из специально приготовленной (обладающей большой удельной поверхностью) так называемой платинированной платины. В табл. 15 приведены потенциалы выделения водорода на разных электродах.

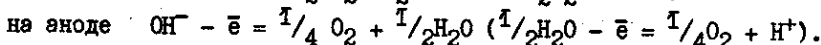
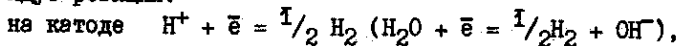
Т а б л и ц а 15
Потенциалы перенапряжения водорода на различных электродах при плотности тока I А/см²

Электрод	Платинированная Pt	Pt	W	Fe	Cu	Ag	Zn
Раствор (I н.)	H_2SO_4	HCl	HCl	HCl	H_2SO_4	HCl	H_2SO_4
Потенциал выделения H_2 , В	0	-0,10	-0,23	-0,70	-0,80	-0,95	-1,24

Видим, что потенциал выделения водорода оказывается более отрицательным, чем его стандартный потенциал (0). Аналогично, потенциал выделения кислорода более положителен, чем стандартный (0,4). Эта разница между потенциалом выделения на данном электроде и стандартным и называется перенапряжением.

Благодаря перенапряжению водорода из водных растворов (даже кислых) могут быть выделены такие, например, металлы как железо и цинк. Благодаря перенапряжению кислорода электролизом водного раствора, например, в промышленности получают хлор.

В целом оказывается, что при электролизе водных растворов, независимо от электродных потенциалов, могут быть получены практически все вещества, которые с водой в условиях электролиза не взаимодействуют. В остальных случаях происходит электролиз воды. Идут реакции:

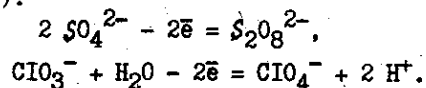


При этом, как видим, катодное пространство подщелачивается, а анодное подкисляется.

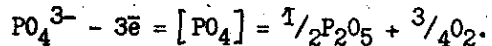
Электролиз воды происходит в водных растворах оксокислот, например H_2SO_4 , солей оксокислот, например Na_2CO_3 , щелочей, например KOH, и др.

При электролизе концентрированных растворов оксокислот или их солей (а также расплавов солей) на аноде окисляются анионы кислот вместо ионов OH^- . Приведем два примера, имеющих практическое значение для получения соответствующих веществ (персульфатов и

перхлоратов).



Если элемент в анионе находится в состоянии высшей валентности, так что окислиться не может (как в случае хлорат-иона), а перекисных соединений не образует (как в случае сульфат-иона), то происходит выделение кислорода, как, например, в процесс

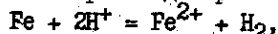


§ 8. Электрохимическая коррозия

Под коррозией обычно понимают химическое взаимодействие материала с внешней средой. Особенно это касается металлических материалов, так как реакции всех металлов, кроме благородных, с кислородом атмосферы (а также с другими содержащимися в ней веществами, такими как H_2O , CO_2 , SO_2 и т.п.) и с всегда присутствующей в окружающей среде водой (с растворенными в ней солями, кислотами) сопровождаются отрицательным изменением свободной энергии. Возможность применения таких материалов связана со сравнительно малыми скоростями этих реакций, особенно когда предпринимаются специальные меры защиты.

Здесь мы очень кратко обсудим некоторые проблемы электрохимической коррозии металлов, связанной с действием гальванических пар. Этот вид коррозии металлических материалов наиболее распространен, так как практически любой материал и/или конструкция состоит из нескольких разных веществ, между которыми при контакте с электролитом, которым служит природная (или промышленная) вода с растворенными в ней веществами, возникает разность потенциалов.

Рассмотрим модельную систему. Пусть в раствор кислоты опущена железная пластинка. Произойдет реакция



характеризуемая определенной скоростью, которую можно назвать скоростью коррозии железа в кислоте.

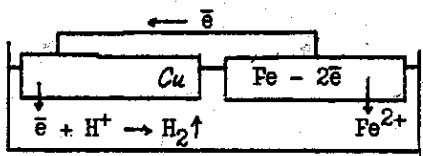


Рис. 6. Схема электрохимической коррозии железа в присутствии Cu

Введем в тот же раствор медную пластинку и создадим между обеими пластинками электрический контакт, т.е. воспроизведем гальванический элемент, как показано на рис. 6. Теперь водород будет выделяться не на

железе, а на меди, а ионы железа беспрепятственно переходить в раствор. В отсутствие меди выделявшийся на железе водород препятствовал контакту электролита с металлом, замедлял скорость реакции. Таким образом, контакт с медью ускоряет коррозию железа. Аналогично меди должен действовать любой металл, стоящий в ряду напряжений правее железа. При этом часто считают, что чем больше разность электродных потенциалов металлов, образующих пару, тем интенсивнее коррозия. На самом деле это не так.

Независимо от материала второго электрода общее изменение свободной энергии определяется свободной энергией реакции железа с кислотой, безотносительно к способу ее проведения. Скорость же процесса зависит от легкости реакции восстановления водорода на втором электроде. Эта легкость (или трудность) определяется величиной перенапряжения выделения водорода (см. табл. 15). Чем меньше (по модулю) перенапряжение, тем легче выделяется водород, тем выше скорость коррозии. Поэтому, например, скорость коррозии железа в контакте с медью будет меньше, чем с вольфрамом, хотя медь стоит в ряду напряжений правее вольфрама. Именно большим перенапряжением водорода обусловлена возможность защиты железа от коррозии более пассивными металлами, например оловом (луженое железо).

Очевидно, что если в контакте с железом находится металл, стоящий левее его в ряду напряжений, то он будет выполнять роль электрохимической защиты, как например в оцинкованном железе.

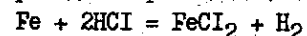
Контрольные вопросы и задачи

I. Определите степени окисления йода (валентности) в следующих частицах: I^- , IO_3^- , ICl_4^- , KI_3 , IPy^+ (Py - молекула пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

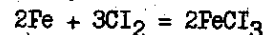
2. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?

3. Покажите, что два определения окисления (§ 2) - повышение валентности и присоединение более электроотрицательного атома - не противоречат друг другу.

4. Приведите пример, когда проявляемая элементом валентность зависит от условий проведения реакции. (Например, в реакции



железо ведет себя как двухвалентный элемент, а в реакции



как трехвалентный.)

5. В виде каких ионов находятся в водных растворах при боль-

ших и малых pH алюминий (III), цинк (II), хром (III), хром (II), кальций (II)?

6. Почему для создания кислой среды в окислительно-восстановительных реакциях следует применять серную кислоту, а не, скажем, соляную или азотную.

7. Почему при обеззараживании воды перманганатом калия для ее подкисления используют лимонную (иногда уксусную), а не серную кислоту?

8. Почему в реакции сероводорода с концентрированной горячей серной кислотой не может образоваться свободная сера?

9. Составьте уравнения реакций в водных растворах

- | | |
|--|---|
| 1) $KMnO_4 + Na_2SO_3 + KOH =$ | 7) $K_2Cr_2O_7 + HCl =$ |
| 2) $S + H_2SO_4(\text{гор., конц.}) =$ | 8) $K_2FeO_4 + NH_3 \rightarrow Fe(OH)_3 + N_2$ |
| 3) $H_2S + H_2SO_3 =$ | 9) $Zn + KNO_3 \rightarrow Zn(OH)_2 + NH_3$ |
| 4) $KClO_3 \rightarrow KCl + KClO_4$ | 10) $H_2O_2 + KI =$ |
| 5) $K_2MnO_4 \rightarrow KMnO_4 + MnO_2$ | 11) $H_2O_2 + KMnO_4 =$ |
| 6) $KMnO_4 + MnSO_4 =$ | 12) $Cl_2 + KOH(\text{гор., конц.}) =$ |

10. Дайте определение электродного потенциала.

11. Напишите уравнение Нернста для электродного потенциала в случае образования: а) катиона K^{n+} и б) аниона A^{n-} .

12. Опишите стандартный водородный электрод. Какой концентрации кислота используется в нем?

13. Вычислите концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, содержащем 0,01 моль/л хлорида калия, если электродный потенциал серебра в этом растворе $E = 0,33$ В. Какова концентрация хлорида серебра в этом растворе? Как изменяется растворимость $AgCl$ в присутствии KCl ? (Растворимость $AgCl$ в воде составляет 10^{-5} моль/л.)

14. Вычислите значения E^0 для редокс-пар, которые должны окислять воду с образованием кислорода: а) в нейтральном растворе и б) в растворе с pH 1. Какие из приведенных в табл. II и I4 вещества должны быть неустойчивы (по этой причине) в водных растворах? Можно ли фактически получить их в водные растворы?

15. Определите значения E^0 для редокс-пар, которые должны восстанавливать воду до водорода: а) в нейтральном растворе, б) в растворе с pH 0, в) при pH 12. Какие из веществ, указанных в табл. II и I4 должны быть неустойчивы при контакте с водой?

16. Проверьте правильность вычисления коэффициента перед знаком логарифма после подстановки констант в уравнении Нернста $(RT/F) \ln = 0,059 \lg$.

17. Почему неизвестны истинные значения электродных потенциа-

лов, а только относительные?

18. Зачем было принимать $\Delta_f G^0 H^+_{aq} = 0$? Напишите уравнение реакции, свободная энергия которой – свободная энергия образования гидратированного протона.

19. Укажите решающие факторы, определяющие относительное положение в ряду напряжений а) Zn и Na , б) Cu и Zn , в) F_2 и Cl_2 .

20. Предложите объяснение изменения ряда напряжений в растворе цианида калия (табл. I3).

21. Напишите уравнение реакции, в которой, по вашему мнению, происходит переход электронов от одной частицы к другой (молекуле, атому, иону).

22. Почему ионы SO_4^{2-} на рис. 3 движутся слева направо, а на рис. 4 наоборот?

23. Почему в табл. I4 в реакциях восстановления в кислой среде гипохлорита и хлорита написаны формулы кислот ($HClO$ и $HClO_2$), а хлората и перхлората – анионы (ClO_3^- и ClO_4^-)?

24. Какая из оксокислот хлора ($HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$ или $HClO_4$) является самым сильным окислителем?

25. В табл. I4 найдите два примера влияния pH раствора на окислительно-восстановительный процесс. В чем это влияние проявляется?

26. Одним из лабораторных способов получения хлора является реакция дихромата калия с соляной кислотой. Сравните соответствующие редокс-потенциалы и укажите условия осуществления реакции.

27. Считая, что экспериментально можно контролировать концентрации от 10 М до 10^{-5} – 10^{-6} М, найдите пределы практически возможного "регулирования" значения E за счет изменения концентрации раствора.

28. Оцените значение $|\Delta E^0|$, начиная с которого окислительно-восстановительную реакцию можно считать практически необратимой.

29. Вычислите константы равновесия реакций, приведенных в задании 9.

30. Почему одна и та же реакция $2H^+ + 2e = H_2$ требует для своего осуществления разных напряжений на разных электродах (см. табл. I5).

31. Смешали равные объемы растворов А и В, указанных в таблице. Напишите уравнения происходящих реакций. Вычислите константы равновесия.

Составы смешиваемых растворов

A	B
а) 1 M $K_2Cr_2O_7$ + 0,2 M $CrCl_3$	10 M HCl + 0,1 M Cl_2
б) 0,1 M $K_2Cr_2O_7$ + 0,2 M $CrCl_3$	0,1 M HCl + 0,1 M Cl_2
в) 0,01 M $KMnO_4$ + 2 M H_2SO_4 + 0,01 M $MnSO_4$	0,1 M H_2O_2 + 0,001 M O_2
г) 0,01 M $KMnO_4$ + 0,01 M $MnSO_4$	0,1 M HCl + 0,1 M Cl_2
д) 0,01 M $KMnO_4$ + 0,01 M $MnSO_4$	0,1 M Cl_2

32. Вычислите ЭДС гальванических элементов, электродами в которых служат следующие пары веществ: а) Zn и Cu , б) Cd и Ni , в) Cd и Ag , г) Na и β .

33. Сколько электроэнергии (кВт·ч) могут выработать гальванические элементы, указанные в предыдущей задаче, если массы электродов будут равняться по 1 г?

34. Запишите реакции на электродах в элементе Вольта с участием диффундирующего иона.

35. Можно ли получить электролизом водного раствора Ag ? Zn ? Al ? S ? I_2 ? F_2 ? Почему?

36. Каково напряжение разложения в стандартных растворах следующих веществ: $ZnCl_2$, $SnBr_2$?

37. При какой концентрации ионов Cu^{2+} электродный потенциал меди станет равным стандартному электродному потенциалу железа?

38. Укажите последовательность выделения веществ при электролизе водного раствора, содержащего 0,1 моль/л Fe^{2+} , 0,2 моль/л Cu^{2+} , 0,3 моль/л Br^- и 0,3 моль/л Cl^- . Укажите электрическое напряжение, при котором будет выделяться каждое вещество.

39. Напишите реакции на электродах и укажите вещества, образующиеся при электролизе разбавленных водных растворов следующих веществ: $NaCl$, Na_2SO_4 , $CuSO_4$, $ZnBr_2$, KOH , H_3PO_4 , K_2S , NaF .

40. Напишите реакции на электродах и укажите вещества, образующиеся при электролизе концентрированных водных растворов следующих веществ: K_2CO_3 , $NaClO$, Na_2SO_3 .

41. В контакте с каким металлом (из указанных в табл. I1 и I5) скорость коррозии железа максимальна? минимальна? равна нулю?

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 1. Определения

Сложные соединения (молекулы) во многих случаях построены таким образом, что в их составе часть атомов связана в группы, которые сохраняются при химических превращениях данного вещества. Как и отдельным атомам, группам может быть приписана определенная валентность. Эти группы могут быть подразделены на простые, или симплексные (ср. англ. *simple* - простой) и комплексные (ср. англ. *complex* - сложный). Последние входят в состав комплексных соединений.

Отличительным признаком комплексных групп является превышение суммарной валентности лигандов (определение валентности см. § 1 предыдущей главы) или числа лигандов (координационного числа) над валентностью центрального атома-комплексобразователя.

Например.

$NH_4OH = NH_3 \cdot H_2O$ - вещество состоит из двух симплексных групп NH_3 и H_2O , в каждой из которых и суммарная валентность лигандов (атомов водорода), и координационное число (КЧ) (3 и 2 соответственно) равны валентностям центральных атомов.

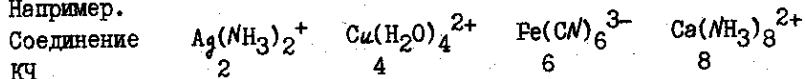
$FeONSO_4 = FeON^{2+} + SO_4^{2-}$ - вещество состоит из симплексной группы $FeON^{2+}$, где валентность центрального атома (+3) больше КЧ (= 1), и комплексной SO_4^{2-} , где хотя КЧ = 4, т.е. меньше валентности серы (+6), но зато суммарная валентность лигандов (по модулю) больше последней ($|-2 \cdot 4| = 8$).

$[Cr(H_2O)_5Cl]^{+}$ - комплексная группа, в которой КЧ = 6 больше валентности хрома-комплексобразователя (+2).

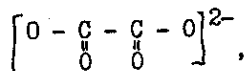
Понятие о комплексных соединениях, как о соединениях, где комплексобразователь присоединяет больше атомов (или групп атомов), чем это соответствует его валентности в простых соединениях, было введено в химию швейцарским ученым А.Вернером в 1893 г. Вернер говорил о координации некоторого числа заместителей около центрального атома (эти заместители и называются лигандами), поэтому комплексные соединения называют также координационными соединениями.

Итак, комплексное, или координационное, соединение состоит из центрального атома - комплексобразователя и окружающих его лигандов, числом которых определяется координационное число (КЧ).

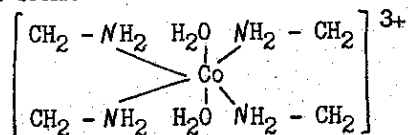
Например.



Некоторые лиганды занимают 2, 4 и даже более координационных мест - так называемые полидентантные лиганды (бидентантные, тетрадентантные и т.д., соответственно). Примером бидентантного лиганда может служить оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, но не потому, что он двухвалентен (O^{2-} - монодентантный лиганд; SO_4^{2-} - может быть моно- (чаще) и бидентантным лигандом в зависимости от того, с одним или двумя атомами кислорода соединен комплекссообразователь), а из-за своей структуры



которая обеспечивает возможность присоединения этого иона к комплекссообразователю двумя атомами кислорода. Типичен как бидентантный лиганд также этилендиамин $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, присоединяющийся к иону металла-комплекссообразователя через два атома аминного азота, как например в кобальтовом комплексе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{En}]^{3+}$ (En - стандартное обозначение этилендиамина в качестве лиганда; используется также обозначение en)



Также пятичленные циклы образуют анионы -аминокислот H_2NRCOO^- . Такие же циклы мы видим в хлорофилле и гемоглобине, схемы ядер которых показаны на рис. 7; в них ионы магния и железа окружены тетрадентантными лигандами.

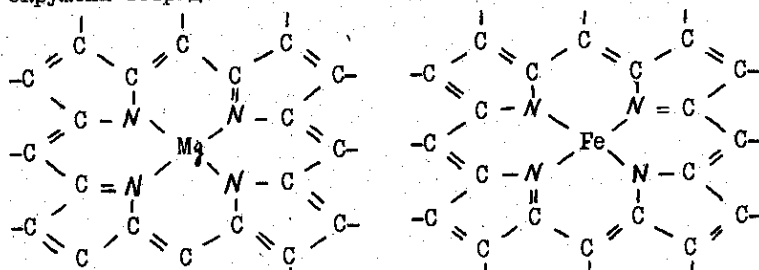


Рис. 7. Схемы ядер хлорофилла (слева) и гемоглобина

Образование циклов с полидентантными лигандами носит название хелатного эффекта. Хелатные координационные соединения более ус-

тойчивы, чем аналогичные соединения с монодентантными лигандами.

Дентантность лиганда определяется числом б-связей, которые он может образовать. Различные полидентантные лиганды объединяют названием "комплексоны", а комплексы с их участием - внутрикомплексными.

Как видно из приведенных примеров, заряд комплексной частицы есть алгебраическая сумма степеней окисления (валентностей) комплекссообразователя и лигандов. Эта сумма может быть положительной - в катионном комплексе, отрицательной - в анионном, а также равняться нулю, например: $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - катион, CoF_6^{3-} - анион, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ - нейтральная молекула.

§ 2. Номенклатура

Для однозначного обозначения сложной молекулы, иона следует соблюдать определенные правила.

Название комплексного иона (молекулы) начинается с перечисления лигандов. Их число указывается греческими числительными ди (2), тетра (4), пента (5), гекса (6), окта (8) и т.д. При этом название лиганда, как правило, оканчивается на -о. Следующая таблица дает примеры названий некоторых лигандов, где видны и исключения из этого правила.

Лиганд	H_2O	NH_3	O^{2-}	S^{2-}	OH^-	F^-	O_4^{2-}
Название	аquo	аммин	оксо	тио	гидроксо	фторо	сульфато
Лиганд	CN^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	CO	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (En)			
Название	циано	оксалато	карбонил	этилендиамин			

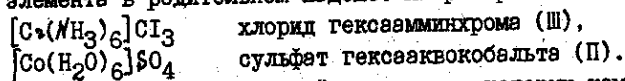
Затем называется комплекссообразователь. При этом, если комплексный ион - анион, то комплекссообразователь называется так же, как химический элемент в анионах оксокислот, т.е. окончание -ат добавляется к основе латинского названия элемента. Например:

$\text{K}_2[\text{SO}_4]$	тетраоксосульфат (VI) калия,
$\text{Na}_2[\text{SO}_3]$	триоксосульфат (IV) натрия,
$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$	гексагидроксиалюминат натрия,
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	гексацианоферрат (III) калия,
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	гексацианоферрат (II) калия,
$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	дицианоаргентат калия.

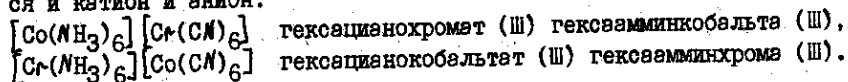
Отметим, что после названия иона следует, при необходимости, т.е. когда элемент может проявлять различные валентности, указывать последнюю.

Название комплекссообразователя в катионе - русское название

элемента в родительном падеже. Например:



Два примера названий веществ, в которых комплексными являются и катион и анион:



§ 3. Химическая связь в комплексах

Природа химической связи в комплексных соединениях та же, что и в симплексных: в результате перекрывания атомных орбиталей (АО) или молекулярных орбиталей лигандов (МО) с АО комплексообразователя возникает МО комплекса, на которых располагаются все электроны образовавшейся молекулы (иона). Необходимым условием появления связи служит требование, чтобы суммарное число электронов на исходных орбиталях было меньше удвоенного числа последних.

Как и в гетероатомных симплексных соединениях, связь в комплексах полярная; ее крайним случаем выступает ионная связь, которая оказывается определяющей, когда комплексообразователем служит ион металла одной из первых трех-четырех А-групп периодической системы, а лиганд - анион или сильно полярная молекула, такая как H_2O или NH_3 . Примерами соединений с преимущественно ионным характером связи могут служить AlH_4^- в $ZrAlH_4$, SiF_6^{2-} в Na_2SiF_6 , $Mg(H_2O)_6^{2+}$ в $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Координационное число в этих комплексах определяется, в основном, относительными размерами лигандов и комплексообразователя: с увеличением их отношения КЧ, естественно, уменьшается, как это видно из табл. I6.

Таблица I6

Характерные составы комплексных ионов в зависимости от размеров комплексообразователя и лигандов

Лиганд (радиус, нм)	Комплексообразователь (радиус, нм)			
	$V^{3+}(0,020)$	$Al^{3+}(0,057)$	$Sc^{3+}(0,083)$	$Y^{3+}(0,097)$
$F^- (0,133)$	BF_4^-	AlF_6^{3-}	ScF_6^{3-}	-
$Cl^- (0,181)$	-	$AlCl_4^-$	$ScCl_6^{3-}$	-
$I^- (0,22)$	-	AlI_4^-	-	-

Одновременно с увеличением размера иона-комплексообразователя ослабляется прочность связи, и комплексы с высоким КЧ становятся неустойчивыми. Устойчивость комплексов с ионной связью возрастает с увеличением заряда иона, как видно по энтальпиям гидратации, т.е. образования аквакомплексов, приведенным в табл. I7.

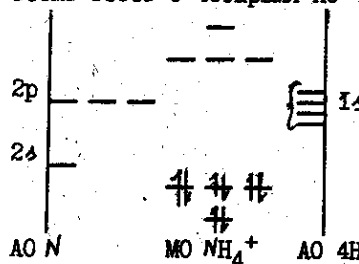
Таблица I7

Энтальпии гидратации некоторых ионов (кДж/моль) в зависимости от размера (пм) и заряда

Катион	Радиус	$-\Delta_f H^\circ$	Катион	Радиус	$-\Delta_f H^\circ$	Катион	Радиус	$-\Delta_f H^\circ$	Анион	Радиус	$-\Delta_f H^\circ$
Li^+	68	515	Mg^{2+}	74	1910	Al^{3+}	57	4640	F^-	133	535
Na^+	98	397	Ca^{2+}	104	1580	Ca^{3+}	62	4665	Cl^-	181	406
K^+	133	314	Sc^{2+}	120	1430	Sc^{3+}	83	2640	Br^-	196	340
Rb^+	149	290	Mn^{2+}	91	1830	Cr^{3+}	64	4380	I^-	220	300
NH_4^+		303	Fe^{2+}	80	1910	Fe^{3+}	67	4355	ClO_4^-		238
Ag^+	113	470	Cu^{2+}	98	2120				OH^-		460

Рассмотрим теперь электронное строение комплексов с ковалентной связью между комплексообразователем и лигандами. Начнем с элементов А-групп периодической системы, т.е. с тех, которые имеют валентные электроны только на s- и p-АО.

Простейший случай - ион NH_4^+ . При перекрывании четырех АО атома азота с четырьмя АО четырех атомов водорода образуются 4



связывающих и 4 антисвязывающих МО иона аммония. Эти МО - двух сортов, так как в их образовании участвуют 2 сорта АО азота, как показано на рис.8. Общее число электронов на МО составляет 5(азота) + 4(водорода) - 1(заряд иона NH_4^+) = 8; они полностью занимают 4 связывающих МО.

Рис.8. Энергетическая диаграмма МО иона NH_4^+ (схема)

Имеется поэтому 4 одинаковых максимума электронной плотности, симметрично расположенных вокруг центрального атома. Атом азота, таким образом, находится в центре правильного тетраэдра, и $\angle HNH = 109^\circ 28'$.

Аналогичное строение имеет ион PH_4^+ . Однако он значительно менее устойчив, так как с увеличением главного квантового числа АО (при движении в группе сверху вниз) последние все больше размываются в пространстве, и эффективность их перекрывания с орбиталями лигандов уменьшается. И хотя соединения AsH_3 , SbH_3 и BiH_3 извест-

ны, с водой и кислотами они не взаимодействуют, т.е. ионов типа иона аммония не образуют.

Если в ионе фосфония PH_4^+ вместо атомов водорода лигандами оказываются атомы кислорода, то связь упрочняется, и фосфат-ион PO_4^{3-} - наиболее прочное соединение фосфора. На рис.9 показано образование четырех σ -связей, в образовании которых участвуют 4 АО фосфора и по одной АО четырех ионов кислорода. Однако в отличие от водорода с одной АО, кислород имеет другие АО, не способные к перекрыванию по σ -типу; но существует возможность их участия в образовании π -связей с подходящими по симметрии свободными 3d-АО фосфора, как показано на рис.10. Это приводит к возникновению еще трех (по числу подходящих d-АО, т.е. d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}) связывающих π -МО, заполненных электронами, что упрочняет молекулу (но не влияет на ее геометрию). Поэтому в ряду $\text{PH}_4^+ - \text{PH}_2\text{O}_2^-$ (кислотный остаток фосфорноватистой кислоты H_3PO_2) - PHO_3^{2-} (кислотный остаток фосфористой кислоты H_3PO_3) - PO_4^{3-} устойчивость соединений повышается.

Рис.9. Схема образования σ -МО в ионе PO_4^{3-}

В ряду $\text{PO}_4^{3-} - \text{AsO}_4^{3-} - \text{SbO}_4^{3-} - \text{VO}_4^{3-}$ прочность связи в молекулах уменьшается по той же причине, что и для водородных соединений этих элементов - увеличение главного квантового числа валентных АО. По геометрическим причинам не существует иона NO_4^{3-} - атом азота слишком мал, чтобы координировать около себя более трех ионов кислорода, испытывающих к тому же взаимное отталкивание. Последняя причина, по-видимому объясняет несуществование иона OH_4^{2+} с тем же электронным строением, что NH_4^+ .

Увеличение размеров атомов сверху вниз в группах приводит к росту КЧ до 6 с участием в образовании σ -связей двух подходящих по симметрии (т.е. направленных вдоль координатных осей) $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} - АО, как это имеет место, например, в ионе IO_6^{5-} (в то время как ион ClO_4^- , аналогичный ClO_4^- не существует). На рис.11 показана энергетическая диаграмма этого иона с σ -МО. Их три сорта - по числу видов валентных АО йода, перекрывающихся с АО кислорода. Показанные на рисунке как несвязывающие d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбитали, на самом деле, участвуют в образовании π -связей с остальными p-АО кислорода (на рисунке не показаны), упрочняя связь. Но геометрия молекулы, как уже говорилось выше, определяется только σ -связями. Здесь 6 равноценных (так как все лиганды одинаковы) σ -связей, и атомы кислорода располагаются в вершинах октаэдра с атомом йода в центре (рис.12).

Особенно характерно комплексообразование для элементов В-групп - переходных металлов, у которых валентными всегда являются близкие по энергиям ns-, np- и (n-1)d-АО. Отличием (не всегда) от вышеописанных соединений элементов А-групп служит присутствие электронов на d-АО комплексообразователя.

Для формального упрощения при обсуждении электронной структуры комплексных соединений будем считать атом комплексообразователя ионом с зарядом, равным его валентности (степени окисления), как это уже было сделано выше для ионов PO_4^{3-} (рис.9) и IO_6^{5-} (рис.11).

Принцип образования связи покажем на примере октаэдрических комплексов, содержащих вокруг атома-комплексообразователя 6 симметрично расположенных одинаковых лигандов. Такие комплексы особенно характерны для переходных металлов.

В качестве первого примера рассмотрим электронное строение иона гексаамминкобальта (III). На рис.13 слева показана энергетическая диаграмма валентных АО иона Co^{3+} и заполнение их электронами. Справа указан энергетический уровень шести МО шести молекул NH_3 , перекрывающихся с АО Co^{3+} по σ -типу. (Это, по-видимому, несвязывающая заполненная парой электронов МО σ -типа молекулы NH_3 , энергетическая диаграмма которой показана на рис.14.)

Участие в образовании σ -связей в комплексном ионе принимают, с одной стороны, 6 МО NH_3 , с другой, - одна 4s-, три 4p- и две

Рис.10. Схема возникновения π -связи между d-АО P и p-АО O

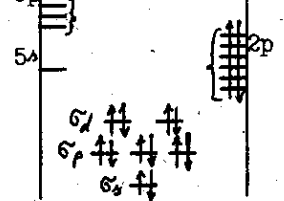


Рис.11. Энергетическая диаграмма σ -МО иона IO_6^{5-} (схема)

Рис.12. Схема строения октаэдрического комплекса

Рис.13. Энергетическая диаграмма валентных АО иона Co^{3+} и заполнение их электронами. Справа указан энергетический уровень шести МО шести молекул NH_3 , перекрывающихся с АО Co^{3+} по σ -типу. (Это, по-видимому, несвязывающая заполненная парой электронов МО σ -типа молекулы NH_3 , энергетическая диаграмма которой показана на рис.14.)

Участие в образовании σ -связей в комплексном ионе принимают, с одной стороны, 6 МО NH_3 , с другой, - одна 4s-, три 4p- и две

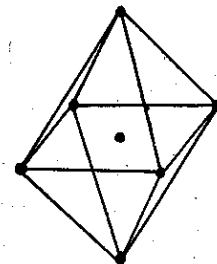


Рис.12. Схема строения октаэдрического комплекса

(из пяти, именно те, которые вытянуты вдоль координатных осей - $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) 3 -AO кобальта. Образуется, таким образом, 6 связывающих и 6 антисвязывающих МО трех типов (по числу видов АО центрального атома), как показано на рис.13 в центре.

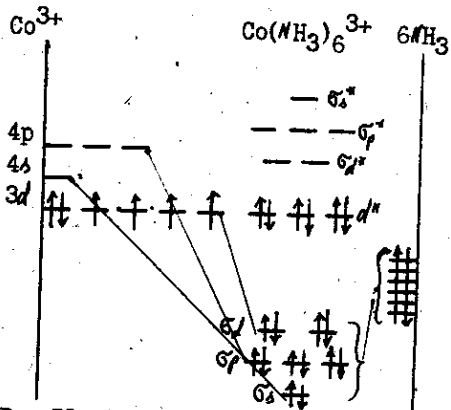


Рис.13. Энергетическая диаграмма иона $Co(NH_3)_6^{3+}$ (схема)

Три d-АО (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), расположенные в пространстве между координатными осями, остаются несвязывающими (d^H). Электроны ($2 \cdot 6 NH_3$ и $6 Co^{3+}$) располагаются на МО в соответствии с принципом наименьшей энергии (т.е. заполняют МО снизу вверх), Паули (не более двух электронов с противоположными спинами на каждой МО) и Хунда (заполнение максимального числа МО с одинаковой энергией, обеспечивающее максимальный суммарный спин).

Шесть максимумов электронной плотности, симметрично расположенные вокруг центрального атома приводят к октаэдрическому строению данного комплекса.

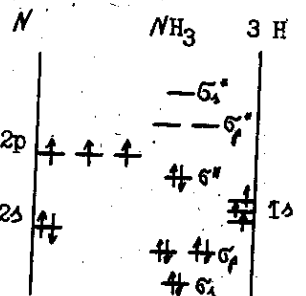


Рис.14. Энергетическая диаграмма молекулы NH_3 (схема)

диаграмма еще одного комплекса кобальта - иона гексафторокобальтата (III). На МО в этом ионе, имеющих то же принципиальное строение, что и в комплексе $Co(NH_3)_6^{3+}$ (см.рис.13), рас-

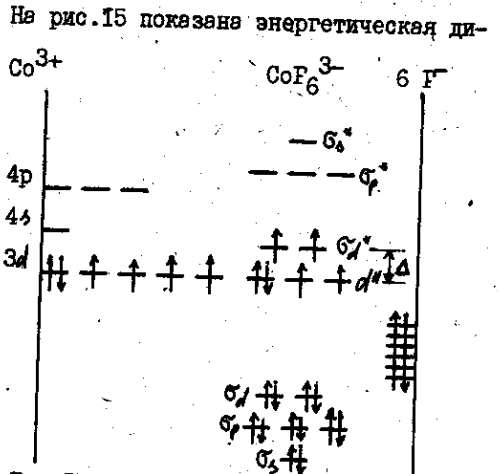


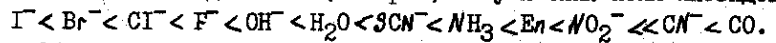
Рис.15. Энергетическая диаграмма иона CoF_6^{3-} (схема)

полагается то же число электронов. Но имеется "видимое" нарушение принципа первоочередного занятия орбиталей с наименьшей энергией.

Это объясняется тем, что разность энергий между несвязывающими d^H и антисвязывающими σ_a^* орбиталями в данном соединении $\Delta = 155$ кДж/моль, в то время как энергия отталкивания электронов, находящихся на одной и той же МО, здесь $P = 250$ кДж/моль. Таким образом, энергетически выгоднее для электронов занять более высокую σ_a^* МО. В то же время в ионе $Co(NH_3)_6^{3+}$ при той же энергии отталкивания $\Delta = 275$ кДж/моль, и электроны занимают только d^H орбитали.

По понятной причине комплекс $Co(NH_3)_6^{3+}$ называется низкоспиновым, а CoF_6^{3-} - высокоспиновым.

Образование высоко- или низкоспинового комплекса определяется эффективностью перекрытия d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ АО центрального атома с орбиталями лигандов. Чем оно эффективнее, тем ниже (по энергии) располагаются связывающие σ_a -МО и, соответственно, выше антисвязывающие σ_a^* -МО, т.е. чем эффективнее лиганд, тем больше Δ , тем больше вероятность образования низкоспинового комплекса. По указанной эффективности лиганды можно расположить в ряд по возрастанию силы их действия (говорят, по усилению поля лигандов):



Обычно комплексы с участием воды (аквокомплексы) и лигандов, стоящих левее ее в приведенном ряду, - высокоспиновые. Остальные комплексы - низкоспиновые. Первую группу лигандов называют лигандами слабого поля, а вторую - сильного.

Величина Δ зависит от природы как лиганда (табл.18), так и комплексообразователя и его степени окисления (табл.19).

Т а б л и ц а 18

Величина Δ (кДж/моль) в некоторых октаэдрических комплексах

Комплексообразователь	Лиганд						
	Br^-	Cl^-	H_2O	NH_3	Et^-	CN^-	CO
Ni^{2+}	84	88	100	130	138		
Cr^{3+}		163	209	259	264	314	410

Т а б л и ц а 19

Величина Δ (кДж/моль) в некоторых октаэдрических аквокомплексах

Элемент	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Степень окисления +2		150	170	90	125	110	100	150
Степень окисления +3		240	210	209	250	160	220	

Величина Δ , определяющая энергию возможных переходов электронов, обуславливает наличие той или иной окраски соединения, так как для многих комплексов эта энергия лежит в области энергий излучения видимой части спектра. В табл.20 в качестве примера приведена окраска комплексов хрома (III) в зависимости от силы поля лиганда.

Т а б л и ц а 2 0
Окраска октаэдрических комплексов хрома (III)

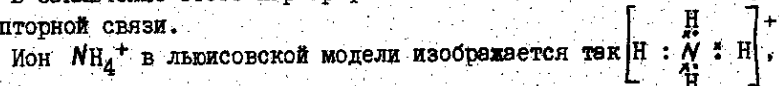
Комплексный ион	Δ		Спектральная область поглощения	Цвет
	см ⁻¹ *	кДж/моль		
$CrCl_6^{3-}$	13700	163	темно-красная	зеленый
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	17500	219	желтая	фиолетовый
$Cr(NH_3)_6^{3+}$	21700	259	голубая	желтый
$Cr(CN)_6^{3-}$	26300	314	УФ	нет

*В спектроскопии энергию электромагнитного излучения обычно выражают в "обратных сантиметрах" см⁻¹ в соответствии с формулой

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где E - энергия фотона, h - постоянная Планка (6,6·10⁻³⁴ Дж·с), ν - частота излучения (с⁻¹), c - скорость света (3,0·10⁸ м/с) и λ - длина волны излучения. Таким образом, энергии перехода электрона 1 кДж/моль соответствует величина 83,9 см⁻¹.

В заключение этого параграфа скажем о так называемой донорно-акцепторной связи.



где точками обозначены "электроны азота", а крестиками - "водорода". Видим, что одна из связей образована электронами только азота. Говорят, что азот "отдал" электронную пару на связь, являясь донором электронной пары. Акцептор тогда - водород. Поэтому связь - донорно-акцепторная. Очевидно, что она не является особым типом связи, так как электроны, во-первых, неразличимы и, во-вторых, общая энергия связи в молекуле (ионе) зависит от строения МО и заполнения их электронами безотносительно к происхождению последних, что очень наглядно демонстрирует энергетическая диаграмма этого иона (рис.8). Точно так же, в ионах, показанных на рис. 13 и 15, на связывающих σ -МО находится 12 электронов - ровно столько, сколько на шести орбиталях шести лигандов. Можно, если хочется, сказать, что эти электроны даны на связь лигандами-доно-

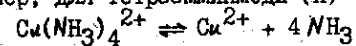
рами электронных пар.

§ 4. Устойчивость комплексных ионов в растворах

Комплексообразование - весьма распространенное явление. Большинство соединений (во всяком случае, неорганических) являются комплексными или содержат комплексные группы. Поэтому большинство реакций, особенно в растворах - это реакции с участием комплексных соединений, часто содержащих в качестве лигандов молекулы растворителя (аквокомплексы в водных растворах, с которыми мы уже неоднократно встречались).

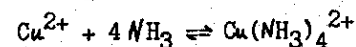
Если лиганды, входящие в комплексное соединение (ион, молекулу), способны к самостоятельному существованию в растворе (оксо-ион O^{2-} , например, в водном растворе не существует), то в последнем имеет место равновесие диссоциации (но PO_4^{3-} , например, не диссоциирует), характеризующиеся соответствующими константами равновесия, которые называются константами нестойкости K_H или устойчивости β .

Например, для тетраамминмеди (II) - иона:



$$K_H = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 2,14 \cdot 10^{-13}$$

или



$$\beta = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 4,67 \cdot 10^{12}$$

Очевидно, $K_H = 1/\beta$. Чем меньше K_H (больше β), тем устойчивее комплексное соединение. Табл.21 содержит примеры концентрационных констант нестойкости, и потому в ней указана ионная сила растворов, в которых они были определены экспериментально. Для цианоферратов приведены расчетные значения термодинамических констант.

Разница в устойчивости комплексных ионов проявляется в возможности их реакций с другими веществами, образующими соединения с комплексообразователем или лигандами. Напомним, что в растворах электролитов реакции идут в сторону образования вещества, дающего наименьшую концентрацию (активность) ионов, т.е. в сторону образования слабодиссоциирующего или малорастворимого вещества. С учетом этого рассмотрим следующие примеры.

Таблица 2 I

Константы нестойкости комплексных соединений

Комплекс	Ионная сила	K_H	Комплекс	Ионная сила	K_H
AgI_4^{3-}	1,6	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$Zn(CN)_4^{2-}$	0,1-0,2	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$AgBr_4^{3-}$	0,2	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	расч.	$1 \cdot 10^{-24}$
$AgCl_4^{3-}$	0	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	расч.	$1 \cdot 10^{-31}$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$?	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$Co(NH_3)_6^{2+}$	0,5-5,0	$7,8 \cdot 10^{-6}$
$Ag(NH_3)_2^+$	0,5-5,0	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$Co(NH_3)_6^{3+}$	2,0	$3,1 \cdot 10^{-33}$
$Ag(CN)_2^-$	0,3	$8 \cdot 10^{-22}$	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	0,5-5,0	$1,9 \cdot 10^{-9}$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	0,5-5,0	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$PtBr_4^{2-}$	1,0	$4 \cdot 10^{-21}$
$Zn(OH)_4^{2-}$	пере- менная	$3,6 \cdot 10^{-16}$	$PtCl_4^{2-}$	1,0	$2,5 \cdot 10^{-17}$
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	0,5-5,0	$3,5 \cdot 10^{-10}$	AlF_6^{3-}	0,5	$1,4 \cdot 10^{-20}$

К 0,01 М раствору нитрата серебра прибавим хлорид натрия в количестве 0,1 моль/л. Вычислим концентрацию ионов серебра в этом растворе.

Происходит реакция $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_x$, равновесие которой определяется константой равновесия - произведением растворимости $PR = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

$[Cl^-] = 0,1$ (было) - $0,01$ (прореагировало) = $0,09$. Следовательно, $[Ag^+] = PR/[Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}/0,09 = 2 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

К такому же раствору нитрата серебра прибавим аммиак в количестве 15 моль/л (раствор аммиака, близкий к насыщенному при комнатной температуре). Вычислим концентрацию ионов серебра в этом растворе.

Происходит реакция $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$, равновесие которой определяется константой нестойкости

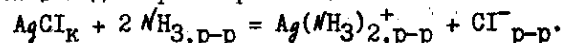
$$K_H = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 9,3 \cdot 10^{-8}.$$

Можно считать, что концентрация аммиака в таком растворе не изменилась, так как он взят в огромном избытке. Обозначив равновесную искомую концентрацию ионов серебра $[Ag^+] = x$, получим уравнение

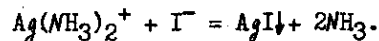
$$\frac{x \cdot 15^2}{0,01-x} = 9,3 \cdot 10^{-8}, \text{ откуда } x = 4,1 \cdot 10^{-12},$$

что много меньше, чем в растворе хлорида. Поэтому хлорид серебра

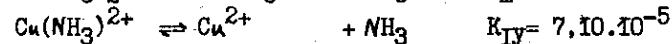
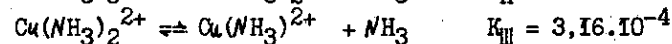
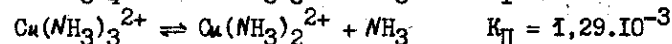
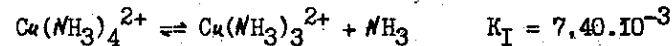
растворяется в водном растворе аммиака:



В то же время такая реакция невозможна в случае йодида серебра, значительно менее растворимого, чем хлорид, так как в растворе, содержащем, как и в случае с хлоридом, 0,01 моль/л I^- , $[Ag^+] = PR/[I^-] = 1,1 \cdot 10^{-16}/0,09 = 1,2 \cdot 10^{-17}$. Идет обратная реакция разложения комплекса:



Как и в случае диссоциации, например многоосновных кислот, диссоциация комплекса происходит ступенчато, причем каждая ступень характеризуется собственной величиной константы равновесия. Например:



Суммарно $Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3 \quad K_H = K_I K_{II} K_{III} K_{IV} = 2,14 \cdot 10^{-13}$ (см. табл. 2I).

Отметим, что приведенные реакции "диссоциации" записаны упрощенно, так как на самом деле в них принимают участие молекулы растворителя (в водном растворе - воды), так что это в действительности реакции замещения лигандов на молекулы растворителя. Но, как это делалось и раньше, в уравнениях реакций участие растворителя не отражается, а только подразумевается. В табл. 2I приведены константы равновесия в водных растворах, т.е. с участием аквакомплексов.

В тех случаях, когда комплексный ион существует только в твердом состоянии и практически нацело диссоциирован в растворе, мы говорим о двойных солях. Например, при растворении в воде дисульфатоалюмината калия $K[Al(SO_4)_2]$ (алюмокалиевые квасцы) в растворе обнаруживаются только ионы K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} , как если бы были просто растворены две соли K_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$. Двойные соли чаще всего так и записываются, в данном примере: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$.

В общем, разница между двойными солями и комплексными соединениями та же, что между сильными и слабыми электролитами.

§ 5. О свойствах комплексов

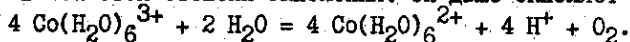
Свойства комплексных соединений весьма многообразны и должны

должны конкретно рассматриваться при обсуждении химии элементов. Здесь мы остановимся лишь на некоторых общих закономерностях.

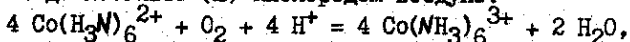
1. Величина константы нестойкости K_H , как было показано в §4, определяет направление реакций обмена. Она зависит от свойств как комплексобразователя, так и лигандов, и в общем случае не может быть предсказана. Отметим только, что устойчивость комплексов одного и того же элемента-комплексобразователя, как правило, повышается (K_H уменьшается) с увеличением валентности (его степени окисления) (сравните K_H комплексов $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{4-}$, табл.21) и силы лиганда (сравните K_H $Ag(NH_3)_2^+$ и $Ag(CN)_2^-$). (Очевидное исключение из последнего правила - галогенидные комплексы переходных металлов.)

2. Образование комплекса стабилизирует более высокую степень окисления комплексобразователя; причем эта стабилизация тем существеннее, чем сильнее лиганд (см. § 3 - ряд лигандов по усилению их поля).

Например, кобальт (III) в аквакомплексе является одним из самых сильных окислителей ($E^0 = 1,82$ В, см. табл.14), что и говорит о неустойчивости этой степени окисления. Он даже окисляет воду:

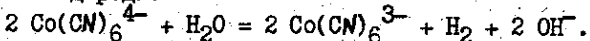


В комплексе с более сильным лигандом NH_3 он уже окислителем не является ($E^0 = -0,42$ В); наоборот, кобальт (II) в аммиачном растворе окисляется до кобальта (III) кислородом воздуха:



т.е. идет реакция, обратная реакции с аквакомплексом.

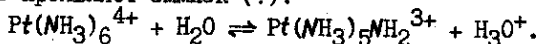
С еще более сильным лигандом CN^- редокс-потенциал снижается до $-0,83$ В, и цианидный комплекс кобальта (II) окисляется водой с выделением водорода:



Таким образом, в водном растворе не существует, с одной стороны, иона гексааквакобальта (III), а с другой, гексацианокобальтата (II).

3. При образовании комплекса изменяются свойства лигандов. Как правило, повышается их реакционная способность вследствие ослабления их внутримолекулярных связей.

Рассматривая гидролиз катионов (§ 7 раздела "Электролиты"), мы уже отмечали проявление кислотных свойств водой-лигандом. Еще один яркий пример - ион гексаамминплатины (IV), где кислотные свойства проявляет аммиак (!):



Комплексообразование может также катализировать химические реакции, активируя лиганды. Так, в случае, если лиганд имеет свободные антисвязывающие МО (особенно Sr^* , как в молекулах O_2 , CO), а комплексобразователь - ион переходного металла с электронами на d АО, то последние, перекрываясь с орбиталями лигандов, оказываются донорами электронов, повышая тем самым электронную плотность на антисвязывающих МО лиганда и ослабляя химическую связь в нем. Это часто выражается в удлинении внутримолекулярных связей, как например это имеет место в CO , в которой междатомное расстояние для отдельной молекулы составляет $0,113$ нм, а при вхождении ее в тетракарбонилникель $Ni(CO)_4$ оно увеличивается до $0,116$ нм. Именно будучи лигандом в комплексах участвует молекулярный кислород в биохимических реакциях.

4. Скорости реакций, в которых участвуют комплексы переходных металлов, часто зависят от деталей их электронного строения. (Здесь, как и прежде, мы продолжаем все обсуждать на примере октаэдрических комплексов.)

В § 4 при рассмотрении химической связи в комплексах переходных металлов основное внимание было сосредоточено на образовании

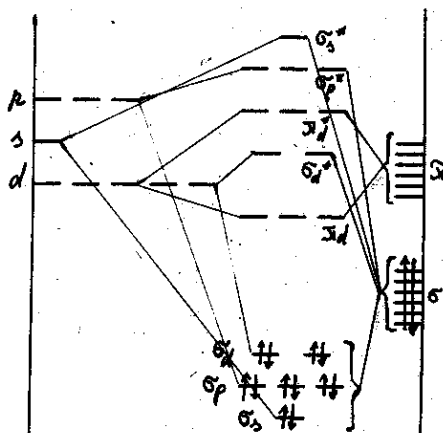


Рис.16. Схема МО комплекса с π -связыванием

σ -связей, которые дают основной вклад в общую энергию связи и определяют стабильность (в термодинамическом смысле, что выражается, например в величине константы нестойкости) комплекса (а также, впрочем, здесь неважно, его геометрию). Орбитали комплексобразователя d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} показывались как несвязывающие. Во многих случаях такое упрощение допустимо.

Однако выше уже отмечалась возможность образования π -связей, в которых участвуют названные d АО и π^* МО лигандов (а также p АО одноатомных лигандов) по типу, показанному на рис.10.

На рис.16 приведена энергетическая диаграмма октаэдрического комплекса с таким π -связыванием. В отличие от схем, изображен-

ных на рис. 11, 13, 15 с тремя несвязывающими d -орбиталями, здесь эти последние показаны как образующие соответствующее число π -МО — три связывающих и три антисвязывающих. σ -МО всех рассматриваемых комплексов одинаковы, и мы дальше их рассматривать не будем, а сосредоточим внимание на заполнении электронами T_d и σ_d^* МО комплекса, которое зависит от поля лигандов (величины Δ), от межэлектронного взаимодействия (величины P) и числа электронов на АО иона-комплексобразователя, как показано на рис. 17, где в качестве примера комплексобразователем выступает железо (III).

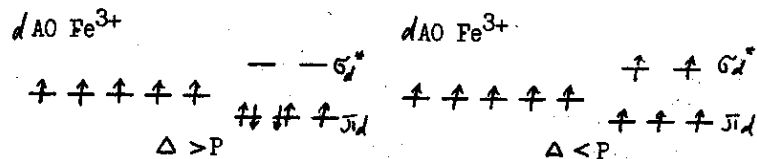


Рис. 17. Переход электронов с d АО Fe^{3+} на T_d и σ_d^* МО в октаэдрическом комплексе с лигандами сильного (слева) и слабого поля с образованием соответственно низко- и высокоспинового комплекса

Можно полагать, что, вступая в реакцию, сопровождающуюся хотя бы временным разрушением структуры комплекса, электроны с МО (T_d и σ_d^*) должны "вернуться" на d АО комплексобразователя, что, в соответствии со схемами рис. 17, может требовать затраты энергии, которая дает очевидный вклад в энергию активации реакции. Чем больше эта затрата, тем больше энергия активации, тем реакция медленнее.

Согласно рис. 17, энергия активации должна быть больше в случае низкоспинового комплекса, с участием которого реакции должны происходить медленнее, что и наблюдается на опыте.

Другой случай реализуется в гексацианоферратах железа, обоих низкоспиновых, но различающихся числом электронов (рис. 18).

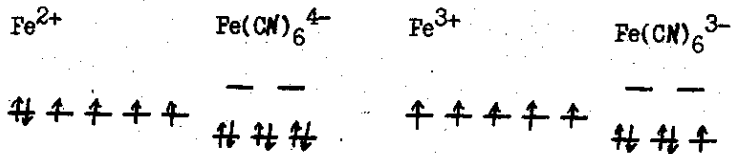


Рис. 18. Электроны на МО в цианидных комплексах железа (II) и (III)

Несмотря на большую стабильность, определяемую большей прочностью σ -связей с комплексобразователем более высокой валентности, выражающуюся в меньшей константе нестойкости (см. табл. 21), ион

гексацианоферрат (III) значительно быстрее вступает в реакции, чем гексацианоферрат (II), что, в частности, проявляется в ядовитости красной кровяной соли $K_2Fe(CN)_6$ и безвредности (относительной, конечно) желтой кровяной соли $K_4Fe(CN)_6$.

Еще один пример с аквокомплексами хрома (III) и железа (III). Здесь одинаковые степени окисления комплексобразователей, одинаковые лиганды, и потому близкие энергии связи лиганд — комплексобразователь составляющие (в расчете на I моль H_2O) 730 кДж в комплексе $Cr(H_2O)_6^{3+}$ и 726 кДж в $Fe(H_2O)_6^{3+}$, т.е. эти комплексы одинаково прочны. Но рис. 19 показывает, что энергия активации реакций с участием хрома (III) должна быть значительно больше, и реакция медленнее.

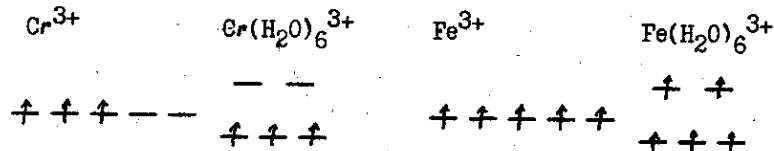


Рис. 19. Электроны на МО в аквокомплексах хрома (III) и железа (III)

Действительно, для реакции замещения молекулы воды на роданид-ион SCN^- в случае $Fe(H_2O)_6^{3+}$ энергия активации реакции $E_a = 54$ кДж/моль и константа скорости при $20^\circ C$ $k = 10^2$. В случае $Cr(H_2O)_6^{3+}$ $E_a = 110$ кДж/моль и $k = 10^{-6}$.

С пониженными скоростями реакций обмена лигандами связана возможность изомерии (см. § 6). Так как термодинамическая стабильность разных изомеров различна, то возможность их одновременного существования связана с малыми скоростями взаимопревращений. Поэтому, например, существуют цис- и транс-изомеры $Cr(H_2O)_4Cl_2^+$ у медленно реагирующих комплексов хрома (III) и отсутствуют у быстро обменивающихся лигандами высокоспиновых комплексов железа (III).

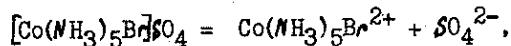
§ 6. Изомерия комплексных соединений

Изомерами называются химические соединения, имеющие одинаковый химический состав, но разное строение и потому разные свойства. Особенно часто явление изомерии встречается в многоатомных соединениях (вспомним изомерию органических соединений, но также циановую $HOCN$ и изоциановую $HNCN$ кислоты), каковыми являются комплексные. У последних она наблюдается, если в состав комплексной частицы входят разные или полидентатные лиганды.

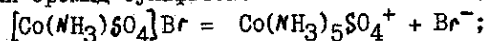
Особенно часто в водных растворах встречается гидратная изомерия, состоящая в возможности вхождения воды во внутреннюю сферу

комплекса вместо лиганда, как например в комплексах хрома (III), различающихся окраской: хлорид гексааквохрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ фиолетовый, хлорид хлоропентааквохрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ голубовато-зеленый, хлорид дихлоротетрааквохрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ зеленый.

Второй вид изомерии — ионизационная изомерия, связанная с возможностью вхождения во внутреннюю сферу (т.е. в качестве лиганда) разных из имеющихся в системе ионов. Например, красно-фиолетовый сульфат бромопентаамминкобальта (III) диссоциирует в растворе так:

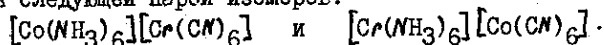


а красный бромид сульфатопентаамминкобальта (III) так:

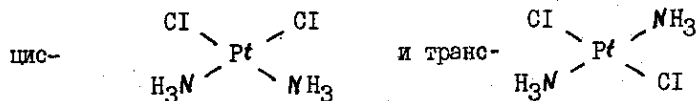


первая соль дает осадок при прибавлении ионов бария Ba^{2+} и не дает осадка с ионами серебра Ag^+ , а вторая наоборот.

Третий вид — координационная изомерия имеет место в соединениях, образованных двумя или более комплексными ионами, что демонстрируется следующей парой изомеров:



Возможность различного относительного расположения лигандов в пространстве приводит к пространственной изомерии. Например, существуют два изомера плоского квадратного комплекса дихлородиамминплатины (II) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:



(Отметим, что только цис-изомер обладает противораковой активностью.)

Если имеется не менее трех различных лигандов или лиганд бидентантен, то возможна зеркальная (оптическая) изомерия, как схематически показано на рис.20 с этилендиамином в качестве лиганда в октаэдрическом комплексе никеля (II).

Контрольные вопросы и задачи

1. Приведите по 2 примера симплексных и комплексных групп (ионов, молекул).
2. Что такое лиганд?
3. Что такое дентантность лиганда?
4. Приведите 2 примера комплексных ионов. Укажите комплексообразователь, его степень окисления и лиганды. Назовите их.

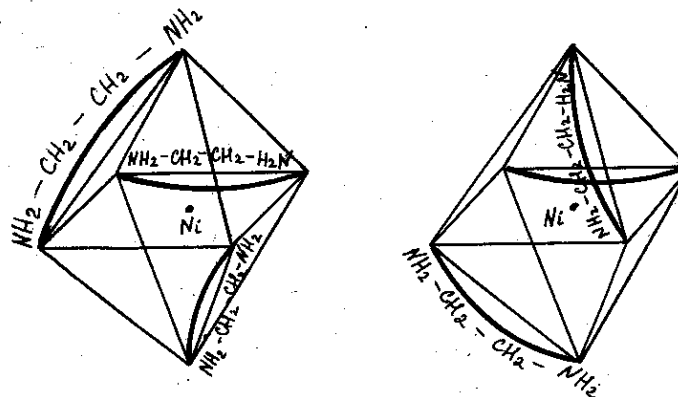


Рис.20. Оптические изомеры иона трис(этилендиамин)никеля (II) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

5. Назовите комплексные анионы NO_2^- , NO_3^- , CoCl_6^{3-} , CoCl_4^{2-} , AlF_6^{3-} .
6. Назовите вещества: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$, Na_3AlF_6 , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$, Na_2SiF_6 , $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$, Na_2PtCl_6 , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.
7. Какова валентность (степень окисления) платины в дихлородиамминплатине?
8. Напишите формулы веществ: тетраоксоманганат (УП) калия, сульфат гексааквожелеза (III), тетракарбонилникель, гидроксид тетраамминмеди (II), тетрахлооркупрат (I) натрия, гексаацтиоаурат (III) калия, гидроксид диамминсеребра, гексанитритокобальтат (III) калия (нитрито- — нитрит-ион NO_2^-).

9. Что такое координационное число? Какие значения оно может принимать?

10. Почему максимумы электронной плотности располагаются в пространстве симметрично вокруг атома-комплексобразователя в ионах NH_4^+ , PO_4^{3-} , CoF_6^{3-} , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ и не совсем симметрично в ионах H_3O^+ , PH_2O_2^- , $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$?

11. Какова основность кислот H_3PO_2 , H_3PO_3 и H_3PO_4 ?

12. Какой ион прочнее H_3O^+ или $\text{H}_3\delta^+$? Почему?

13. Почему нехарактерны (малоустойчивы) следующие комплексные ионы: VCl_4^- , AlCl_6^{3-} , UF_6^{3-} ?

14. Какой лиганд сильнее NH_3 или Cl^- , если наблюдается следующая окраска соединений: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — желтый, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — пурпурно-красный, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ — зеленый, $\text{Cr}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3$ — сине-

зеленый. (Воспользуйтесь табл.22).

Т а б л и ц а 22

Окраска соединений

Окраска	Спектральная область поглощения	Приблизительная длина волны поглощаемого света, нм	Разность энергий между электронными уровнями Δ , см
Бесцветная	ультрафиолетовая	400	25 000
Лимонно-желтая	фиолетовая	410	24 000
Желтая	синяя	430	23 200
Оранжевая	голубая	480	20 800
Красная	зелено-голубая	500	20 000
Пурпурная	зеленая	530	18 900
Фиолетовая	лимонно-желтая	560	17 900
Синяя	желтая	580	17 300
Голубая	оранжевая	610	16 400
Зелено-голубая	красная	680	14 700
Зеленая	пурпурно-красная	720	13 900
Бесцветная	инфракрасная	720	13 900

15. Нарисуйте энергетические диаграммы ионов: а) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, б) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, в) $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{Ni}(\text{CN})_6^{4-}$, г) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{Mn}(\text{CO})_6^{2+}$.

16. В тексте встречаются термины: "внутренняя сфера", "внешнесферные ионы". В соединениях, указанных в заданиях 6 и 14 выделите внутреннюю и внешнюю сферы. На какие частицы (ионы, молекулы) эти вещества диссоциируют в растворе?

17. Сформулируйте определение понятий: "константа нестойкости", "константа устойчивости".

18. Почему в табл.21 нет ни одной константы нестойкости для анионов оксокислот (таких как, например, SO_4^{2-})?

19. Из приведенных в табл.21 выпишите по одному самому стойкому и самому нестойкому комплексному катиону и аниону.

20. Следующие соединения представляют собой двойные соли: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$. Перепишите эти формулы так, чтобы подчеркнуть их принадлежность к двойным солям.

21. Почему в табл.21 не приведено ни одной константы нестойкости для двойных солей?

22. Почему в табл.22 отсутствуют константы нестойкости акво-комплексов?

23. В растворе соединения $2\text{NaCl} \cdot \text{PtCl}_4$ обнаруживаются ионы

Na^+ , Cl^- (мало), Pt^{4+} (мало) и PtCl_6^{2-} . Что это, двойная соль или комплексное соединение?

24. Какое количество и каких ионов образуется при растворении 1 моль каждого из следующих веществ: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, Na_2CoCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$?

25. Вычислите, при какой концентрации ионов хлора Cl^- выпадет осадок из 0,01 М раствора диамминсеребра $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, содержащем аммиак NH_3 в концентрации 10 моль/л.

26. К 0,01 М раствору нитрата серебра последовательно добавили 0,1 моль/л йодида калия и 1 моль/л тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Какие вещества образовались после окончания всех реакций? Назовите их.

27. Объясните следующую наблюдаемую на опыте зависимость растворимости хлорида серебра от содержания хлорида натрия в растворе:

$[\text{NaCl}]$, моль/л	0	0,004	0,036	0,35	0,9	1,9	2,9	3,8
$[\text{AgCl}]$, ммоль/л	0,013	0,0007	0,0019	0,017	0,10	0,39	10,0	249

28. Приведите примеры (кроме указанных в тексте) повышения прочности комплекса при увеличении валентности (степени окисления) комплексообразователя.

29. Почему редокс-потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ больше, чем $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (см. табл.14). Что является более сильным окислителем?

30. Вычислите константы диссоциации по кислотному типу гексааквокомплексов алюминия, хрома (III) и железа (III). (Необходимые исходные данные имеются в табл.1, а также в § 7 раздела "Электролиты".)

31. Назовите изомеры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

32. Сформулируйте определения гидратной, ионизационной и координационной видов изомерии. Приведите по одному примеру для каждого вида.

33. Разве состав приведенных в тексте гидратных изомеров хрома (стр.70) одинаков? Почему их называют изомерами?

34. Являются ли изомерами следующие пары соединений: $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$?

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОЛИТЫ	3
§ 1. Определения	3
§ 2. Равновесия в растворах электролитов	4
§ 3. Активность и концентрация ионов	8
§ 4. Степень диссоциации	12
§ 5. Кислоты и основания	13
§ 6. Автопротолиз	16
§ 7. Гидролиз солей	18
§ 8. Буферные растворы	21
Контрольные вопросы и задачи	22
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ	26
§ 1. Валентность	26
§ 2. Окисление-восстановление	27
§ 3. Уравнения окислительно-восстановительных реакций	29
§ 4. Электродный потенциал	35
§ 5. Редокс-потенциалы и окислительно-восстано- вительные равновесия	39
§ 6. Химические источники тока	43
§ 7. Электролиз	45
§ 8. Электрохимическая коррозия	48
Контрольные вопросы и задачи	49
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	53
§ 1. Определения	53
§ 2. Номенклатуре	55
§ 3. Химическая связь в комплексах	56
§ 4. Устойчивость комплексных ионов в растворах	63
§ 5. О свойствах комплексов	65
§ 6. Изомерия комплексных соединений	69
Контрольные вопросы и задачи	70