

М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ИЗДАНИЕ 2-е,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов
химико-технологических специальностей вузов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1975

54
К21
УДК 54(075)

Рецензент:
проф. Н. Н. Павлов (МТИЛП)

Карапетьянц М. Х.

К21 Введение в теорию химических процессов.
Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и
доп. М., «Выш. школа», 1975.
320 с. с ил.

В книге излагаются общие закономерности протекания химических реакций и сопровождающих их процессов: энергетика процессов, учение о химическом сродстве, элементы учения о скорости и механизме реакций, свойства растворов. Приведены примеры применения основ термодинамики к химии элементов.

Второе издание переработано и дополнено новым материалом (1-е изд. вышло в 1970 г.).

К $\frac{20502-333}{001(01)-75}$ 100—75

54

Преподавание химии в вузе должно отличаться от школьного не только шириной охвата материала, но прежде всего глубиной его рассмотрения; вузовский курс должен быть курсом высшей химии, читаемым на научной основе. Поэтому предшествовать курсу неорганической химии в вузе должны основополагающие сведения и, прежде всего, современные представления о строении вещества и главных закономерностях процессов. Основное внимание при этом следует уделить вопросам, позволяющим обобщить и объяснить материал по составу и свойствам веществ; в то же время следует разумно разгрузить описательную часть курса, опустив несущественные подробности. Физико-химическое введение позволяет сделать курс неорганической химии научно целенаправленным, дает возможность опираться в изучении фактического материала на теоретические обобщения, приблизить изложение предмета к современному состоянию химической науки. Иначе этот курс может выродиться в перечень разрозненных фактов, кое-где скрепленных немногими, а подчас и иллюзорными правильностями.

В природе и в искусственных условиях приходится постоянно сталкиваться с самыми разнообразными процессами, такими, как синтез, диссоциация, всевозможные химические реакции, с процессами, в которых переплетаются признаки физических и химических явлений (например, растворение) с физическими изменениями (например, с плавлением веществ). Если к тому же учесть сложность многих из них и разнообразие условий их протекания — температуры, давления, концентрации веществ, то станет очевидным, сколь непроста задача, даже хотя бы в общих чертах, разобраться во всем этом многообразии, наметить некоторые, пускай и приближенные, обобщения, охватывающие тот или иной круг явлений.

Без знания строения атомов и молекул, природы химической связи и межмолекулярного взаимодействия

сделать это невозможно. Однако эти сведения лишь необходимы, но не достаточны. Ведь свойства веществ познаются прежде всего во взаимодействии с другими веществами. Поэтому, приступая к изучению химии, нужно знать общие закономерности протекания химических реакций и сопровождающих их процессов.

Одна из попыток решить первую из поставленных задач была осуществлена изданием книги М. Х. Карапетьянца и С. И. Дракина «Строение вещества» (2-е изд., М., «Высшая школа», 1970), в которой отражен опыт преподавания этого курса в МХТИ им. Д. И. Менделеева.

В настоящем пособии сделана попытка наметить одно из мыслимых решений второй задачи — изложить основные закономерности химических превращений и сопутствующих им процессов.

В первой его части рассмотрен круг вопросов, связанных с энергетикой процессов; во второй изложено учение о химическом сродстве. Третья часть содержит элементы учения о скорости и механизме реакций. Свойствам растворов посвящена четвертая часть. В пятой части приведены некоторые примеры применения рассмотренного материала (главным образом второй части) к химии элементов, имея в виду, что эти сведения могут быть использованы в описательной части курса неорганической химии. Таким образом, круг рассмотренных вопросов не совсем традиционен. Отличаются от общепринятых и характер, и последовательность изложения материала.

Так, например, наряду с обычными примерами применения закона Гесса (часть первая) рассмотрено его использование в различных термохимических циклах, включающих такие величины, как потенциал ионизации, электронное сродство, энергия решетки, теплота гидратации. Это позволяет продемонстрировать студентам универсальность простого метода расчета и уже с самого начала связать излагаемый материал с вопросами строения вещества.

Во второй и третьей частях, посвященных реакционной способности веществ, главное внимание уделено их химическому сродству. Разумеется, вопросы кинетики не менее (а зачастую даже более) важны, чем вопросы статики процессов. Однако если принять во внимание специфику и большое разнообразие кинетических фак-

торов и также огромную сложность учета их влияния на реакционную способность веществ, изменение представлений о механизме протекания процессов по мере углубления знаний и, наконец, то обстоятельство, что большинство подлежащих рассмотрению вопросов связано со статикой различных процессов, то этот выбор вряд ли можно считать спорным. Действительно, и закон действующих масс, и принцип Ле Шателье, и многие свойства растворов (в их числе растворимость, температуры отвердевания и кипения, давление пара), и процессы в них (диссоциация, нейтрализация, сольватация, комплексообразование, гидролиз и т. д.) — это прежде всего проблемы равновесия. Вместе с тем надо отчетливо показать, что вопросы статики и кинетики — это проблемы возможности и действительности и что значение энергетического (термодинамического) и кинетического факторов неодинаково для различных типов процессов: для реакций в растворах электролитов (например, при нейтрализации), для высокотемпературных реакций и других «быстрых» процессов кинетические соотношения не существенны; наоборот, для медленных реакций и таких, продукты которых гораздо устойчивее исходных веществ (например, при горении), не играют ощутимой роли равновесные соотношения.

Мы сочли необходимым ввести в курс понятия об энтропии S и ее изменении ΔS и об изменении энергии Гиббса ΔG , так как твердо уверены в том, что в настоящее время нельзя излагать химию в вузе, опираясь только на понятие о тепловых эффектах ΔH^* . С другой стороны, мы отдавали себе отчет в том, что на первом курсе информация о величинах ΔG и ΔS не может быть ни полной, ни строгой; она в доступной форме должна передавать лишь главное, давая общую ориентировку. Приучить студентов с первого курса пользоваться энтальпийными и энтропийными характеристиками — это означает не только привить им навыки изучения с общих позиций самых различных процессов (химическое взаимодействие, растворение и т. д.), но и подготовить их к постоянному применению этих фундаментальных характеристик — вначале на материале неорганической,

* Обозначение ΔH удачнее $Q(Q_p)$, так как первое непосредственно свидетельствует о том, что тепловой эффект обусловлен процессом, т. е. характеризует изменение.

а затем аналитической и органической химии. Это подготавливает также к тому, что в курсе физической химии эти представления получают дальнейшее развитие, уточнение, детализацию, будут поставлены на прочный математический фундамент. Поэтому, в частности, при рассмотрении окислительно-восстановительных реакций уделено внимание не только составлению уравнений, т. е. чисто формальной стороне, но и решению вопроса о направлении этих процессов, о глубине их протекания.

В настоящее время все чаще приходится иметь дело с процессами, происходящими как в водных, так и в неводных растворах, и при низких, и при повышенных температурах, а кроме того, изучать все возрастающее число реакций, протекающих при высоких и сверхвысоких температурах и давлениях, в расплавах, газах. Поэтому ограничиваться рассмотрением электродных потенциалов E° , а на их основании и э. д. с. E означало бы искусственно сузить круг изучаемых явлений совершенно частным (хотя и практически важным) примером очень разбавленных растворов в одном растворителе при одной температуре (25°C) и одном давлении. В связи с этим мы уделили внимание и неводным растворам, и высокотемпературным процессам и сочли целесообразным прийти к величине E (E°) через ΔG .

В настоящем пособии скорость химических процессов (часть третья) рассматривается после учения о химическом средстве. Это отвечает и логике исследования: пока не выяснен вопрос о принципиальной осуществимости процесса, бессмысленно решать кинетические задачи.

Вопросы строения вещества нашли отражение не только при описании энергетики процессов, т. е. в первой части пособия, но и в других его частях. Уделено большое внимание и Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. К ней мы обращаемся и при рассмотрении тепловых эффектов процессов, и при исследовании реакционной способности веществ, и при анализе свойств растворов, и при изложении некоторых вопросов, связанных с химией элементов (часть V*).

Таковы основные принципы построения курса.

Постоянное использование и углубление знаний о

* См. также М. Х. Карапетьянц. Конспект лекций по неорганической химии (подгруппы лития, бериллия, бора и углерода). М., изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973.

строении вещества и основных закономерностях химических превращений при изучении фактического материала неорганической химии должны способствовать ее творческому освоению, приобретению устойчивых и активных знаний, развитию химического мышления.

Можно надеяться, что изложенные здесь сведения окажутся полезными и при изучении органической и аналитической химии, в более далеком для студента будущем — физической химии, а вслед за тем и специальных химических и технологических дисциплин.

Автор полагает, что эта книга будет полезна и для студентов тех вузов, где читается лишь курс общей химии. Физико-химическое введение в этот курс будет не только способствовать повышению теоретического уровня его изложения, но и усилению связи с профилирующими дисциплинами.

В основу настоящего пособия легла книга того же названия, выпущенная МХТИ им. Д. И. Менделеева в 1967 г. (она отвечает трем первым частям).

Во второе издание книги внесены некоторые исправления, изменения и дополнения. Наибольшей переработке и расширению подверглась глава V второй части, существенные изменения произведены в главе VI четвертой части. Заменено несколько чертежей, добавлен ряд таблиц и графиков. Указание агрегатного состояния сохранено лишь тогда, когда запись химических реакций сопровождается их количественными характеристиками (ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , ΔG_{298}° , K), или же в тех случаях, когда агрегатное состояние веществ не очевидно. В четвертой части главы V и VI поменяли местами. Некоторый материал перенесен в петит. Введено приложение — таблица значений ΔG_{298}° и S_{298}° различных веществ. В связи с этим по всей книге пересмотрен соответствующий табличный и цифровой материал. В какой-то степени это приложение заменит мало доступные справочники — существующие сводки велики по объему и имеются в библиотеках лишь в небольшом числе экземпляров.

Хотя материал пятой части непосредственно связан с содержанием второй части, однако мы не сочли целесообразным их объединить — пятая часть при изложении общей химии может быть опущена и использована при изучении химии элементов. Воспользовавшись Приложением I, преподаватели легко могут присоединить

к примерам, рассмотренным в этой части, и многие другие.

Настоящее пособие написано на основе многолетнего опыта чтения лекций по курсу общей и неорганической химии в МХТИ им. Д. И. Менделеева и отражает стремление к усилению в нем элементов термодинамики. Можно с удовлетворением отметить, что идея термодинамизации курса химии нашла поддержку как в практике преподавания в других вузах, так и в ряде книг, вышедших в последние годы.

Автором гл. V четвертой части является проф. С. И. Дракин; § 5 и дополнения к § 3 и 4 гл. V написаны докт. хим. наук В. А. Дроздовым.

Автор выражает благодарность проф. Н. Н. Павлову, проф. Г. И. Новикову, докт. пед. наук Г. И. Шелинскому за критические замечания и канд. техн. наук, доц. М. Л. Карапетьянц за помощь в работе.

Все замечания и пожелания читателей будут приняты с особой признательностью.

1. ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ

ВВЕДЕНИЕ

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии; ему отвечает равенство

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.1)$$

которое означает, что если к системе (веществу или совокупности веществ) подводится *теплота* Q , то в общем случае она расходуется на изменение ее *внутренней энергии* ΔU и на совершение *работы* A . Под внутренней энергией системы U подразумевается общий ее запас (включая энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов в атомах, внутриядерную энергию и т. д. — словом, все виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом). Под величиной A имеют в виду работу против всех сил, действующих на систему (внешнее давление, электрическое поле, магнитное поле и т. д.).

Работу A при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 удобно представить в виде суммы

$$A = A' + \int_1^2 P dV, \quad (1.2)$$

первый член которой A' равен работе против всех сил, действующих на систему, кроме внешнего давления P . Если изучаемая система находится только под действием последнего, то равенство (1.2) примет вид

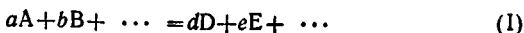
$$A = \int_1^2 P dV. \quad (1.3)$$

В частности, для изобарного процесса ($P = \text{const}$)

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V, \quad (1.4)$$

где ΔV — изменение объема в процессе. Для химической реакции величина ΔV будет равна сумме объемов

продуктов реакции за вычетом суммы объемов исходных веществ. Так, для процесса



$$\Delta V = \sum V_{\text{кон}} - \sum V_{\text{исх}} = (dV_D + eV_E + \dots) - (aV_A + bV_B + \dots),$$

где $V_A, V_B, \dots, V_D, V_E, \dots$ — мольные объемы веществ A, B, \dots, D, E, \dots

В случае $P = \text{const}$ равенство (1.1) примет вид

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (1.5)$$

Обозначим сумму $U + PV$, стоящую в скобках, буквой H . Величина H называется *энтальпией*. Таким образом, энтальпия определяется уравнением

$$H \equiv U + PV. \quad (1.6)$$

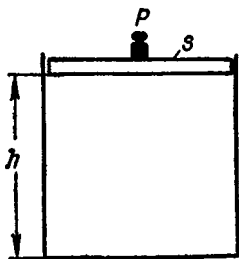


Рис. 1. К пояснению физического смысла энтальпии ($H = U + PV$)

Энтальпия подобно объему, давлению, температуре и внутренней энергии является свойством вещества. Смысл этого свойства можно пояснить следующим образом. Если газ находится в цилиндре, где он «заперт» невесомым поршнем (рис. 1), то энергия газа и поршня с грузом будет равна $U + Psh$, где s — сечение поршня, а Psh — потенциальная энергия поршня с грузом. Но $Psh = PV$; это дает основание рассматривать энтальпию как энергию расширенной системы.

В соответствии с (1.6) для изобарного процесса имеем

$$Q_P = \Delta H = \sum H_{\text{кон}} - \sum H_{\text{исх}} \quad (1.7)$$

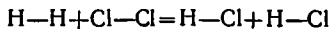
Для изохорных процессов мы бы получили

$$Q_V = \Delta U = \sum U_{\text{кон}} - \sum U_{\text{исх}} \quad (1.8)$$

ГЛАВА I

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Химические процессы протекают либо с выделением, либо с поглощением теплоты: первые называются *экзотермическими*, вторые — *эндотермическими*. Так, реакция



(II)

является процессом экзотермическим: выигрыш энергии, обусловленный образованием двух связей $\text{H}-\text{Cl}$ (103,3 ккал/моль), перекрывает расход энергии на разрыв связей $\text{H}-\text{H}$ (104,2 ккал/моль) и $\text{Cl}-\text{Cl}$ (58,0 ккал/моль): $2 \cdot 103,3 > (104,2 + 58,0)$.

Количество выделенной (или поглощенной) теплоты называют *тепловым эффектом* процесса*. Чтобы этой величине придать полную определенность, надо условиться об ее знаке, выбрать единицы измерения, установить, к какому количеству вещества ее следует относить, и договориться о режиме протекания процесса. Решение вопроса о знаке и

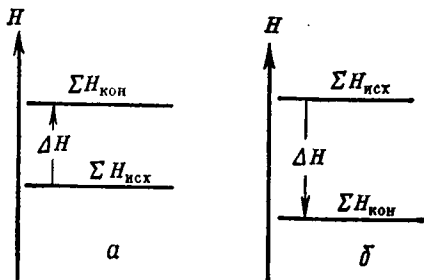


Рис. 2. Энтальпийная диаграмма (схема):

а — эндотермический процесс ($\Delta H > 0$);
б — экзотермический процесс ($\Delta H < 0$)

единицах измерения не вызывает затруднений, хотя в отношении первого могут быть два, а в отношении второго — очень много вариантов. Примем положительным тепловой эффект эндотермических процессов; условимся относить тепловой эффект к 1 моль вещества (обычно продукта реакции) и выражать его в килокалориях (ккал).

Почти все процессы протекают или при постоянном объеме, т. е. в закрытом сосуде (например, в автоклаве), или при постоянном давлении, т. е. в открытом сосуде (например, в колбе), причем подавляющее их большинство проводится при $P = \text{const}$. Изобарный режим (как правило, $P = 1$ атм) является типичным для лабораторного и промышленного осуществления всевозможных процессов. Что касается температуры, то предполагается, что она одинакова для всех реагентов; обычно

* В дальнейшем ради краткости наряду с термином «тепловой эффект» (процесса) будет употребляться и термин «теплота» (процесса).

процессы рассматриваются при 25°С. Таким образом, есть все основания остановить свой выбор на тепловом эффекте при $P, T = \text{const}$, т. е. на разности энтальпий ΔH , характеризующей «теплоспособность» системы (рис. 2).

Запись химической реакции, сопровождаемую указанием теплового эффекта, принято называть *термохимическим уравнением*.

Сказанное целесообразно обобщить на любые процессы, т. е. не ограничиваться только химическими реакциями (см. стр. 20 сл.). Остается добавить одно — необходимость сопровождать символы реагентов указанием их состояния.

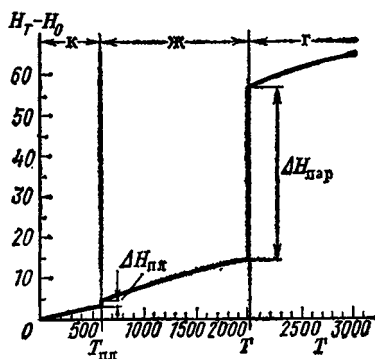
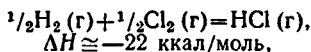


Рис. 3. Зависимость энтальпии $H_T - H_0$ (ккал/г-ат) свинца от температуры T (К) при $P=1$ атм:

$\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления (1,225 ккал/г-ат); $\Delta H_{\text{пар}}$ — теплота парообразования (42,88 ккал/г-ат); $T_{\text{пл}}$ — температура плавления (600,5К); $T_{\text{кип}}$ — температура кипения (2024К)

Таким образом, рассмотренный процесс (II) в записи, отвечающей термохимическому уравнению



означает, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного хлора в 1 моль хлористого водорода при 25°С и 1 атм сопровождается выделением 22 ккал теплоты. В соответствии с законом сохранения энергии тепловой эффект этого процесса может быть вычислен и так:

$$\Delta H = E_{\text{H-Cl}} - \frac{1}{2}(E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}), \quad (1.9)$$

т. е. ΔH равна алгебраической сумме энергии образования соответствующих связей. Действительно, подставив в (1.9) значения энергий связей $\text{H}-\text{Cl}$, H_2 и Cl_2 , получим $\Delta H \cong -22$ ккал/моль.

Символом ΔH принято обозначать не только теплоты различных изобарно-изотермических процессов (химические реакции $\Delta H_{\text{х.р}}$, фазовые превращения $\Delta H_{\text{ф.п}}$), но и изменение энтальпии в результате изменения

состояния данного объекта вследствие изменения какого-либо параметра — температуры, давления, концентрации (например, в результате нагревания вещества). Так, из рис. 3 следует, что помимо $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ при данных P и T , т. е. $\Delta H_{P,T}$ ($\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{пар}}$), приходится иметь дело и с величинами ΔH_P , которые можно рассчитать по уравнению

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT, \quad (1.10)$$

где C_P — теплоемкость при постоянном давлении (изобарная теплоемкость)*. Если же температурный интервал охватывает и изобарно-изотермический процесс, то (1.10) превращается в многочлен, нечетные члены которого отвечают изменению температуры, а четные — изменению состояния. Так, в примере, представленном на рис. 3,

$$\begin{aligned} H_{T=2500} - H_{T=500} = & \int_{500}^{600,5} (C_P)_{\text{Pb}(к)} dT + \\ & + (\Delta H_{\text{пл}})_{\text{Pb}} + \int_{600,5}^{2024} (C_P)_{\text{Pb}(ж)} dT + (\Delta H_{\text{пар}})_{\text{Pb}} + \\ & + \int_{2024}^{2500} (C_P)_{\text{Pb}(г)} dT. \end{aligned}$$

Раздел химии, в котором изучаются тепловые эффекты различных процессов (образования веществ, их сгорания, взаимодействия, растворения, плавления и т. д.), называется *термохимией*. Измерение тепловых эффектов производится в калориметре. В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд, содержащий вещество с известной теплоемкостью и окруженный оболочкой из плохо проводящего тепло материала. Если допустить отсутствие теплообмена между калориметром и окружающей средой (для этого изучаемый процесс нужно проводить как можно быстрее), то

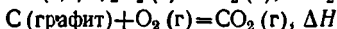
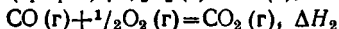
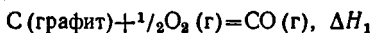
$$\Delta H = c \Delta t,$$

где c — теплоемкость всех составных частей калориметра; Δt — изменение температуры.

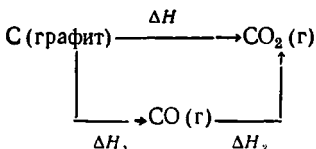
* По определению $C_P \equiv (\partial H / \partial T)_P$. Интеграл (1.10) можно найти графически интегрированием зависимости $C_P = f(T)$.

ЗАКОН ГЕССА

Основной закон термохимии был сформулирован русским ученым Г. И. Гессом (1840): если из данных исходных веществ можно различными способами получить заданные конечные продукты, то независимо от путей получения (например, от вида промежуточных продуктов) суммарный тепловой эффект будет одним и тем же, иными словами, *тепловой эффект зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода*. Смысл этого положения покажем на простом примере получения двуокиси углерода из графита:



Представим эти реакции следующей схемой:



Очевидно,

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

или

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H) = 0. \quad (1.11)$$

Это означает, что если все три процесса удовлетворяют требованию $T_{\text{исх}} = T_{\text{кон}}$ и $P_{\text{исх}} = P_{\text{кон}}$, то независимо от того, сгорает графит сразу в CO_2 или сначала в CO , а затем CO в CO_2 , тепловой эффект будет одним и тем же. Из (1.11), в частности, следует, что

$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2$$

Измерив ΔH и ΔH_2 , можно рассчитать величину ΔH_1 , которую опытным путем найти сложно (при сгорании C в общем случае получается смесь CO и CO_2 и каким именно образом наблюдаемое выделение теплоты распределяется между CO и CO_2 решить трудно). Обобщая этот пример, получаем

$$\left. \begin{array}{l} \sum \Delta H_i = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots + (-\Delta H) \\ \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots \end{array} \right\} \quad (1.12)$$

Другим примером использования закона Гесса может служить равенство (I.9).

Из закона Гесса, который является одним из следствий закона сохранения энергии, вытекает ряд выводов. Наиболее важны из них два: 1) *тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования ($\Delta H_{\text{обр}}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ*; 2) *тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ($\Delta H_{\text{сгор}}$) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции*.

При алгебраическом суммировании следует учитывать стехиометрические коэффициенты.

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

Так, для реакции (I)

$$\Delta H = [d(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{D}} + e(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{E}} + \dots] - [a(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{A}} + b(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{B}} + \dots] \quad (\text{I.13})$$

или

$$\Delta H = [a(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{A}} + b(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{B}} + \dots] - [d(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{D}} + e(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{E}} + \dots] \quad (\text{I.14})$$

Закон Гесса и его следствия не могут быть использованы, если мы не условимся, какой смысл вкладывать в понятия теплота образования и теплота сгорания вещества.

Под теплотой образования обычно понимают тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при 25°С и 1 атм (например, графит, ромбическая сера, белый фосфор, жидкий бром, белое олово, кристаллический иод и т. д.). Под теплотой сгорания обычно подразумевают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества до $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$; для остальных элементов в каждом случае указываются продукты окисления.

Таким образом, если в реакции (I) участвуют простые вещества, то в уравнение (I.13) не войдут теплоты их образования, так как они по определению равны нулю; если же реагентами служат негорючие вещества, то в уравнении (I.14) не будут содержаться их теплоты сгорания, которые по определению равны нулю. Так, для реакции



в соответствии с (I.13) и (I.14) имеем

$$\Delta H = [(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} + (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{H}_2\text{O}}] - [(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{CH}_3\text{COOH}} + (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}]$$

или

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{CH}_3\text{COOH}} + (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5},$$

поскольку $(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{H}_2\text{O}} = 0$.

Для многих веществ теплоты образования и сгорания известны и сведены в таблицы. Они получили название

таблиц *стандартных тепловых эффектов* (стр. 18, 19, 21 и 22). Существование таких таблиц упрощает расчеты, так как путем комбинации нескольких сот известных величин можно получить значения ΔH для десятков тысяч реакций (при 25°C и 1 атм), не прибегая к эксперименту. При расчетах предполагается, что газообразные вещества обладают свойствами идеального газа.

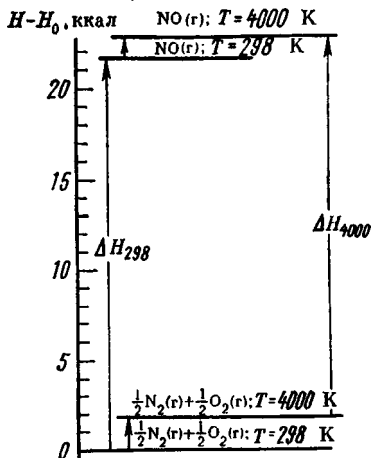
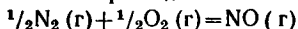


Рис. 4. Энтальпийная диаграмма для расчета влияния температуры на тепловой эффект реакции



раствора. Такое единообразие делает расчет более строгим. Стандартные теплоты принято обозначать ΔH_{298} (нижний индекс отвечает округленному значению температуры 25°C , т. е. 298 К).

Как быть в тех случаях, когда надо знать тепловой эффект процесса при иных температурах и давлениях? В первом приближении можно принять, что изменения температуры и давления мало отражаются на величине ΔH . Малую чувствительность ΔH к изменению t можно показать на примере реакции



для которой $\Delta H_{500}^{\circ} = 41,5$, а $\Delta H_{1500}^{\circ} = 39,5$ ккал, т. е. изменение температуры на 1000° изменяет тепловой эффект всего на 2 ккал. На рис. 4 приведен другой пример. Так как разница энтальпий исходных веществ при 298 и 4000 К (1,6 ккал) почти не отличается от этой величины для продуктов реакции (1,1 ккал), то расход теплоты на синтез NO при температуре вольтовой дуги лишь на 0,5 ккал меньше соответствующей величины при комнатной температуре.

Следует, однако, иметь в виду, что в общем случае при большом перепаде температур нельзя принять, что $\Delta H \cong \text{const}$; в ряде процессов (в частности, для реакций в растворах) изменение ΔH с температурой может быть значительным и в узком интервале температур. В общем случае оно будет тем больше, чем больше сумма теплоемкостей продуктов реакции отличается от суммы теплоемкостей исходных веществ (см. также стр. 20).

Действительно, строго говоря, $\Delta H_{T_2} \neq \Delta H_{T_1}$, так как в соответствии с (I.10)

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \sum (C_P)_{\text{кон}} dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum (C_P)_{\text{исх}} dT = \\ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

или, в частности,

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_P dT, \quad (\text{I.14})$$

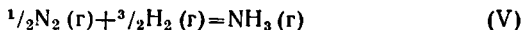
где ΔC_P — алгебраическая сумма теплоемкостей реагентов (взятая с учетом стехиометрических коэффициентов). Так, для реакции (I)

$$\Delta C_P = [d(C_P)_D + e(C_P)_E + \dots] - [a(C_P)_A + b(C_P)_B + \dots].$$

Однако уменьшаемое и вычитаемое в последнем равенстве часто мало отличаются друг от друга, т. е.

$$\Delta C_P \cong 0 \text{ и } \Delta H_{T_2}^{\circ} \cong \Delta H_{T_1}^{\circ} (\Delta H_T^{\circ} \cong \Delta H_{298}^{\circ}).$$

Еще меньше влияние давления; к тому же на практике возможный интервал давлений обычно сравнительно невелик. Так, для реакции



различие между $\Delta H_{P=1 \text{ атм}}$ и $\Delta H_{P=500 \text{ атм}}$ составляет всего около 5%.

**ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ
РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ**

1. Химические реакции

Тепловые эффекты, как правило, велики и колеблются в широких пределах. Теплоты образования веществ обычно составляют величины порядка 10—100 ккал/моль,

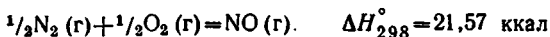
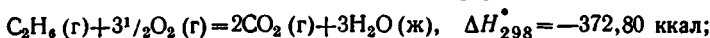
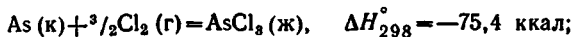
Таблица 1

**Стандартные теплоты образования ΔH_{298}° (ккал/моль)
некоторых веществ и ионов**

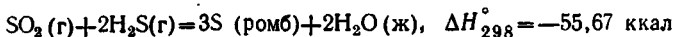
| Вещество | ΔH_{298}° | Вещество | ΔH_{298}° |
|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| AgBr (к) | — 24,06 | H ₂ O (г) | — 57,796 |
| Ag ₂ CO ₃ (к) | —120,96 | H ₂ O ж) | — 68,315 |
| Al ₂ O ₃ (к, α) | —400,5 | H ₂ S (г) | — 5,0 |
| AsCl ₃ (ж) | — 75,4 | HgO (к, красная) | — 21,72 |
| BaSO ₄ (к) | —350,2 | Li ⁺ (г) | 163,0 |
| C (алмаз) | 0,437 | LiCl (к) | — 97,58 |
| C (графит) | 0 | N (г) | 112,384 |
| CH ₄ (г) | — 17,88 | NO (г) | 21,57 |
| CO (г) | — 26,416 | Na (г) | 25,74 |
| CO ₂ (г) | — 94,052 | Na ⁺ (г) | 144,45 |
| C ₂ H ₂ (г) | 54,02 | NaBr (к) | — 86,38 |
| CaSO ₄ (к) | —342,42 | NaCl (к) | — 98,26 |
| CdO (к) | — 61,9 | NaF (к) | —137,1 |
| Cl (г) | 28,993 | NaI (к) | — 69,46 |
| Cl ⁻ (г) | — 54,837 | O (г) | 59,556 |
| Cs ⁺ (г) | 109,951 | O ₃ (г) | 34,0 |
| CsF (к) | —132,7 | OH ⁻ (г) | — 32,154 |
| CuSO ₄ (р) | —201,73 | SO ₂ (г) | — 70,96 |
| F (г) | 19,003 | SrSO ₄ (к) | —350,82 |
| F ⁻ (г) | — 62,066 | TiN (к) | — 81,1 |
| Fe ₂ O ₃ (к) | —196,5 | XeF ₄ (к) | — 60 |
| H (г) | 52,098 | ZnO (к) | — 83,80 |
| H ⁺ (г) | 367,163 | ZnSO ₄ (р) | —254,45 |
| HCl (г) | — 22,06 | | |

сравнительно редко снижаясь до 1 и достигая 1000 и более килокалорий. Теплоты сгорания, как правило, больше теплот образования и обычно превышают 100 ккал. Если теплоты сгорания всех веществ отрицательны, то теплоты образования отрицательны лишь для большинства соединений. Известны вещества, образование которых связано с поглощением теплоты. Теплоты

реакций соизмеримы с теплотами образования*. Термохимические уравнения



и



подтверждают изложенное.

В табл. 1 приведены значения стандартных теплот образования, а в табл. 2 — стандартных теплот сгорания некоторых веществ.

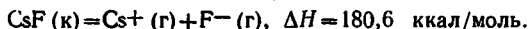
Таблица 2

Стандартные теплоты сгорания ΔH_{298}° (ккал/моль) некоторых веществ

| Вещество | ΔH_{298}° | Вещество | ΔH_{298}° |
|---|--------------------------|--|--------------------------|
| $\text{CH}_4 (\text{г})$ | -212,80 | $\text{CHCl}_3 (\text{ж})$ | -102,31 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{г})$ | -372,80 | $\text{CH}_3\text{OH} (\text{ж})$ | -173,45 |
| $\text{C}_2\text{H}_6 (\text{г})$ | -530,60 | $\text{HCOOH} (\text{ж})$ | -60,67 |
| <i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10} (\text{г})$ | -687,55 | $\text{CH}_3\text{COCH}_3 (\text{ж})$ | -427,8 |
| <i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10} (\text{г})$ | -685,63 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} (\text{к})$ | -772,2 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{г})$ | -310,44 | $\text{C}_{10}\text{H}_8 (\text{к})$ | -1231,8 |
| $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{г})$ | -337,27 | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} (\text{к})$ | -1348,99 |
| $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж})$ | -780,98 | $\text{COS} (\text{г})$ | -154,76 |

С помощью подобных таблиц можно осуществлять разнообразные расчеты. Так, из табл. 1 находим разность теплот образования $\text{H}_2\text{O} (\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$; она отвечает теплоте парообразования воды $\Delta H_{298}^{\circ} = 10,519$ ккал/моль.

К чисто химическим реакциям можно отнести и процесс распада ионных кристаллов на газообразные ионы, например,



Тепловой эффект такого рода процессов, как известно, называется *энергией кристаллической решетки*. Приходится изучать и обратные процессы, а также реакции диссоциации молекул (радика-

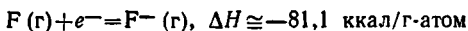
* Поэтому в тех случаях, когда для расчета искомого теплового эффекта можно воспользоваться обоими следствиями из закона Гесса (см. стр. 15), предпочтительнее пользоваться первым из них; это приводит к меньшей погрешности вычислений.

лов) на атомы или ионы. К последним принадлежат процессы типа
 $N_2(g) = 2N(g), \Delta H = -224,8 \text{ ккал/моль.}$

К простейшим химическим процессам можно отнести и отрыв электрона от атома, например,



и его присоединение к атому, в частности,



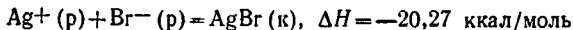
они отвечают соответственно первому *потенциалу ионизации* (натрия I_{Na}) и *электронному сродству* (фтора E_F).

2. Фазовые превращения

Тепловые эффекты перехода из одного агрегатного состояния в другое $\Delta H_{ф.п}$ обычно значительно меньше таковых для химических процессов. В частности, теплоты парообразования $\Delta H_{пар}$ (при 1 атм) составляют величины порядка 10 (реже нескольких десятков) ккал/моль, теплоты плавления $\Delta H_{пл}$, перехода из аморфного состояния в кристаллическое и превращения одной модификации в другую — порядка 1—5 ккал/моль (см. рис. 3). Эти величины для ряда веществ приведены в табл. 3. Из нее видно, что лишь тогда, когда температура фазового превращения под атмосферным давлением сильно отличается от комнатной (например, для Ag), различием в теплотах парообразования, а поэтому и сублимации, т. е. непосредственного перехода из кристаллического состояния в газообразное, минуя жидкую фазу, нельзя пренебречь. Велики они и для тугоплавких (высококипящих) веществ. Так, для W ($P=1$ атм) $\Delta H_{пар} \cong 184$ ккал/г-ат.

3. Процессы в растворах

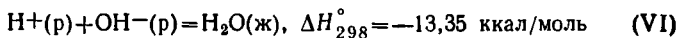
Рассмотрим взаимодействие водных растворов KBr и AgNO₃. Его можно свести к процессу



и тем самым считать, что тепловой эффект реакции не зависит от природы аниона соли серебра и катиона бромида. Это допущение справедливо при условии, что оба реагента полностью диссоциированы; последнее обеспечивается достаточным разбавлением растворов (символ «р» и означает весьма большое разбавление*).

* Часто применяют символ «aq».

Подобным образом теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием не зависит от их природы — в любом случае взаимодействие сводится к реакции



Иное дело — слабая кислота или (и) слабое основание. В этом случае теплота нейтрализации меньше, так как ионизация кислоты (основания) требует затраты энергии*.

Т а б л и ц а 3

Стандартные теплоты фазовых превращений $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{ф.п}}$
(ккал/моль) некоторых веществ*

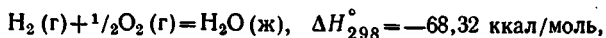
| Вещество | $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{ф.п}}$ | Вещество | $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{ф.п}}$ |
|---|--|--|---------------------------------------|
| Парообразование $(\Delta H_{\text{пар}})$ | | Сублимация $(\Delta H_{\text{субл}})$ | |
| Ag | 60,1 (2440 К) | BiCl_3 | 27,68 |
| AsF_3 | 8,48 | I_2 | 14,92 |
| Br_2 | $\left\{ \begin{array}{l} 7,70 \\ 7,42 (331 \text{ К}) \end{array} \right.$ | Tl | 43,34 |
| H_2O | $\left\{ \begin{array}{l} 10,52 \\ 9,77 (373 \text{ К}) \end{array} \right.$ | Переход из аморфного состояния в кристаллическое $(\Delta H_{\text{кр}})$ | |
| Плавление $(\Delta H_{\text{пл}})$ | | B_2O_3 | -6,0 |
| AlBr_3 | 2,71 (370,6 К) | $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | -4,8 |
| BF_3 | 0,48 (145 К) | Sb | -2,54 |
| SO_3 | 5,59 | Te | -2,7 |
| | | Полиморфное превращение $(\Delta H_{\text{пол}})$ | |
| | | As_2O_4 (октаэдр. → → монокл.) | 1,4 |
| | | C (графит → алмаз) | 0,437 |
| | | Sn (серое → белое) | 0,50 |

* В скобках указаны значения температуры в тех случаях, когда она отличается от 25° С.

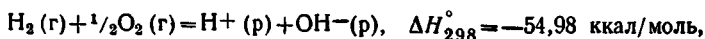
Из этих примеров ясно, что термохимические расчеты для реакций в растворах целесообразно проводить не по теплотам образования нейтральных молекул, а по теплотам образования ионов. Измерить их не представляется возможным, так как ионам одного знака всегда

* Запись $\text{H}^+(\text{p})$ является условной; см. стр. 174.

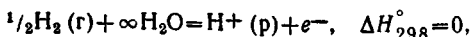
сопутствуют ионы противоположного знака. Однако подобно тому как для всех элементов и простых веществ величина теплоты образования $\Delta H_{обр}$ условно считается равной нулю (стр. 15), так и для ионов можно ввести начало отсчета, приняв $\Delta H_{обр}$ одного из них за нуль. Нулевой условились считать стандартную теплоту образования иона $H^+(p)$. Это допущение, не отражаясь на правильности результатов вычисления (так как во все расчеты входят разности величин), вместе с тем позволяет создать систему значений $\Delta H_{обр}$ ионов. Так, сочетая уравнения (VI) и



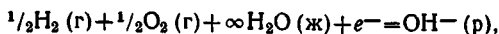
находим



но согласно условию



поэтому



$$\Delta H_{298}^\circ = -54,98 \text{ ккал/г-ион}.$$

Это и будет $\Delta H_{обр}$ иона $OH^-(p)$. Подобным образом можно найти $\Delta H_{обр}$ других ионов. Для некоторых водных ионов эти величины приведены в табл. 4.

Таблица 4

Стандартные теплоты образования ΔH_{298}° (ккал/г-ион) некоторых водных ионов

| Ион | ΔH_{298}° | Ион | ΔH_{298}° |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|
| Ag ⁺ | 25,23 | Li ⁺ | - 66,55 |
| Br ⁻ | 29,02 | Mg ²⁺ | -110,36 |
| CO ₃ ²⁻ | -161,84 | Na ⁺ | - 57,46 |
| Cl ⁻ | - 39,94 | NO ₃ ⁻ | - 49,57 |
| Cu ²⁺ | 16,00 | OH ⁻ | - 54,98 |
| F ⁻ | - 79,79 | SO ₄ ²⁻ | -217,73 |
| H ⁺ | 0,00 | Zn ²⁺ | - 36,72 |
| K ⁺ | - 60,29 | | |

Теплоты растворения ΔH_{298}° сравнительно невелики и обычно составляют величину порядка 10 ккал. Они ме-

нее чувствительны к природе веществ, чем теплоты химических процессов. В табл. 5 приведены значения $\Delta H_{\text{раств}}$ некоторых веществ. Эти величины отвечают процессу растворения 1 моль данного вещества в определенном количестве растворителя (n моль), указанном в табл. 5.

Таблица 5

Теплоты растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ (ккал/моль) некоторых веществ в воде при 25° С
 $A + nH_2O(\text{ж}) = A \text{ в } nH_2O(\text{ж})$

| Вещество | n | $\Delta H_{\text{раств}}$ | Вещество | n | $\Delta H_{\text{раств}}$ |
|--|----------|---------------------------|---|----------|---------------------------|
| CH ₃ OH (ж) | ∞ | - 0,37 | HF (г) | ∞ | -14,5 |
| CO ₂ (г) | 1600 | - 4,72 | H ₃ BO ₃ (к) | ∞ | 5,21 |
| CaCl ₂ (к) | 100 | -17,90 | NH ₃ (г) | 100 | - 8,15 |
| CaCl ₂ ·6H ₂ O (к) | 400 | 4,56 | NH ₄ Cl (к) | ∞ | 3,53 |
| FeCl ₃ (г) | 1000 | -31,64 | NaCl (к) | 200 | 1,21 |
| HBr (г) | ∞ | -20,35 | NaOH (к) | 200 | -10,10 |
| HCl (г) | ∞ | -17,88 | Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O (к) | 400 | 18,76 |

В связи с этим следует обратить внимание на зависимость $\Delta H_{\text{раств}}$ от концентрации раствора. Так, если



то

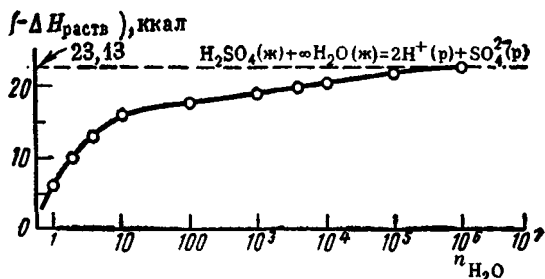
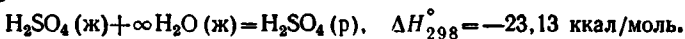


Рис. 5. Зависимость теплоты растворения $H_2SO_4(\text{ж})$ в $H_2O(\text{ж})$ при 25° С от числа молей воды n_{H_2O}

Влияние концентрации на теплоту растворения серной кислоты иллюстрируется рис. 5. Об энергетических эффектах в растворах см. также стр. 140 сл., 146 сл., 152 сл., 179 сл.

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАКОНА ГЕССА

Располагая значениями тепловых эффектов образования, сгорания, растворения, парообразования и т. д., можно с помощью закона Гесса рассчитать теплоты

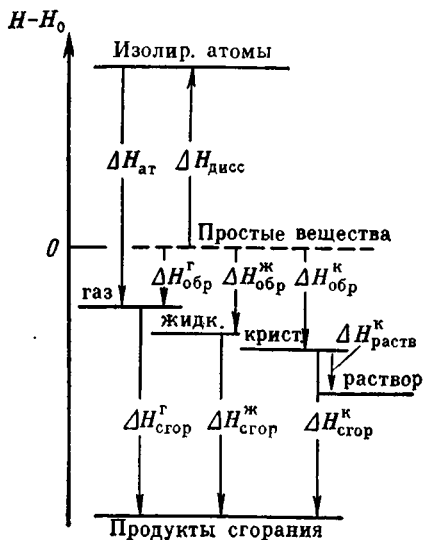


Рис. 6. Энтальпийная диаграмма для различных состояний (схема)

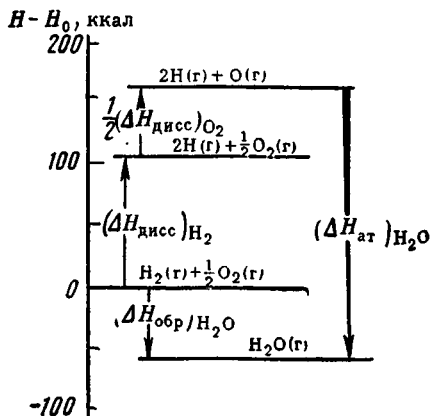


Рис. 7. Энтальпийная диаграмма для расчета атомарной теплоты образования H_2O

самых разнообразных процессов, в частности таких, экспериментальное изучение которых затруднительно или вообще невозможно. Несколько иллюстраций было приведено ранее. Ниже рассмотрен еще ряд примеров. Ради единообразия и наглядности, все они представлены в виде *энтальпийных диаграмм* — «энергетических лестниц» (см. рис. 2), причем с соблюдением масштаба (см. рис. 4). Прежде чем обратиться к ним, приведем в схематическом виде диаграмму уровней энтальпий в некоторых из рассмотренных состояний (рис. 6; он отвечает экзотермичности как процесса образования соединения из простых веществ, так и процесса его растворения).

Энергия связи. Для расчета энергии связи E надо знать теплоту образования газообразного соединения из газообразных атомов. Эта величина называется *атомарной теплотой об-*

разования ($\Delta H_{\text{ат}}$). Для ее определения нужно знать теплоты диссоциации простых веществ и теплоту образования соединения. В рассматриваемом случае (рис. 7) в соответствии с уравнением (I.12) получаем

$$\begin{aligned}
 -(\Delta H_{\text{ат}})_{\text{H}_2\text{O}} &= (\Delta H_{\text{дисс}})_{\text{H}_2} + 1/2 (\Delta H_{\text{дисс}})_{\text{O}_2} - (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})} = \\
 &= (104,196 + 0,5 \cdot 119,112) - (-57,796) = 221,548 \text{ ккал/моль,}
 \end{aligned}$$

откуда

$$E_{\text{O-H}} = 0,5 (\Delta H_{\text{ат}})_{\text{H}_2\text{O}} \cong 110,8 \text{ ккал.}$$

Теплота гидратации. Расчет теплоты гидратации может быть осуществлен на основании термохимических

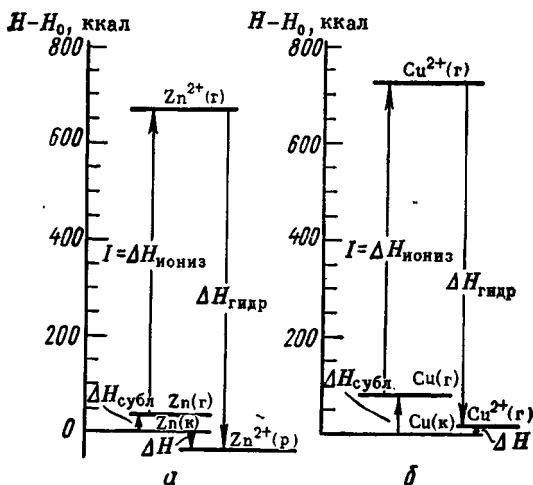
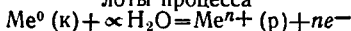


Рис. 8. Энтальпийная диаграмма для расчета теплоты процесса



a — цинк; *б* — медь ($n=2$)

циклов, изображенных на рис. 8 и 9; для металлов (рис. 8) надо знать теплоты сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$, ионизации $I = \Delta H_{\text{иониз}}$ и гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$ газообразных катионов; для неметаллов (рис. 9) — теплоту диссоциации $\Delta H_{\text{дисс}}$, электронное сродство $E = \Delta H_{\text{эл}}$ и теплоту гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$ газообразных анионов.

Различие результатов расчета теплот гидратации для Zn и Cu (рис. 8) объясняется следующим. При примерно одинаковых ионизационных потенциалах и энергиях

гидратации катионов (что обусловлено близостью их радиусов) медь — более тугоплавкий металл, чем цинк, поэтому

$$(\Delta H_{\text{субл}})_{\text{Cu}} > (\Delta H_{\text{субл}})_{\text{Zn}}$$

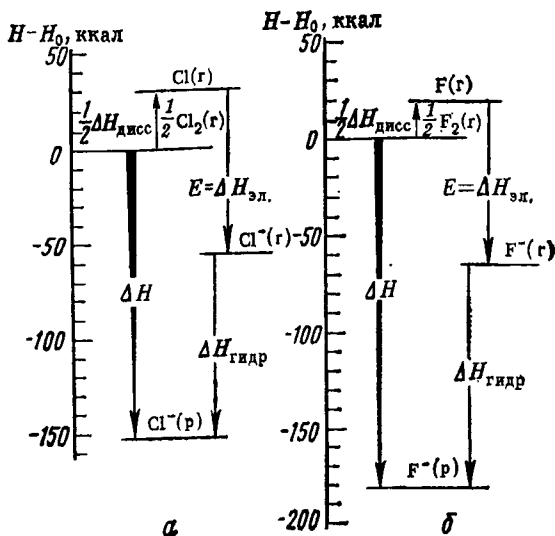
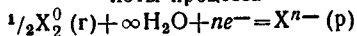


Рис. 9. Энтальпийная диаграмма для расчета теплоты процесса



a — хлор; *б* — фтор ($n=1$)

В результате, если процесс перехода кристаллического цинка в состояние иона в водном растворе является экзотермическим ($\Delta H_{298}^{\circ} = -36,72$ ккал), то аналогичный процесс для меди эндотермичен ($\Delta H_{298}^{\circ} = 16,00$ ккал).

Теплоты гидратации F_2 и Cl_2 одинаковы по знаку, но первая по абсолютной величине больше второй (рис. 9), так как при близких значениях сродства к электрону теплота гидратации иона F^- значительно больше, чем иона Cl^- (сказывается различие в их радиусах). Расхождение было бы меньше, если бы переход от хлора к фтору (подобно переходу от иода к бромю и от брома к хлору) сопровождался ростом теплоты диссоциации. Как известно, это не имеет места: в то время как в молекуле Cl_2 кратная связь вследствие образова-

ния двух дополнительных донорно-акцепторных связей $3p-3d$, в молекуле F_2 связь одинарная (у атома фтора нет валентных d -орбиталей).

Расчет теплоты гидратации стехиометрической смеси ионов может быть произведен по энергии кристаллической решетки U и теплоте растворения соединения. Так, для случая, представленного на рис. 10, получаем

$$-(\Delta H_{\text{гидр}})_{\text{LiCl}} = 202 - (-9) = 211 \text{ ккал.}$$

Уровень энергии для гидратированных ионов может лежать и выше первоначального; не исключена возможность и почти полного совпадения с ним (например, для случая NaCl).

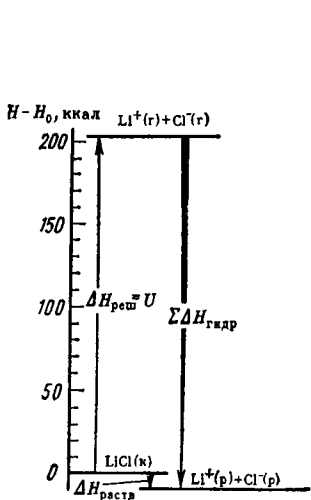


Рис. 10. Энтальпийная диаграмма для расчета теплоты гидратации $\Sigma\Delta H_{\text{гидр}}$ стехиометрической смеси ионов

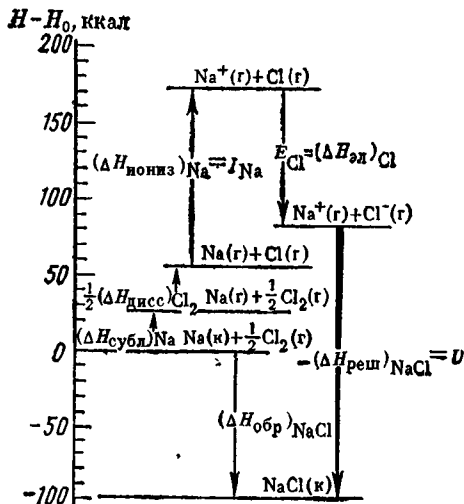


Рис. 11. Энтальпийная диаграмма для расчета энергии кристаллической решетки U хлорида натрия (цикл Борна — Габера)

Энергия ионной решетки. Для расчета энергии кристаллической решетки часто пользуются термохимическим циклом, известным как *цикл Борна — Габера*. На рис. 11 этот цикл приведен для NaCl , т. е. представлена следующая совокупность процессов: переход Na из кристаллического состояния в состояние одноатомного газа (25,74 ккал/г-атом), диссоциация молекул Cl_2 на свободные атомы ($0,5 \times 57,986$ ккал/атом), ионизация атомов Na (118,71 ккал/г-атом), переход атомов Cl в ионы Cl^- (-84,83 ккал/г-атом), соединение ионов Na^+ и Cl^- с образованием кристаллов NaCl (-189 ккал/моль). Последняя величина равна и противоположна по знаку величине энергии кристаллической решетки NaCl . По табл. 1 сразу находим $U_{\text{NaCl}} = 144,45 + (-54,837) - (-98,26) = 187,9$ ккал/моль.

Обобщив этот цикл на ионные кристаллы типа MeX , получаем

$$U_{MeX} = -(\Delta H_{обр})_{MeX} + (\Delta H_{субл})_{Me} + 1/2 (\Delta H_{дисс})_{X_2} + \\ + (\Delta H_{иониз})_{Me} - (\Delta H_{эл})_X.$$

Естественно, что в каждом из рассмотренных примеров соответствующими термохимическими циклами можно воспользоваться для нахождения любой величины, если известны остальные (а не только тех величин, которые отвечают подрисуночным подписям и отмечены жирными стрелками). Так, по теплотам растворения и гидратации можно вычислить энергию кристаллической решетки U вещества (см. рис. 10), цикл Борна — Габера (см. рис. 11) использовать для вычисления электронного сродства и т. д.

ГЛАВА V

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

1. Теплоты сходных процессов

В ряду сходных веществ величины ΔH меняются закономерно (см., например, табл. 1 и 2). Поэтому закономерно изменяются и тепловые эффекты аналогичных процессов.

Так, представление о закономерном изменении теплот образования и сгорания можно получить, проследив его, например, для гомологических рядов органических соединений (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , ...) или в ряду соединений, сгруппированных по какому-либо другому признаку. В частности, можно установить, что $\Delta H_{обр}$ ($\Delta H_{сгор}$) в гомологическом ряду для высших членов ряда растет линейно с увеличением молекулярного веса соединения.

Теплоты образования и периодический закон. Для неорганических соединений также прослеживаются определенные закономерности изменения $\Delta H_{обр}$, например, рост $\Delta H_{обр}$ в ряду BeF_2 — MgF_2 — CaF_2 .

Наиболее полную картину изменения величины ΔH можно получить при рассмотрении одностипных веществ по всей периодической системе. Рис. 12 как бы распадается на несколько областей: зона острых и абсолютных пиков (хлориды s -элементов), область сглаженных и меньших максимумов (хлориды p - и d -элементов)

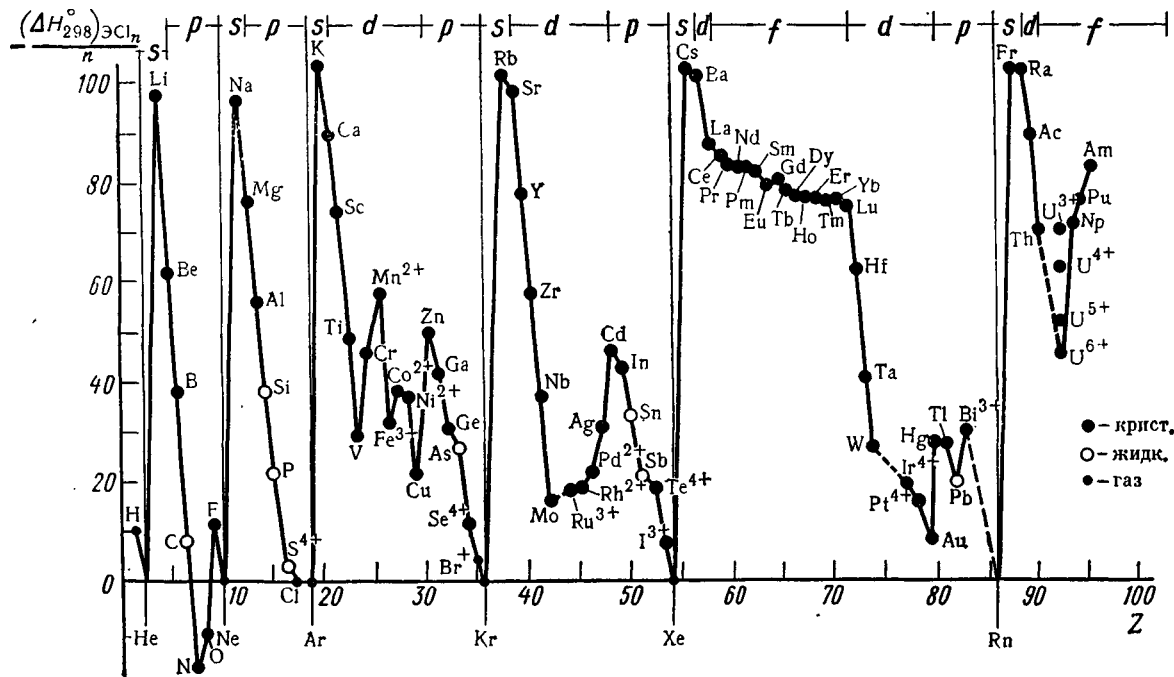


Рис. 12. Зависимость стандартной теплоты образования ΔH_{298}° (ккал/г-экв) хлоридов от порядкового номера элемента Z

и область сравнительно небольшого изменения значений $\Delta H_{обр}$ (хлориды *f*-элементов). Господствующие пики занимают хлориды щелочных металлов, меньшие пики — $ZnCl_2$ и $CdCl_2$. Надо иметь в виду, что для многих соединений значения $\Delta H_{обр}$ неизвестны или определены лишь для газообразного и жидкого состояний. Кроме того, не всегда известны значения $\Delta H_{обр}$ соединений, в которых элемент находится в степени окисления, отвечающей номеру группы или близкой к нему. Увеличение степени окисления приводит к уменьшению грамм-эквивалентной $\Delta H_{обр}$ (это видно на примере UCl_n). Наконец, надо учитывать и различия в характере связи, координации и т. д. Тем не менее, рис. 12 не только дает общую картину периодичности, но и свидетельствует об определенных закономерностях в изменении $\Delta H_{обр}$ хлоридов. В частности, мысленно соединив точки для хлоридов элементов III группы, мы убедились бы в более закономерном изменении значений $\Delta H_{обр}$ в ряду $BCl_3 - AlCl_3 - ScCl_3 - YCl_3 - LaCl_3 - AcCl_3$ по сравнению с рядом $BCl_3 - AlCl_3 - GaCl_3 - InCl_3 - TlCl_3$ и тем самым в проявлении в последнем *вторичной периодичности*. Подобного рода графики можно построить и для других веществ (бромиды, оксиды, сульфиды и т. д.).

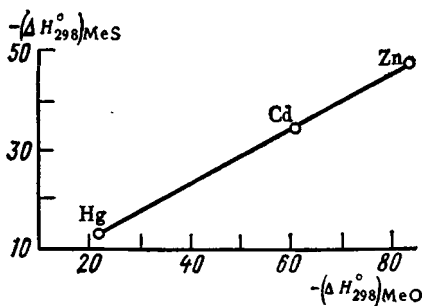


Рис. 13. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования ΔH_{298} (ккал/моль) оксидов и сульфидов элементов подгруппы цинка

Примером количественной закономерности может служить и сопоставление значений теплот образования в двух рядах I и II подобных соединений. Аналогичный ход значений ΔH в них часто приводит к линейным соотношениям вида

$$\Delta H_{II} \cong A\Delta H_I + B, \quad (1.15)$$

соответствующим первому методу сравнительного расчета — сопоставление при данных условиях значений одного свойства в двух рядах сходных веществ (процессов).


На рис. 13 показана взаимосвязь между стандартными теплотами образования для сульфидов и оксидов

элементов подгруппы цинка. Соотношение (I.15) справедливо и для более сложных процессов, например для диссоциации карбонатов и титанатов элементов подгруппы бериллия, и подтверждено данными, представленными на рис. 14, свидетельствующими о сходстве элементов подгрупп бериллия и лития.

2. Теплоты образования и структура

Сопоставление экспериментальных и теоретических значений теплот образования веществ в ряде случаев дает возможность сделать некоторые выводы об их структуре. Рассмотрим несколько примеров.

По теплоте образования (или сгорания) C_4H_{10} можно решить, является ли изучаемый препарат нормальным бутаном или изобутаном (см. табл. 2).

Приняв для молекулы озона треугольное строение , по величине энергии связи $E_{O-O} \cong 35$ ккал получаем теплоту атомизации $\Delta H_{ат} \cong -105$ ккал; но опыт дает для озона $\Delta H_{обр} = 34,0$ ккал/моль, чему отвечает значение $\Delta H_{ат} \cong -145$ ккал. Следовательно, молекуле озона нельзя приписать треугольную структуру. Ее геометрия такова:



Это отвечает и другим экспериментальным фактам, в частности и тому, что дипольный момент молекулы O_3 не равен нулю.

Сравнения вычисленных значений $\Delta H_{обр}$ цикланов C_nH_{2n} ($n \geq 3$) с экспериментальными показывают, что, лишь начиная с циклопентана ($n=5$), значения практически совпадают друг с другом; для $n=3$ и 4 экспери-

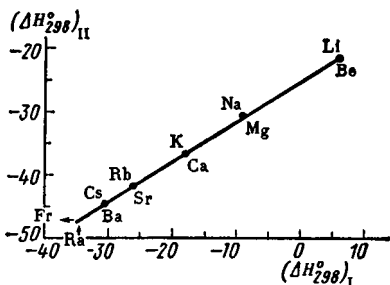
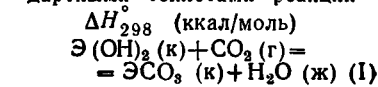
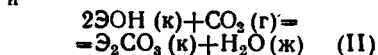


Рис. 14. Взаимосвязь между стандартными теплотами реакций



и



для элементов подгрупп бериллия и лития

ментальные величины $\Delta H_{обр}$ больше теоретических. Из этого следует два вывода: 1) молекулы циклопропана и циклобутана находятся в напряженном состоянии и

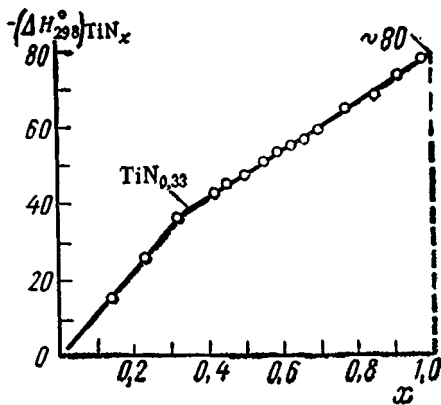


Рис. 15. Зависимость стандартной теплоты образования ΔH_{298}° (ккал/моль) нитрида титана TiN_x от величины x

поэтому неустойчивы (вместо углов C—C—C, отвечающих тетраэдру, они равны соответственно 60 и 90°); 2) у высших цикланов ($n \geq 6$) напряжение снимается, так как за счет неплоского строения сохраняются углы 109°.

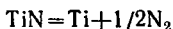
И еще один пример. Наряду с соединениями постоянного состава (характеризующимися целочисленными стехиометрическими коэффициентами), для которых справедливы законы постоянства состава и кратных отношений, существуют соединения переменного состава (многие оксиды, сульфиды, карбиды, нитриды и т. д.).

Так, карбид циркония имеет состав не ZrC (в соответствии с местом элементов-партнеров в периодической системе элементов), а ZrC_{1-x} , где x в границах области непрерывного изменения состава меняется в широких пределах. К подобным выводам можно прийти не только на основании изучения структуры, но и в результате термохимических исследований, так как в соответствии с непрерывным изменением состава будет непрерывно меняться и теплота образования таких веществ.

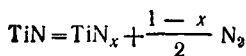
На примере $\Delta H_{обр}$ нитрида титана это иллюстрирует рис. 15. Из него непосредственно следует, что в интервале однородности ($x = 0,45 \div 0,98$; опытные данные)

$$-\Delta H_x = 17,8 + 59,4x$$

и что $\Delta H_{TiN} \cong -80$ ккал/моль. Разложение нитрида титана должно описываться не уравнением



а уравнением



ВВЕДЕНИЕ

Химика интересует не только энергетика процессов, в частности теплота образования (разложения) данного вещества или теплота его взаимодействия с другими веществами, но и реакционная способность различных веществ. Например, карбид не распадается, но не терпит соприкосновения с водой, образуя метан CH_4 и гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Почему это так?

Для решения вопроса о возможности протекания реакции недостаточно обладать «химической интуицией», необходим количественный критерий принципиальной осуществимости процесса. С его помощью можно определить, насколько далеко идет процесс; нельзя ли добиться (и как это сделать) увеличения степени превращения; если данное вещество не реакционноспособно, то можно ли создать условия, при которых оно может взаимодействовать с другими веществами; как влияют на течение процесса температура, давление, разбавление инертным газом, варьирование концентрации реагентов; можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении и т. д., и т. п.

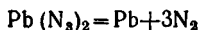
ГЛАВА I

НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Изучение химических реакций приводит к следующему выводу: наряду с процессами, которые, начиная протекать в одном направлении, затем идут в обоих направлениях (за счет взаимодействия продуктов реакции), т. е. являются двусторонними, встречаются и такие, которые протекают практически односторонне, до полного исчерпания исходных веществ. Первые процессы — к ним относится подавляющее большинство реакций — принято называть *химически обратимыми*, вторые — их меньше — *химически необратимыми*.

Хотя теоретически необратимый процесс можно представить протекающим в определенных условиях обратимо, т. е. в принципе можно считать все реакции обратимыми, однако химику нередко приходится встречаться с процессами, в которых преобладает реакция, идущая в одном направлении. Это бывает и в тех случаях, когда продукты взаимодействия удаляются из сферы реакции (выпадение осадка, выделение газа, образование, например, в случае ионных реакций практически недиссоциированных продуктов) или же когда за счет огромного избытка исходных веществ противоположный процесс практически подавляется. Таким образом, естественное или искусственное исключение возможности обратной реакции позволяет довести процесс практически до конца.

Примерами могут служить: взаимодействие растворов хлорида бария с сульфатом натрия, бромида меди с аммиаком, нейтрализация соляной кислоты раствором едкого натра. Это все примеры лишь практически необратимых процессов, так как и $BaSO_4$ несколько растворим, и комплексный катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ не абсолютно устойчив, и H_2O немного диссоциирует. Примерами совершенно необратимых процессов могут служить реакции



В обычных условиях невозможно осуществить образование бертолетовой соли из хлорида калия и кислорода, а также синтез азидов свинца из свинца и азота.

Равновесие. В результате обратимого процесса наступает истинное (устойчивое) равновесие. Оно характеризуется следующими признаками:

а) при отсутствии внешних воздействий состояние системы остается неизменным во времени;

б) система следует за изменением внешних воздействий, сколь малы бы они ни были. Перемена направления воздействия вызывает перемену направления изменения в системе. Если внешнее воздействие снимается, система вновь возвращается в исходное состояние (подробнее см. стр. 75 сл.). Механическая

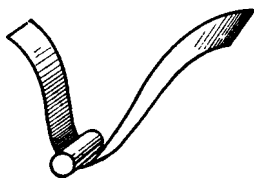


Рис. 16. Механическая модель — аналог химического равновесия

модель на рис. 16 иллюстрирует аналогичное равновесие: небольшое усилие, приложенное к цилиндру, сместит его из изображенного положения (где его энергия минимальна). Степень смещения определяется величиной силы, а направление смещения — направлением ее действия. Если воздействие прекратится, цилиндр вернется в первоначальное положение*. Таким образом, между действием и его результатом существует количественная связь;

в) состояние системы будет одинаковым независимо от того, с какой стороны она подходит к равновесию (в механической системе независимо от того, слева или справа скатывается цилиндр).

Примером системы, находящейся в истинном химическом равновесии, может служить эквимолекулярная смесь CO_2 , H_2 , CO и H_2O над катализатором при 810°C . Это соотношение между реагентами сохраняется сколь угодно долго. Повышение температуры сместит равновесие реакции



влево; охлаждение вызовет сдвиг равновесия вправо. (Эти смещения окажутся тем значительнее, чем больше будет отличаться температура от 810°C .)** Если же восстановить первоначальную температуру, то система вернется в исходное состояние.

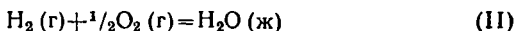
От истинного следует отличать кажущееся равновесие, которое называют также заторможенным или ложным. В сущности это состояние нельзя называть равновесным, так как оно только по одному признаку тождественно истинному равновесию — по неизменности состояния во времени.

Так, может существовать сколь угодно долго (в отсутствие возмущающих факторов) и гремучая смесь (H_2 с O_2), и термит (смесь Fe_2O_3 с Al) в условиях, когда каждая из этих пар веществ реакционноспособна. Взаимодействия не происходит потому, что на пути процесса существуют «препятствия» (см. часть III). Но достаточно в гремучую смесь ввести платинированный асбест, а термит поджечь, как начнется энергичное взаимодей-

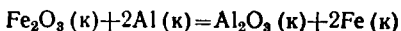
* Аналогия была бы полной, если бы скатывающийся цилиндр остановился сразу

** О влиянии температуры на химическое равновесие см. стр. 76.

ствие. Происходят односторонние процессы



и



сопровождающиеся большим выделением теплоты (соответственно 68,32 и 204,0 ккал). Катализатор в первом случае и небольшой подвод теплоты — во втором приводят к колоссальному эффекту; инициаторы процесса как бы пробуждают дремлющие силы.

Эти и им подобные примеры приводят к общим выводам:

а) неизменность системы (вещества) во времени является недостаточным условием для суждения о том, находится ли система в истинном или кажущемся равновесии;

б) при заторможенном равновесии нет количественного соответствия между величиной действия, вызывающего процесс, и его результатом;

в) в результате «размораживания» заторможенного равновесия в системе чаще всего происходит односторонний (необратимый) процесс.

Представление о ложном равновесии, возможно, и не заслуживало бы того, чтобы на нем останавливаться, если бы не одно обстоятельство. Мы живем в основном в мире таких равновесий; ведь нас окружают главным образом твердые вещества, течение процессов в которых резко заторможено медленностью диффузии в них.

ГЛАВА II

ЭНТРОПИЯ

Состояние любой совокупности частиц можно охарактеризовать двояко: 1) указать значения непосредственно измеряемых свойств вещества, таких, например, как его температура и давление; это характеристика *макросостояния* вещества; 2) указать мгновенные характеристики каждой частицы вещества — ее положения в пространстве, скорости и направления перемещения; это характеристика *микросостояния* вещества. Так как тела состоят из огромного числа частиц, то данному макросостоянию отвечает колоссальное число различных микросостояний; при неизменном состоянии вещества (например, его температуры) и положение частиц, и

скорость их движения в результате их перемещения претерпевают непрерывные изменения.

Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние вещества, называется вероятностью его состояния (ω). Таким образом, величина ω есть число различных способов реализации данного состояния вещества.

Введем еще одно свойство вещества -- его энтропию S . Эта величина определяется формулой Больцмана:

$$S = \frac{R}{N_0} \ln \omega, \quad (II.1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, а N_0 — число Авогадро. Учитывая, что $R = 1,987$ кал/моль·град, и умножая обе части (II.1) на N_0 , т. е. относя величину S (как мы делали для V , ΔH и других величин) к 1 моль вещества (а не к 1 молекуле), находим, что энтропия выражается в кал/моль·град; часто пользуются и условным названием энтропийная единица (э. е.): 1 э. е. = 1 кал/моль·град.

Для оценки порядка величины S надо знать, чему равны величины ω . Последние колоссальны. Даже для совокупности из 10 частиц ω порядка 10^4 . Но нам приходится иметь дело с объектами, содержащими 10^{23} частиц (ведь 10^{10} атомов железа весят всего 10^{-12} г); для них ω огромны. Однако если согласно (II.1) произвести логарифмирование, то получатся сравнительно небольшие величины — порядка десятков (реже сотен) энтропийных единиц.

1. Энтропия — мера неупорядоченности

Пусть какое-либо твердое вещество (например, кристалл CsF) находится при данных температуре и давлении. Ионы Cs^+ и F^- , расположенные в узлах кристаллической решетки, совершают колебания около равновесных положений. Представим себе, что мы могли бы так быстро «фотографировать» этот кристалл, что фиксировали бы мгновенные положения колеблющихся ионов. Тогда количество неодинаковых фотоснимков равнялось бы ω . В условиях более низкой температуры амплитуда колебаний этих частиц уменьшится, сократится и число несовпадающих фотоснимков; величина ω станет меньше. Допустим, что наш кристалл взят при $T = 10$ К; тогда ω станет совсем незначительным,

Наконец, если бы мы достигли $T=0$ К, то обнаружили бы, что ионы «вмерзли» в узлы решетки, т. е. вариации в осуществлении данного состояния были бы исключены, иными словами, $\omega=1$. В соответствии с уравнением (II.1) это значит, что при $T=0$ К и $S=0$. Мысленно осуществив обратный процесс, приходим к выводу, что нагревание вызовет возрастание энтропии.

Для веществ, структура которых не характеризуется дальним порядком (аморфные тела, твердые растворы), очевидно, $S_{T=0} > 0$. Нулевую энтропию имеют H_2 , CO , H_2O , N_2O и некоторые другие вещества, что вызвано различными причинами. Так, для CO это объясняется неупорядоченностью кристаллической решетки, обусловленной случайным расположением концов соседних молекул. Возможны два варианта:



и



Если бы оба они были равновероятны, то в соответствии с уравнением (II.1) $S_{T=0} = R \ln 2 = 1,38$ э. е. В действительности $S_{T=0} = 1,12$ э. е. Расхождение обусловлено тем, что молекулы несколько чаще располагаются первым способом. Незначительность этого расхождения свидетельствует и о близости свойств углеродного и кисло-

родного концов молекул CO — результат сходства этих атомов (в соответствии с расположением этих элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева).

Изложенное означает, что энтропия является мерой неупорядоченности состояния системы. Действительно, она растет не только с повышением температуры, но и при плавлении (и сублимации) твердого вещества, при кипении жидкости, словом, при пере-

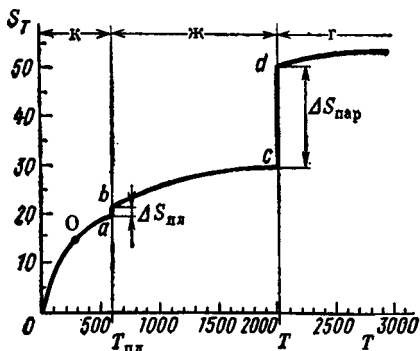


Рис. 17. Зависимость энтропии S (э. е.) свинца от температуры T (К): $\Delta S_{пл}$ — изменение энтропии при плавлении (2,0 э. е.); $\Delta S_{пар}$ — изменение энтропии при парообразовании (21,1 э. е.); $T_{пл}$ — температура плавления (600,5 К); $T_{кип}$ — температура кипения (2024 К)

ходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией. Сопровождаются ростом энтропии и процессы расширения (например, газа), и растворения кристаллов, и химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объема (например, диссоциация соединения), когда вследствие роста числа частиц неупорядоченность возрастает. Наоборот, все процессы, связанные с увеличением упорядоченности,—охлаждение, отвердевание, конденсация, сжатие, кристаллизация из растворов, химическая реакция, протекающая с уменьшением объема (например, полимеризация),—сопровождаются уменьшением энтропии.

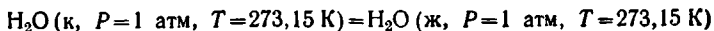
Возрастание энтропии вещества при повышении температуры иллюстрируется рис. 17 (на том же примере, что и рис. 3).

Влияние давления на энтропию можно показать на примере аммиака: если при $T=500$ К и $P=1$ атм $S_{\text{NH}_3} = 50,7$ э. е., то при $T=500$ К и $P=300$ атм $S_{\text{NH}_3} = 35,0$ э. е.

Изменение энтропии в некоторых процессах. В соответствии с (II.1) при переходе вещества из исходного состояния в конечное мольное изменение энтропии выражается уравнением

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}} = R \ln \frac{\omega_{\text{кон}}}{\omega_{\text{исх}}}. \quad (\text{II.2})$$

Рассмотрим в качестве примера плавление кристаллов. Мы знаем, что если частицы, образующие кристаллы, расположены вполне определенным образом (в узлах кристаллической решетки), то в жидкости они располагаются менее упорядоченно (ближний порядок). Это означает, что $\omega^{\text{ж}} > \omega^{\text{к}}$. Поэтому, например, в процессе



происходит увеличение энтропии на величину

$$S^{\text{ж}} - S^{\text{к}} = R \ln \frac{\omega^{\text{ж}}}{\omega^{\text{к}}},$$

т. е.

$$S^{\text{ж}} - S^{\text{к}} = \Delta S_{\text{пл}} > 0;$$

очевидно,

$$S^{\text{к}} - S^{\text{ж}} = \Delta S_{\text{крист}} < 0,$$

причем $\Delta S_{\text{крист}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$, будучи противоположны по знаку, равны по величине.

Аналогично $\omega^r > \omega^k$. В частности, в процессе $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}, P=1 \text{ атм}, T=373,15 \text{ К}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г}, P=1 \text{ атм}, T=373,15 \text{ К})$ происходит возрастание мольной энтропии на величину

$$S^r - S^k = R \ln \frac{\omega^r}{\omega^k},$$

т. е.

$$S^r - S^k = \Delta S_{\text{пар}} > 0,$$

очевидно,

$$S^k - S^r = \Delta S_{\text{конденс}} < 0.$$

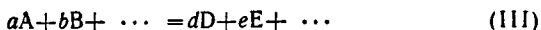
Так как ω^r больше отличается от ω^k , чем ω^k от ω^r , то

$$\Delta S_{\text{пар}} \gg \Delta S_{\text{пл}}.$$

К подобному выводу мы придем и взглянув на рис. 17: разность энтропий в точках d и c больше таковой в точках b и a .

Оба примера относились к процессам фазовых превращений (кристаллизация — плавление, парообразование — конденсация, сублимация — десублимация, полиморфные изменения). А они характеризуются тем, что обе фазы могут сосуществовать, т. е. находиться в равновесии. Это значит, что путем сколь угодно малого изменения температуры и (или) давления можно осуществить соответствующий сдвиг равновесия. Так, подвод небольшого количества теплоты к системе, состоящей из кипящей воды и сухого насыщенного пара, приводит к смещению равновесия в процессе парообразования в одну сторону, небольшое сжатие — в противоположную.

Изменение энтропии в химических реакциях вычисляется подобным путем; так, для процесса



$$\Delta S = (dS_D + eS_E + \dots) - (aS_A + bS_B + \dots), \quad (\text{II.3})$$

причем энтропий всех веществ берутся при условиях протекания реакции. Таким образом, расчет ΔS осуществляется приемом, аналогичным вычислению ΔH по закону Гесса (см. стр. 14). Казалось бы, надо брать, по аналогии с его применением, алгебраическую сумму энтропий образования ΔS всех реагентов, но, очевидно, величина

$$(d\Delta S_D + e\Delta S_E + \dots) - (a\Delta S_A + b\Delta S_B + \dots)$$

будет равна ΔS (II.3). Поэтому, например, для процесса



$$\Delta S = 2S_{CO} - (S_C + S_{CO_2});$$

в частности, при $T = 1500 \text{ К}$

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 59,5 - (8,0 + 69,8) = 41,2 \text{ э. е.}$$

2. Стандартные энтропии

Чтобы энтропии веществ были сравнимы (для их сопоставления и определения изменения энтропии в различных процессах, в том числе и химических реакциях), их, как и тепловые эффекты, принято относить к определенным условиям. Чаще всего значения S берут при $t = 25^\circ \text{ С}$ и $P = 1 \text{ атм}$; при этом газы считают идеальными, а для растворов (и ионов в растворах) принимают их состояние при концентрации, равной единице, предполагая, что раствор обладает свойствами бесконечно-разбавленного раствора. Энтропия при этих условиях обозначается S_{298}° и называется *стандартной энтропией* (см. табл. 6 и приложение I) *.

Таблица 6

Стандартные энтропии S_{298}° (э. е.) некоторых веществ и ионов

| Вещество | S_{298}° | Вещество | S_{298}° |
|--|-----------------|----------------------|-----------------|
| Ag ⁺ (р) | 17,36 | F ₂ (г) | 48,45 |
| Ag ₂ CO ₃ (к) | 40,0 | H ⁺ (р) | 0 |
| СВг ₄ (к) | ~56 | H ₂ (г) | 31,195 |
| СН ₄ (г) | 44,53 | H ₂ O (г) | 45,106 |
| СО ₃ ²⁻ (р) | -13,395 | H ₂ O (ж) | 16,75 |
| С ₂ H ₂ (г) | 48,00 | ОН ⁻ (р) | -2,60 |
| С ₆ H ₁₂ (г), 1-гексен | 91,93 | Pb (г) | 41,889 |
| С ₆ H ₁₂ (г), цикло- гексан | 71,28 | Pb (к) | 15,49 |
| С ₆ H ₁₄ (г), n-гексан | 92,83 | Pb (ж) | 17,14 |
| Cl ⁻ (р) | 13,51 | WCl ₂ (к) | ~31,1 |
| Cl ₂ (г) | 53,293 | WCl ₄ (к) | ~49,4 |
| Cu (к) | 7,923 | WCl ₆ (к) | 60,70 |
| Cu ²⁺ (р) | -22,165 | Zn (к) | 9,95 |
| F ⁻ (р) | -3,35 | Zn ²⁺ (р) | -26,434 |
| | | Zr (г) | 43,315 |

* Наряду со значениями S_{298}° пользуются и величинами S_T° . Их тоже называют стандартными, однако высокотемпературные значения энтропии известны для сравнительно небольшого числа веществ.

Из табл. 6, в частности, следует, что для реакции (IV) в соответствии с уравнением (II.3) $\Delta S_{298}^{\circ} = 2 \cdot 47,214 - (1,372 + 51,07) = 41,986$ э. е., что мало отличается от ранее найденной величины $\Delta S_{1500} = 41,2$ э. е. (стр. 41).

Обобщая этот пример на другие химические реакции, можно сделать важный вывод: хотя S (S°) каждого вещества возрастает с температурой (и в данном интервале T тем значительнее, чем больше его теплоемкость), но ΔS (ΔS°) с температурой меняется мало (в рассмотренном примере изменение температуры на 1200° привело к изменению ΔS лишь на 0,8 э. е.).

3. Некоторые закономерности

Введение стандартных энтропий и унификация их значений по температуре, т. е. использование величин S_{298}° , позволяет наиболее четко установить многие закономерности. Вот некоторые из них.

Усложнение молекулы приводит к возрастанию энтропии. Так, $(S_{298}^{\circ})_{O_3} = 38,467$; $(S_{298}^{\circ})_{O_2} = 49,005$; $(S_{298}^{\circ})_{O} = 57,08$ э. е.; если у атомарного кислорода возможно только поступательное движение частиц, то у молекул кислорода — и поступательное, и вращательное, и колебательное движение, а у угловых молекул озона набор вращательных и колебательных движений увеличивается; это означает, что $\omega_{O_3} > \omega_{O_2} > \omega_O$, а поэтому и $S_{O_3} > S_{O_2} > S_O$. Аналогично имеем: $(S_{298}^{\circ})_{SO_3} (61,35) > (S_{298}^{\circ})_{SO_2} (59,29) > (S_{298}^{\circ})_{SO} (53,02)$. Этот вывод справедлив для жидких и для кристаллических веществ:

| | WCl_2 (к) | WCl_4 (к) | WCl_6 (к) |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|
| S_{298}° , э. е. | ~31,1 | ~49,4 | 60,70 |

Чем тверже вещество, тем меньше его энтропия. Если при $T = 500$ К $S_{Pb}^{\circ} = 21,9$ э. е. (см. рис. 17), то $S_w^{\circ} = 11,1$, $S_C^{\circ}(\text{алмаз}) = 2$ э. е. То же относится и к соединениям: так, если $(S_{298}^{\circ})_{CBr_4} \cong 56$, то $(S_{298}^{\circ})_{CBr_2} = 6,48$ э. е.

Энтропия и периодический закон. Сходство природы и структуры соединений приводит к закономерному изменению их энтропий. Вот один пример:

| | F_2 (г) | Cl_2 (г) | Br_2 (г) | I_2 (г) |
|---------------------------|-----------|------------|------------|-----------|
| S_{298}° , э. е. | 48,45 | 53,293 | 58,645 | 62,284 |

В аморфном и стеклообразном состояниях энтропия больше, чем в кристаллическом. Так, S_{298}° для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{к})$ равна 45,3, а для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{ст})$ 48,3 э. е. Другой пример: $(S_{298}^{\circ})_{\text{Al}(\text{OH})_3(\text{ам})} = 19,8$, а $(S_{298}^{\circ})_{\text{Al}(\text{OH})_3(\text{к})} = 16,75$ э. е.

Энтропия чувствительна и к степени дисперсности вещества. Например, для кристаллов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ имеем:

| | | | |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Размер, см | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
| S_{298}° , э. е. | 19,10 | 19,2 | 19,5 |

Чем больше плотность вещества ρ , тем меньше его энтропия. Это можно проиллюстрировать на примере SiO_2 :

| | | | | |
|---------------------------|--------|-------|--------|----------|
| | Стекло | Кварц | Козсит | Стишовит |
| S_{298}° , э. е. | 11,2 | 9,9 | 9,65 | 6,64 |

Сходство перечисленных объектов приводит к линейной зависимости между S_{298}° и ρ^* .

В пределах подгруппы энтропия растет, однако не потому, что она является однозначной функцией массы. В последнем легко убедиться, рассмотрев ход энтропии по периоду. Так, хотя в ряду $\text{Li} - \text{Ag}$ атомный вес увеличивается, однако S_{298}° претерпевает сложное изменение (рис. 18). Переход от мягкого натрия к твердому кремнию сопровождается уменьшением энтропии; затем она несколько возрастает и в конце периода достигает весьма большого значения — сказывается газообразность хлора и аргона. Хотя в ряду $\text{Li} - \text{Be} - \text{B} - \text{C}$ атомный вес увеличивается, однако S_{298}° падает — сказывается увеличение твердости.

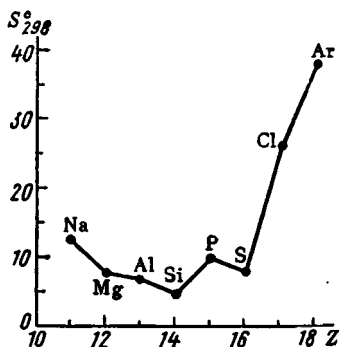


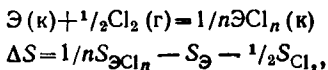
Рис. 18. Зависимость стандартной энтропии S_{298}° (э. е.) от порядкового номера элементов Z для элементов третьего периода

* М. Х. Карапетьянц. Конспект лекций по неорганической химии (подгруппы лития, бериллия, бора и углерода). М., изд. МХТИ им Д. И. Менделеева, 1973.

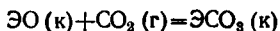
Другой пример: $(S_{298}^{\circ})_{\text{Rb}}$ (18,22 э. е.) почти вдвое больше $(S_{298}^{\circ})_{\text{Ag}}$ (10,17 э. е.), хотя грамм-атом первого на 20% легче грамм-атома второго.

Более полной будет картина при рассмотрении хода энтропии для совокупности подобных веществ по всей периодической системе. Такого рода зависимость на примере одной группы соединений изображена на рис. 19. На нем не представлены жидкие и газообразные соединения, так как для них (особенно для последних) значения S выпадают из общей закономерности — сказывается чувствительность энтропии к агрегатному состоянию вещества. Кроме того, на графике изображена не мольная, а грамм-эквивалентная энтропия, что почти устраняет влияние на значение S_{298}° увеличения числа атомов в молекуле соединения (например, рост в ряду $\text{RbCl} - \text{SrCl}_2 - \text{YCl}_3 - \text{ZrCl}_4 - \dots$). Периодичность величин $\frac{S_{298}^{\circ}}{n}$ была бы более отчетливой, если бы мы рассуждали значениями энтропий соединений, в которых входящие в них элементы находились бы в соответствующих степенях окисления (см., например, положение точек на рис. 19 для $\text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{TlCl}, \text{AuCl}_3$).

Мы рассматриваем здесь вместо графика $\frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{n} = f(Z)$ график $\frac{S_{298}^{\circ}}{n} = f(Z)$, так как для сходных веществ первая величина (в отличие от второй) будет сравнительно мало изменяться от вещества к веществу. Действительно, для реакции



хотя значения $1/nS_{\text{ЭCl}_n}$ и $S_{\text{Э}}$ для различных Э неодинаковы, однако разность между ними по сравнению со значением $1/2 S_{\text{Cl}_2}$ от элемента к элементу меняется очень мало. Поэтому в первом приближении ΔS равна $-1/2 S_{\text{Cl}_2}$. Особенно близки значения ΔS для аналогов по подгруппе, например, ΔS в реакциях



для всех двухвалентных элементов близки, а для элементов подгруппы бериллия почти неотличимы.

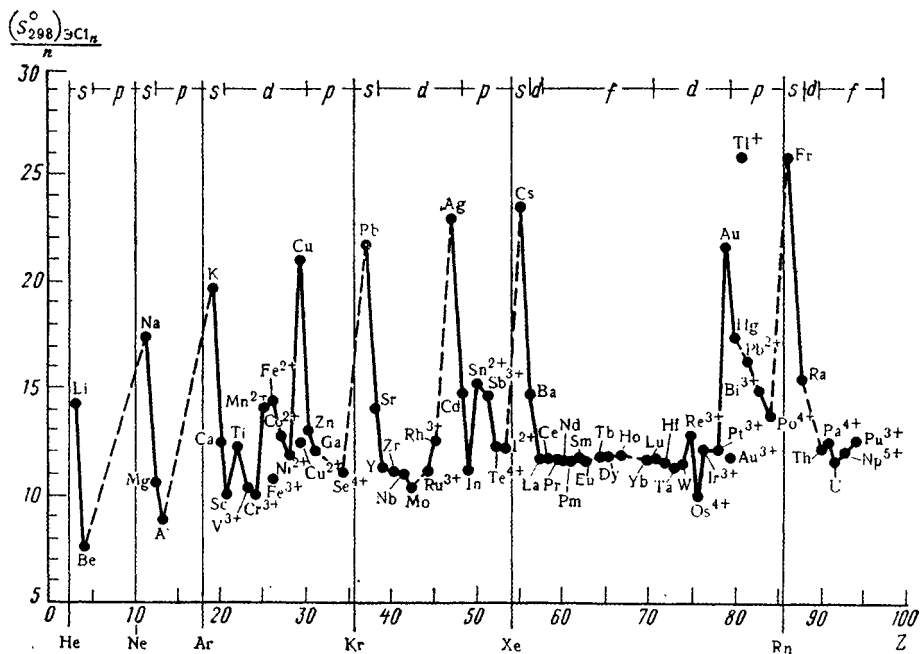


Рис. 19. Зависимость стандартной энтропии S_{298}° / n (кал/г-эquiv·град) кристаллических хлоридов от порядкового номера элемента Z

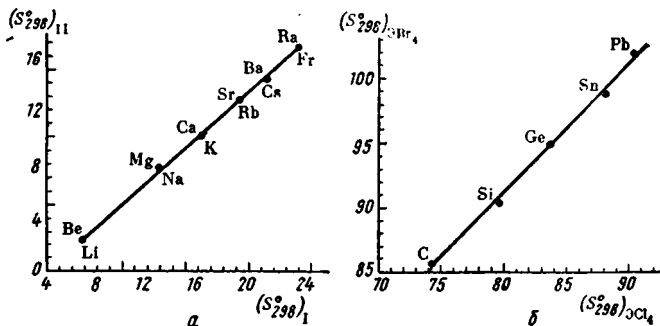


Рис. 20. Взаимосвязь между стандартными энтропиями S_{298}° (э. е.):

а) элементов подгрупп лития (I) и бериллия (II) и б) тетрахлоридов и тетрабромидов элементов подгруппы углерода

Приведенные на рис. 20 данные свидетельствуют о существовании количественного подобия хода энтропии в соответствующих рядах веществ-аналогов.

4. Энтропийный и энтальпийный факторы процесса

Если величина ΔH отражает в основном взаимное влияние атомов в молекуле, стремление к объединению частиц в более крупные сочетания, т. е. способность их к агрегации, то величина ΔS отражает противоположную тенденцию — стремление к беспорядочному расположению частиц, к их дезагрегации. Система переходит в состояние с минимальной энергией лишь тогда, когда $\Delta S=0$; если же $\Delta H=0$, то система переходит в наиболее неупорядоченное состояние.

С одной стороны, частицы вещества на пути к минимальной энергии стремятся сблизиться, взаимодействуя друг с другом, и дать прочные агрегаты, заняв при этом минимальный объем; с другой стороны, тепловое движение разбрасывает частицы, распространяя их на возможно больший объем (в частности, при растворении приводит к выравниванию концентраций). Словом, поведение реагентов напоминает поведение частиц воздуха; последние и не падают на землю, и не разлетаются. На каждую из этих противоположных тенденций, выражаемых

величинами ΔH и ΔS , влияют природа вещества и условия протекания процесса (температура, давление, соотношение между реагентами и т. д.).

Для количественного сопоставления этих противодействующих факторов необходимо выразить олицетворяющие их величины в одинаковых единицах. Это можно осуществить двояко — либо разделив ΔH на T , либо умножив ΔS на T (переведя предварительно ΔH в кал/моль или ΔS в ккал/град·моль). Остановимся на втором из этих вариантов, мотивируя свой выбор тем, что оба множителя в величине $T\Delta S$ выражают стремление к беспорядку.

Рассмотрим случай, когда обе тенденции одинаковы, т. е. энтальпийный (ΔH) и энтропийный ($T\Delta S$) факторы компенсируют друг друга. Равенство

$$\Delta H = T\Delta S, \quad (II.4)$$

олицетворяющее «уравновешивание», универсально. Оно относится и к равновесию между кипящей жидкостью и ее насыщенным паром (например, к воде при $t=100^\circ\text{C}$ и $P=1$ атм), и к равновесию между плавящимися кристаллами и отвердевающей жидкостью (примером может служить бензол при $t=5,6^\circ\text{C}$ и $P=1$ атм), и к другим видам фазовых превращений индивидуальных веществ (сублимация, полиморфные превращения). Это равенство справедливо и для фазовых превращений с участием растворов, в частности, для равновесия между насыщенным раствором и кристаллами растворенного вещества (например, между сахаром и его водным раствором, содержащим при 20°C 200 г $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ на 100 г H_2O). Для химического процесса это равенство отвечает равновесию между исходными веществами и продуктами взаимодействия [например, для реакции (I) между CO_2 и H_2 , с одной стороны, и CO и H_2O — с другой].

Другими словами, уравнение (II.4), являясь условием равновесия, характеризует такое состояние данной системы, когда скорости протекающих в ней противоположных процессов (например, испарения и конденсации, прямой и обратной химической реакции) становятся равными.

Попутно отметим, что благодаря равенству (II.4) создается возможность расчета изменения энтропии в данном равновесном процессе из непосредственно измеримых величин, так как это равенство означает, что

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

т. е., разделив теплоту процесса на абсолютную температуру, мы получаем искомую величину. Так, вновь возвращаясь к рис. 17, мы могли бы сказать, что отрезок ab равен отношению теплоты плавления к температуре плавления висмута, а отрезок cd — отношению его теплоты парообразования к температуре кипения. Из уравнения (11.4) следует, в частности, что

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta S_{\text{пл}}}$$

поэтому, например, полимеры (если они не обладают гибкими цепями) должны иметь высокие «точки плавления»: в них сочетается значительное межцепное взаимодействие (большие $\Delta H_{\text{пл}}$) с незначительной гибкостью цепей (небольшие $\Delta S_{\text{пл}}$).

В дальнейшем мы продолжим рассмотрение вопросов, затронутых в настоящем разделе, а сейчас познакомимся еще с одной важной величиной.

ГЛАВА III

ЭНЕРГИЯ ГИББСА

1. Критерий направления процесса

В механике большое значение имеет принцип стремления к минимуму потенциальной энергии. Тенденция тела к перемещению сверху вниз определяется разностью уровней в его начальном и конечном положениях независимо от траектории падения. Движение прекращается, когда гравитационный потенциал достигает минимума. Убыль гравитационного потенциала (отнесенная к единице массы) равна работе падения тела, величина которой от пути перемещения не зависит.

В химических процессах тоже есть свой потенциал. Подобно механическому (гравитационному) потенциалу он убывает в самопроизвольно протекающих процессах. Исчерпание движущей силы взаимодействия знаменуется достижением минимума этого потенциала. Так как мы условились рассматривать процессы при $P, T = \text{const}$, то потенциал, являющийся движущей силой химических процессов, целесообразно назвать *изобарно-изотермическим потенциалом*, или, ради краткости, *изобарным потенциалом*. Его обозначают буквой G в честь американского ученого Гиббса, которому принадлежит разработ-

ка этого вопроса. В его же честь эту величину теперь принято называть *энергией Гиббса*. В дальнейшем мы будем пользоваться последним термином*. Убыль этого потенциала тоже не зависит от пути процесса, от его «химической траектории», и равна максимальной работе реакции за вычетом работы против внешнего давления (см. стр. 9):

$$-\Delta G = A'_{\max}; \quad (11.5)$$

это работа перехода от данного состояния к равновесному.

Условием принципиальной осуществимости процесса, т. е. возможности протекания реакции в прямом направлении без затраты работы, является неравенство

$$\Delta G_{P,T} < 0. \quad (11.6)$$

Чем больше химическое сродство реагентов, другими словами, чем более отдалена совокупность данных веществ от состояния равновесия (для химически обратимых процессов), тем сильнее стремление к протеканию процесса, тем больше будет убыль G .

Если рассматриваемая реакция осуществима в прямом направлении, то в обратном направлении она при данных P и T невозможна, так как для противоположного процесса в этом случае

$$\Delta G > 0. \quad (11.7)$$

Это неравенство является индикатором принципиальной невозможности процесса.

Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия. Если в системе наступило истинное химическое равновесие, то дальнейшее изменение энергии Гиббса происходить не будет, т. е.

$$\Delta G_{P,T} = 0 \quad (dG_{P,T} = 0). \quad (11.8)$$

Итак, критерий течения процесса найден — *мерой химического сродства является убыль G* , т. е. — ΔG . Таким образом, для совокупности веществ при данных

* В литературе применяются термины-синонимы: свободная энтальпия, свободная энергия при постоянном давлении, функция (потенциал) Гиббса. Наряду с G иногда используются и другие обозначения, в частности Z .

температуре и давлении (концентрации) мерой химического сродства будет величина ΔG . Это движущая сила процесса. Чем ΔG меньше, тем дальше система от состояния химического равновесия и тем более она реакционноспособна.

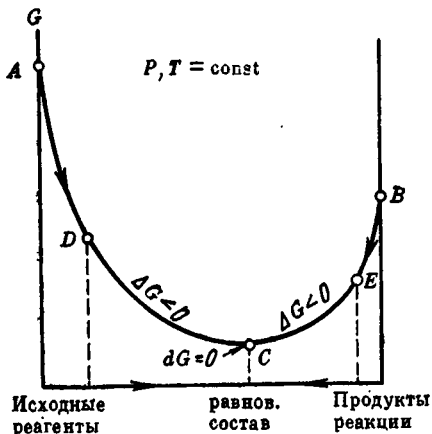


Рис. 21. Изменение энергии Гиббса по мере протекания процесса (схема)

Вышеизложенное на примере химически обратимых реакций схематически иллюстрирует рис. 21. Он отвечает такому режиму (температура и давление), при котором реакция в принципе осуществима. Из рис. 21, аналогичного рис. 16, ясно видно, что взаимодействие исходных веществ (их потенциал отвечает точке *A*) и взаимодействие продук-

тов реакции (точка *B*), а также реакция в любой смеси (например, в смеси *D* или *E*), отличающейся по составу от равновесной (точка *C*), сопровождаются убылью энергии Гиббса. Положение равновесия не зависит от того, с какой стороны начат процесс.

Для вычисления значения ΔG реакции применим метод расчета, аналогичный способу вычисления ΔH и ΔS реакции. Так, для процесса (III) при данных P и T , по аналогии с (I.13) и (II.3), имеем

$$\Delta G = [d(\Delta G_{\text{обр}})_D + e(\Delta G_{\text{обр}})_E + \dots] - [a(\Delta G_{\text{обр}})_A + b(\Delta G_{\text{обр}})_B + \dots], \quad (\text{II.9})$$

причем, как и в случае $\Delta H_{\text{обр}}$, значения $\Delta G_{\text{обр}}$ простых веществ принимаются равными нулю. Так, применив (II.9) к процессу перехода вещества из аморфного состояния в кристаллическое, мы бы получили $\Delta G < 0$ (в частности, для $\text{SiO}_2 \sim -6$ ккал/моль). Этот результат отвечает большей реакционной способности вещества в аморфном состоянии по сравнению с кристаллическим.

В случае же односторонних (химически необратимых) процессов зависимость, аналогичная представлен-

ной на рис. 21, изобразится графиком вида рис. 22. Это будет справедливо, например, для распада бертолетовой соли и азида свинца (см. стр. 34).

В безошибочности результатов анализа процессов на основании определения знака величины ΔG мы убедимся в дальнейшем неоднократно. Сейчас же важно еще раз подчеркнуть, что прогноз совершенно не зависит от механизма реакции, от того химического пути, по которому фактически протекает процесс, ибо величина ΔG равна разности значений G продуктов реакции и начальных веществ, т. е. подобно ΔH (и ΔS) не зависит от пути процесса. Однако это означает в то же время, что никакой информации о самом процессе и, в частности, о его скорости, которая весьма чувствительна именно к пути реакции, извлечь из ΔG невозможно. Следовательно, эти вопросы надо анализировать специально. Они будут обсуждены ниже (часть III). Здесь подчеркнем лишь, что между принципиальной осуществимостью процесса и его практической реализацией подчас дистанция огромного размера; вопреки (II. 6), нередко реакцию провести не удастся. Известны также примеры, когда данное вещество, будучи теоретически неустойчивым ($\Delta G < 0$), тем не менее не распадается (NO_2 , Cl_2O , H_2Te).

Величина ΔG связана с известными нам величинами ΔH и ΔS важным соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (\text{II.10})$$

ему отвечает уравнение

$$G \equiv H - TS, \quad (\text{II.11})$$

являющееся определением функции G .

Действительно, применив (II.11) для всех веществ, участвующих в данном процессе, при $P, T = \text{const}$ получаем (II.10).

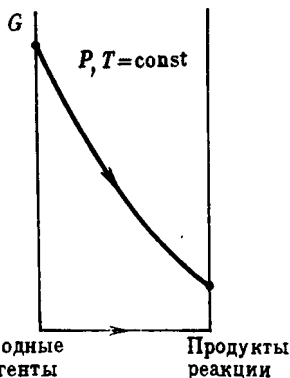


Рис. 22 Изменение энергии Гиббса в одностороннем процессе (схема)

В соответствии с (II.10) величину ΔG , выражающую «работоспособность» совокупности реагирующих веществ, измеряют в тех же единицах, что и величину ΔH , выражающую их «теплоспособность», т. е. в килокалориях.

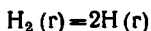
2. Энтальпийный и энтропийный факторы и направление процесса

Процессу способствует сочетание условий

$$\Delta H < 0 \text{ и } \Delta S > 0,$$

т. е. уменьшение энтальпии и возрастание энтропии. (Все экзотермические реакции, протекающие с ростом энтропии, односторонние, т. е. необратимые.) Действительно, при этом, как видно из уравнения (II.10), величина ΔG отрицательна и велика по абсолютной величине. Так, для процесса распада $\text{Pb}(\text{N}_3)_2(\text{к})$ $\Delta G = -126,3$ ккал/моль характеризует результат одновременного влияния этих тенденций — их, так сказать, «равнодействующую», а знак «минус» в уравнении (II.10) как бы олицетворяет противоположное влияние рассмотренных величин. Направление процесса определяется тем, что преобладает — энтальпийный или энтропийный фактор. Приведенные рассуждения закономерно завершаются уравнением (II.10). Действительно, при равновесии, когда в соответствии с (II.4) энтальпийный и энтропийный факторы компенсируют друг друга, оно превращается в (II.8).

С прохождением величины ΔG через нуль связано течение двусторонних (обратимых) процессов. Так, хотя при низкой температуре водород не диссоциирует, т. е. равновесие реакции



практически нацело смещено в одну сторону, однако в соответствии с уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \cong 104,20 - 0,02359T$$

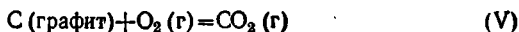
при $T \cong 4400$ К повышение или понижение температуры смещает равновесие в соответствующем направлении.

Как мы уже отмечали, эти рассуждения не ограничиваются только химическими реакциями; они применимы к любым процессам и объектам — плавлению и растворению кристаллов, расширению и смешению газов, диффузии и т. д. и т. п. При всех процессах, вызываемых движением частиц или усилением их движения, энтропия возрастает.

Порядок величины ΔS часто можно ориентировочно оценить по знаку и величине изменения объема ΔV в процессе. Последнюю же легко определить по знаку изменения числа молей газообразных реагентов Δn^g , так как в первом приближении объемом не газообразных реагентов по сравнению с объемом газообразных реагентов можно пренебречь. Действительно, если, например, 1 моль твердого вещества занимает незначительный, 1 моль жидкого вещества — обычно несколько больший объем, то объем 1 моль газа примерно в тысячу раз больше. Надо также учесть, что при высоких температурах объемы твердых и жидких тел возрастают незначительно, тогда как газообразных веществ очень сильно. Таким образом несоизмеримость объемов газов и твердых (жидких) веществ очевидна. Поэтому при реакциях в конденсированных системах (т. е. не содержащих газообразных реагентов), например, в процессе



можно считать $\Delta S \cong 0$ (действительно, $\Delta S^\circ_{1500} = -0,9$ э. е.). Тот же результат получится и в случаях, когда $\Delta n^g = 0$, например, для реакции



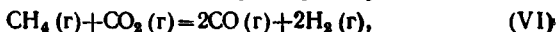
($\Delta S^\circ_{1000} = 0,3$ э. е.) *.

Иное дело процесс растворения. Хотя при растворении твердых веществ (и жидкостей) в жидкостях суммарный объем растворяемого вещества и растворителя почти не отличается от объема раствора, т. е. хотя в этом процессе $\Delta V \cong 0$, однако в нем $\Delta S \neq 0$. Действительно, процесс растворения твердого вещества означает распространение его молекул в объеме, который в десятки, сотни, а то и в тысячи раз больше его собственного объема. Поэтому процесс растворения в соответствии с уравнением (II.2) может сопровождаться значительным изменением энтропии (подробнее см. стр. 140 сл.).

Если исходные реагенты не газообразны, а продукты процесса содержат газы, то $\Delta V > 0$ и $\Delta S > 0$. Примером служат реакции диссоциации различных твердых веществ (карбонатов, сульфидов и т. д.). Действительно, для

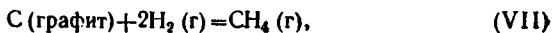
* Даже в тех случаях, когда $\Delta S \neq 0$ (хотя $\Delta V \cong 0$), энтропийный вклад в величину ΔG , как правило, не является решающим.

реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ($\Delta n^r = 1$) $\Delta S^\circ_{298} = 38,47$ э. е. В процессах, в которых $\Delta V \gg 0$, очевидно, и $\Delta S \gg 0$. Это утверждение относится, например, к реакции



для которой при $T = 1300$ К величина $\Delta S^\circ = 68$ э. е.

Наоборот, если $\Delta V < 0$, то, как правило, и $\Delta S < 0$; в качестве примера укажем на процесс



в котором $\Delta n^r = -1$ и $\Delta S^\circ_{800} = -25,3$ э. е.

Однако было бы неправильным полагать, что для любой реакции изменение энтропии определяется только величиной изменения объема. Это справедливо лишь тогда, когда реагенты близки по структуре, и поэтому не может сказаться чувствительность энтропии к особенностям строения. Так, хотя в процессе изомеризации, например, при превращении бутана в изобутан, $\Delta V = 0$ ($\Delta n^r = 0$), однако $\Delta S \neq 0$. Возрастание «упорядоченности» в этом процессе (изобутан — более симметричная молекула, чем *n*-бутан) приводит к тому, что в данном случае $\Delta S < 0$.

Влияние температуры. Как мы уже отмечали, в первом приближении можно пренебречь влиянием температуры на ΔH (стр. 16) и на ΔS (стр. 42). Это означает, что часто изменения ΔH и ΔS невелики по сравнению с изменением T , т. е. что (II.10) можно считать уравнением прямой, наклон которой будет определяться знаком ΔS .

Важно и то, что при неизменности агрегатного состояния реагентов уравнение (II.10) может оказаться справедливым и в сравнительно широком интервале температур: во-первых, в тех случаях, когда нельзя пренебрегать изменением ΔH и ΔS с T , следует учесть, что знаки $d(\Delta H)/dT$ и $d(\Delta S)/dT$ противоположны; во-вторых, первая из этих величин меньше второй в T раз. Это приводит к тому, что изменение ΔH и ΔS с T мало отражается на величине ΔG , гораздо меньше, чем изменение T .

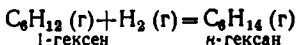
В соответствии с (II.10) роль энтропийного фактора тем значительнее, чем больше абсолютное значение ΔS . Это иллюстрируется рис. 23. Из него следует, в частности, что ΔS_{IV} и ΔS_{VI} положительны, причем $\Delta S_{VI} > \Delta S_{IV}$, что ΔS_{II} и ΔS_{VII} отрицательны, причем $|\Delta S_{VII}| > |\Delta S_{II}|$, что $\Delta S_I \cong 0$, а $\Delta S_V = 0$; что при достаточно высоких температурах в реакциях (I), (II) и (VII)

должны образоваться вещества, записанные в левой части равенства, в реакциях (IV) и (VI) — вещества, записанные в правой части равенства; что же касается реакции (V), то она при любых температурах в принципе должна протекать слева направо.

Примерная линейность ограничена точками фазового превращения; так, если, например, один из реагентов при некоторой температуре из твердого переходит в жидкое состояние, то при этой температуре на $\Delta S_{х.р}$ наложится $\Delta S_{ф.п}$, что приведет к изменению наклона прямой (увеличению или

уменьшению в зависимости от того, произойдет ли фазовое превращение с одним из продуктов реакции или с одним из исходных веществ).

Увеличение роли энтропийного фактора с ростом температуры можно проиллюстрировать на примере возрастания относительной устойчивости нормального углеводорода с повышением температуры. Действительно, при низких температурах в равновесной смеси бутана и изобутана преобладает изобутан, а при высоких температурах — *n*-бутан. В качестве другого примера укажем на процессы изомеризации *n*-октана. Этот углеводород имеет 17 изомеров. Наибольшей теплотой образования обладает гексаметилэтан. Казалось бы, он должен быть и наиболее стабильным. В действительности это самый неустойчивый изомер — сказывается его высокая симметрия. В реакциях гидрирования, например, в процессах



и

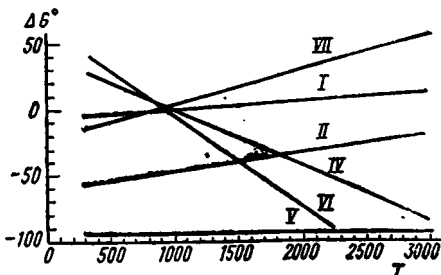
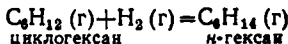
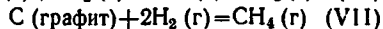
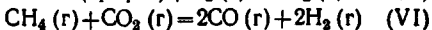
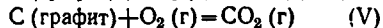
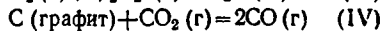
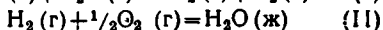


Рис. 23. Зависимость ΔG° (ккал/моль) некоторых реакций от температуры T (K):

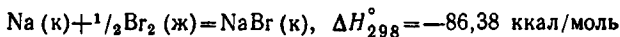
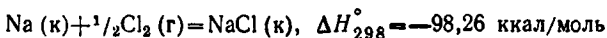
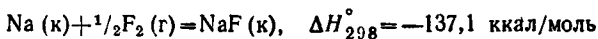


изменение объема одно и то же ($\Delta n^r = -1$), однако не-одинаковы не только ΔH_{298}° (соответственно — 30,0 и — 10,53 ккал), но и ΔS_{298}° . Так как для 1-гексена $S_{298}^\circ = 91,93$, а для циклогексана $S_{298}^\circ = 71,28$, то ΔS_{298}° этих двух реакций будут отличаться друг от друга более чем на 20 э. е.

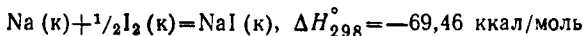
Вооружившись уравнением (II.10), мы можем решить еще один важный вопрос.

Было время, когда полагали, что мерой химического сродства является тепловой эффект реакции (принцип Бертло). Этот критерий (ΔH) и заманчив, так как тепловой эффект легко измерить и осмыслить, и, на первый взгляд, правдоподобен. В самом деле, чем больше выделится теплоты при реакции, тем, казалось бы, «охотнее» вещества вступают в нее, тем прочнее образующиеся продукты и полнее протекает процесс (см. стр. 36).

Справедливость этих рассуждений можно подтвердить реакциями (IV) и (V) и многими другими, в частности, процессами



и



Значительное выделение теплоты ($\Delta H_{298}^\circ \ll 0$) при образовании галидов натрия можно рассматривать как критерий их устойчивости относительно простых веществ, а возрастание этой величины в ряду $\text{NaI} - \text{NaBr} - \text{NaCl} - \text{NaF}$ — как свидетельство увеличения химического сродства галогенов к натрию с уменьшением их порядкового номера (различие в агрегатном состоянии галогенов, разумеется, не отражается на ходе значений ΔH_{298}°). Оба вывода отвечают действительности.

К этим примерам можно было бы прибавить и многие другие. Более того, если бы мы ограничились рассмотрением только низкотемпературных процессов, то убедились бы в том, что все они, в соответствии с принципом Бертло, являются экзотермическими. Однако чем выше температура, тем все чаще встречаются самопроиз-

вольные процессы, сопровождающиеся, вопреки принципу Бертло, не выделением, а поглощением теплоты. Так, реакция (VI) при $T=1300$ К протекает слева направо (см. рис. 21), хотя для нее при этой температуре тепловой эффект и положителен, и велик ($\Delta H=62,0$ ккал).

Есть и другое противоречие. Процесс, идущий в данных условиях (например, при данной температуре) с выделением теплоты, в иных условиях (например, при другой температуре) протекает в обратном направлении, т. е. с поглощением теплоты.

Таким образом, существование самопроизвольно протекающих эндотермических реакций и химическая обратимость многих процессов — вот факты, свидетельствующие о том, что в общем случае тепловой эффект реакции не является мерой химического сродства.

Обращение к уравнению (II.10) снимает эти противоречия: в общем случае не вся энергия процесса ΔH может быть превращена в работу ($-\Delta G$); часть ее («связанная» энергия $T\Delta S$) не используется.

Повышение температуры препятствует силам межатомного (межмолекулярного) притяжения, способствующим упорядочению системы, и усиливает хаотическое движение, т. е. дезагрегацию частиц. Поэтому при очень низких температурах преобладает первая тенденция, при высоких — вторая. Действительно, если процессы ассоциации молекул и синтеза веществ для своего осуществления, как правило, требуют низкотемпературного режима, то реакции разложения обычно протекают при высоких температурах.

Соотношение между «порядком» и «беспорядком» и определяет направление реакции.

Так как значение второго члена правой части уравнения (II.10) при прочих равных условиях тем меньше, чем ниже температура, то ясно, что при достаточно низких температурах можно им пренебречь, т. е. судить о направлении процесса непосредственно по его тепловому эффекту. Это и означает, что пользоваться принципом Бертло независимо от природы процесса с уверенностью можно только для процессов, идущих при низких температурах. Для процессов, протекающих при высоких температурах, второй член может стать настолько значительным, что ΔG и ΔH могут отличаться не только по величине, но и по знаку. А в двух случаях будет наблюдаться противоре-

че принципу Берто: а) для экзотермического процесса ($\Delta H < 0$), когда $T \gg 0$ и $\Delta S \ll 0$ и поэтому $T\Delta S \ll 0$ и $\Delta G > 0$; б) для эндотермического процесса ($\Delta H > 0$) при $T \gg 0$ и $\Delta S \gg 0$, когда $\Delta G < 0$.

При достаточно высоких температурах все химические соединения разлагаются, хотя процессы их распада эндотермичны ($\Delta H > 0$); уже из этого примера видна роль энтропийного фактора.

3. Стандартные изменения энергии Гиббса

Численные значения ΔS , а поэтому и ΔG , сильно зависят от концентрации реагирующих веществ. Ввиду этого для характеристики влияния температуры на данный процесс и для сравнения различных реакций необходимо выбирать какие-либо сопоставимые состояния. В качестве последних обычно принимают состояния реагирующей (неравновесной) системы, в которых концентрации (парциальные давления) каждого вещества равны единице, а твердые (жидкие) вещества находятся в модификациях, устойчивых в данных условиях. Такие условия называются стандартными. Значения ΔG для процессов, в которых каждое вещество находится в стандартном состоянии, принято обозначать ΔG° . Введение стандартного состояния весьма удобно, так как если при этом фиксирована и температура, то величина ΔG° отражает только специфику реагентов. Поэтому подобно тепловым эффектам и энтропиям принято табулировать значения ΔG° (чаще всего ΔG_{298}°). Значения ΔG_{298}° для ряда веществ приведены в табл. 7 и в приложении I. В дальнейшем мы везде пользуемся значениями ΔG° (в основном ΔG_{298}°)*.

Смысл величин ΔG° покажем на примере реакции (VI); для нее $\Delta G_{1300}^\circ = -26,1$ ккал/моль (см. рис. 21). Это означает, что образование двух молей H_2 в очень большом количестве смеси CH_4 , CO_2 , CO и H_2 , в которой в процессе взаимодействия поддерживается $P_{CH_4} = P_{CO_2} = P_{CO} = P_{H_2} = 1$ атм, т. е. $P_{общ} = 4$ атм, сопровождалось бы при $T = 1300$ К убылью G -потенциала в 26,1 ккал.

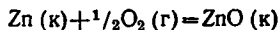
* Большинство приведенных ранее значений изменений функций Гиббса также были ΔG_{298}° .

Стандартные изменения функции Гиббса ΔG_{298}° (ккал/моль)
образования некоторых веществ и ионов

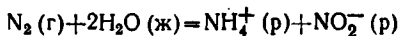
| Вещество | ΔG_{298}° | Вещество | ΔG_{298}° |
|------------------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| Ba(OH) ₂ (р) | -209,2 | MnCl ₃ (к) | ~-103 |
| CBг ₄ (к) | 8,6 | Mn ₂ O ₇ (к) | -130 |
| CH ₃ COOH (р) | -95,5 | MoI ₂ (к) | -13 |
| Cl ₄ (к) | ~ 30 | NaNH ₂ (к) | -14,1 |
| CrI ₂ (к) | -55 | Na ₃ Sb (к) | -50 |
| CuF ₂ (к) | -116,582 | SbOCl (к) | ~-80 |
| CuSO ₄ (р) | -162,5 | Sb(OH) ₃ (к) | ~-153 |
| HCN (р) | 26,8 | Wl ₂ (к) | -3 |
| H ₂ SO ₄ (р) | -178,0 | Zn ²⁺ (р) | -35,173 |
| HfN (к) | -81,4 | [Zn(CN) ₄] ²⁻ (р) | 102,1 |

Такое единообразие очень полезно, но вместе с тем оно приводит к некоторому усложнению. Имея дело с величинами ΔG° , уже нельзя пользоваться критериями (II.6), (II.7) и (II.8) для суждения о направлении процессов. Конечно, неравенства $\Delta G^{\circ} \ll 0$ и $\Delta G^{\circ} \gg 0$ свидетельствуют, соответственно, о принципиальной осуществимости и неосуществимости процессов, но аналогичные однозначные выводы в отношении неравенств $\Delta G^{\circ} < 0$ и $\Delta G^{\circ} > 0$ уже сделать затруднительно. (Разумеется, нельзя считать, что критерием равновесия является равенство $\Delta G^{\circ} = 0$.)

Рассмотрим несколько примеров. Величина $\Delta G_{298}^{\circ} = -76,64$ ккал/моль для реакции



свидетельствует о том, что цинк может окисляться не только при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм, но и при любом сколь угодно малом давлении кислорода. Так как для реакции



$\Delta G_{298}^{\circ} = 85,55$ ккал, то этот весьма заманчивый способ фиксации азота неосуществим: сколь велико бы ни было P_{N_2} , в воде не появятся ионы азотистокислого аммония.

Из того, что для процесса образования аммиака из азота и водорода $\Delta G_{673}^{\circ} = 5,8$ ккал/моль, можно лишь сделать вывод, что синтез аммиака при 400° С неосу-

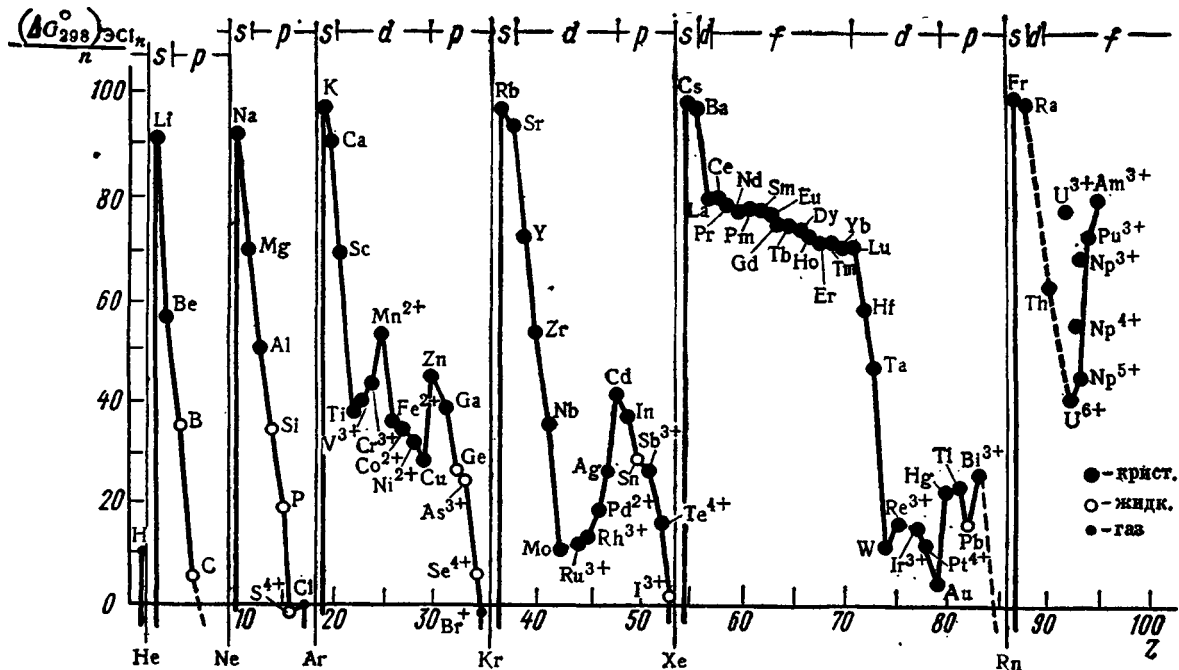


Рис. 24. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса образования $\Delta G_{298}^{\circ}/n$ (ккал/г-эquiv) хлоридов от порядкового номера элемента Z

ществим, если каждый из реагентов находится под атмосферным давлением. Но считать, что этот процесс при 400°C вообще невозможен, было бы ошибочным. Действительно, при высоких давлениях синтез аммиака становится возможным.

4. Некоторые закономерности

Значения изменения энергии Гиббса родственных процессов (например, образования сходных веществ), как и значения ΔH и ΔS для них, представляют собой систему величин. На одном примере это подтверждается

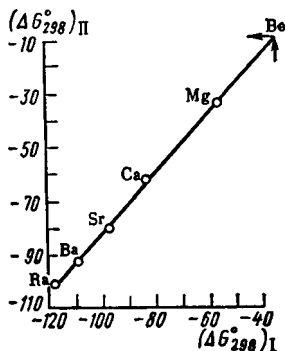


Рис. 25. Взаимосвязь между значениями ΔG_{298}° (ккал/моль) в реакциях

$$\text{MeO}(\kappa) + \text{SO}_3(\Gamma) = \text{MeSO}_4(\kappa) \quad (I)$$

и

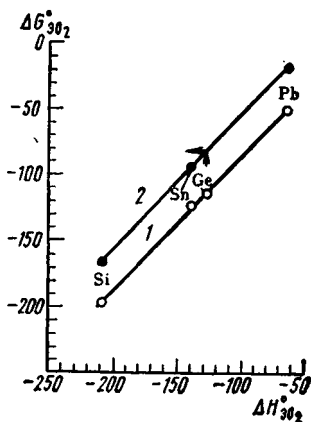
$$\text{MeO}(\kappa) + \text{N}_2\text{O}_5(\Gamma) = \text{Me}(\text{NO}_3)_2(\kappa) \quad (II)$$


Рис. 26. Взаимосвязь между значениями ΔH_T° (ккал/моль) и ΔG_T° (ккал/моль) в реакциях $\text{Э}(\kappa) + 2\text{O}_2(\Gamma) = \text{ЭO}_2(\kappa)$, где $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, при $298^{\circ}(I)$ и $1000\text{ K}(2)$

рис. 24. Из него вытекает ряд выводов, в частности, о большей химической активности элементов подгрупп лития и бериллия по сравнению с элементами подгрупп меди и цинка (подробнее см. часть V).

Обращает на себя внимание сходство рис. 24 с рис. 12. Оно обусловлено тем, что разница в значениях ΔG°

и ΔH° в соответствии с уравнением (II.10) равна $T\Delta S^\circ$, а при $T = \text{const}$ и $\Delta S \cong \text{const}$ (см. стр. 44). Поэтому точки на рис. 24 смещены по вертикали по сравнению с соответствующими точками на рис. 12 примерно на одну и ту же величину.

Здесь так же, как и в случаях ΔH (см. рис. 13 и 14), S (см. рис. 20) и ΔS , можно говорить и о количественных закономерностях. На одном примере это демонстрируется на рис. 25, отвечающем приближенной зависимости

$$\Delta G_{11} \cong A\Delta G_1 + B, \quad (\text{II.12})$$

в которой сравниваются значения ΔG в двух рядах I и II сходных процессов. По рис. 25 легко оценить величину ΔG_{298}° образования нитрата бериллия из оксидов, а по ней — и стандартное изменение энергии Гиббса при образовании $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ (к) из простых веществ.

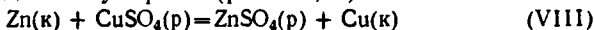
Можно также воспользоваться приближенным линейным соотношением

$$\Delta G \cong A\Delta H + B, \quad (\text{II.13})$$

являющимся примером второго метода сравнительного расчета [сопоставление значений двух свойств в одном ряду сходных веществ (процессов)]. В нем при одинаковых условиях сравниваются тепловые эффекты и изменения энергии Гиббса в ряду сходных реакций. Это соотношение иллюстрируется рис. 26; нарушение последовательности в ряду $\text{SiO}_2 - \text{PbO}_2$ обусловлено вторичной периодичностью. Точка для CO_2 не ляжет на прямую — скажется отличие в значении ΔS для этого оксида от других. Так как ΔH мало меняется с T , то абсциссы точек на низко- и высокотемпературных прямых почти совпадают; это позволяет оценить значение $(\Delta G_{1000}^\circ)_{\text{GeO}_2}$, а по нему и значение ΔS_{GeO_2} .

5. Определение изменения энергии Гиббса процесса

Как же найти величину ΔG ? Обратимся к одному из возможных путей решения этой задачи. Осуществим это на примере реакции вытеснения цинком меди из раствора медного купороса (рис. 27, а):



Протекание этого процесса в термостате, т. е. при постоянных давлении и температуре ($P = 1$ атм, $t = 25^\circ \text{C}$),

согласно закону Гесса, будет сопровождаться тепловым эффектом

$$\begin{aligned} \Delta H &= (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{ZnSO}_4(\text{p})} - (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{CuSO}_4(\text{p})} = \\ &= (-254,45) - (201,73) = -52,72 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Проведем теперь эту же реакцию в гальваническом элементе (рис. 27, б). Для этого погрузим пластинку цинка (один электрод) в раствор сульфата цинка, а пластинку меди (другой электрод) — в раствор сульфата меди. Если соединить оба полуэлемента н-образной

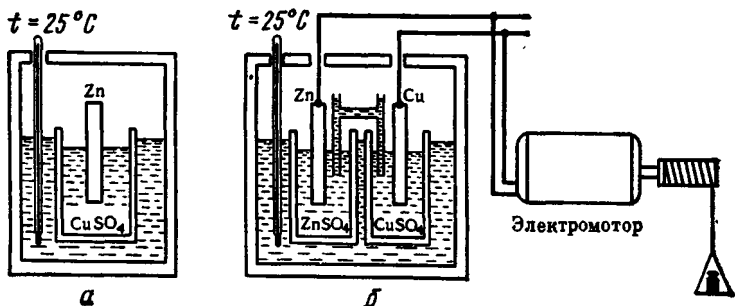
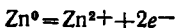


Рис. 27. Проведение реакции
 $\text{Zn}(\text{к}) + \text{CuSO}_4(\text{р}) = \text{Cu}(\text{к}) + \text{ZnSO}_4(\text{р})$

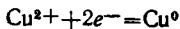
при 25°C и 1 атм (схема):

а — в термостате; б — в гальваническом элементе

трубкой, заполненной токопроводящим раствором, то мы создадим гальванический элемент — источник электродвижущей силы (э. д. с.). Это элемент Даниэля — Якоби. В первом полуэлементе будет происходить растворение цинка с превращением его атомов в ионы, т. е. процесс



во втором — разрядка ионов, сопровождающаяся осаждением меди:



а суммарно — токообразующая реакция

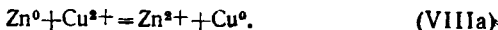
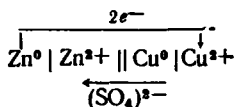


Схема этого гальванического элемента может быть изображена так:



(избыточные сульфат-ионы перемещаются в направлении, противоположном направлению движения электронов во внешней цепи).

Если замкнуть внешнюю цепь на какое-либо омическое сопротивление, то будет происходить лишь выделение «бесполезной» джоулевой теплоты, не сопровождающееся полезной работой A' (см. стр. 9 и 49). Соединив же элемент с электромотором, якорь которого будет вращаться с такой скоростью, что развиваемая им обратная электродвижущая сила практически уравновесит э. д. с. элемента, мы получим иной результат: тепловая потеря станет минимальной, а работа, наоборот, достигнет предельного значения A'_{max} . К тому же результату мы могли бы прийти, скомпенсировав э. д. с. данного элемента противоэлектродвижущей силой другого элемента.

Для понимания разницы в результатах этих двух опытов можно провести такую аналогию. Если газ, заключенный в цилиндр, снабженный крышкой-поршнем, расширяется, то он производит работу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV,$$

где P — внешнее давление, а V_1 и V_2 — его начальный и конечный объемы. Чем меньше P , тем меньше работа расширения. В предельном (идеализированном) случае отсутствия противодействия (невесомый поршень) $A=0$ (так как $P=0$). Наоборот, чем больше P , тем больше и A . Работа будет максимальной, когда внешнее давление станет равным давлению газа (практически меньше его на очень небольшую — математик скажет — на бесконечно малую величину) *.

В рассматриваемом нами случае при коротком замыкании цепи (отсутствие противоэлектродвижущей силы) «химические силы» остаются неуравновешенными и работа тока A' будет равна нулю. Наоборот, если э. д. с.

* Дальнейшее повышение давления вызовет изменение знака работы.

гальванического элемента полностью скомпенсирована, то будет совершаться максимальная работа. Вот тогда мы получим возможность вычислить ΔG токообразующего процесса, так как в этом случае будет справедливо равенство (II.5), которое для работы тока примет вид

$$-\Delta G = nFE, \quad (II.14)$$

где n — количество грамм-эквивалентов вещества (заряд иона); F — число Фарадея (величина nF равна количеству прошедшего электричества); E — э. д. с. элемента*.

Химику приходится решать сходную задачу при взвешивании. Ведь чтобы определить вес, его надо скомпенсировать равным весом.

Изложенное означает, что изменение G при окислительно-восстановительных процессах может служить источником э. д. с. гальванических элементов.

В связи с содержанием настоящего раздела хотелось бы обратить внимание на реакцию (V). Так как для нее $\Delta S \cong 0$, то $-\Delta H \cong -\Delta G$. Следовательно, если бы мы сумели сделать реакцию (V) токообразующим процессом, то могли бы практически полностью перевести энергию горения угля в электрическую энергию (а в цепи топка — паровой котел — турбина — генератор коэффициент полезного действия достигает лишь 20—30%).

6. Стандартные электродные потенциалы

Для химической реакции, протекающей в гальваническом элементе в стандартных условиях, уравнение (II.12) примет вид

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ, \quad (II.15)$$

где E° — электродвижущая сила при условии, что все реагенты находятся в стандартном состоянии. Подобно тому как величину ΔG° реакции можно вычислить путем алгебраического суммирования значений ΔG° образования реагентов, воспользовавшись для этого уравнением вида (II.9), так и величину E° можно рассчитать по разности стандартных электродных (окислительно-восстановительных) потенциалов E°_i . Так, для реакции (VIII)

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}}.$$

* $-\Delta G$ (кал) = 23061 nE (в).

Абсолютную величину E_i измерить невозможно, так как в любом гальваническом элементе протекают две электродные реакции, и его напряжение равно разности электродных потенциалов. Поэтому приходится пользоваться относительными электродными потенциалами. Условно принимают равной нулю величину E° водородного электрода (платиновый стержень в растворе кислоты, насыщенном водородом) при $t=25^\circ\text{C}$, концентрацию ионов водорода в водном растворе — равной единице и давлении водорода — 1 атм. Разумеется, такая условность фиксированного начала отсчета не сказывается на получаемых результатах, так как приходится иметь дело не с абсолютными величинами, а с разностью двух величин.

Значения стандартных (нормальных) электродных потенциалов E_{298}° по отношению к водородному электроду для некоторых «полуреакций» приведены в табл. 8.

Здесь они расположены по убывающей величине отрицательного потенциала, чему отвечает падение восстановительной и рост окислительной активности. В соответствии со сказанным на стр. 58 эти величины относятся к $P=1$ атм для газов и $c=1\text{ M}$ — для растворов.

В значениях стандартных электродных потенциалов проявляется периодичность свойств элементов (рис. 28). Следует подчеркнуть, что можно говорить лишь о сходстве графиков $\Delta G_{298}^\circ = f(Z)$ (рис. 24) и $E_{298}^\circ = \varphi(Z)$ (рис. 28), а не об их подобии, так как первый отвечает кристаллическим веществам, а второй — водным ионам.

Значения E_{298}° могут быть использованы при решении ряда задач.

Рассмотрим один пример. Расположив металлы по величине их E_{298}° , мы получим ряд напряжений металлов. В этом ряду каждый предыдущий металл активнее последующего и поэтому может его вытеснить из раствора. Так, цинк стоит выше меди; поэтому и происходит реакция (VIII). Действительно, для нее $E_{298}^\circ = -(E_{298}^\circ)_{\text{Cu}} - (E_{298}^\circ)_{\text{Zn}} = +0,34 - (-0,76) = 1,10$ в, т. е. $E_{298}^\circ > 0$ и в соответствии с (II.15) $\Delta G_{298}^\circ \ll 0$. Очевидно, при контактировании двух металлов в растворе первым будет растворяться тот, который расположен выше в ряду напряжений. Лишь после его полного растворения начнется растворение второго, более благородного

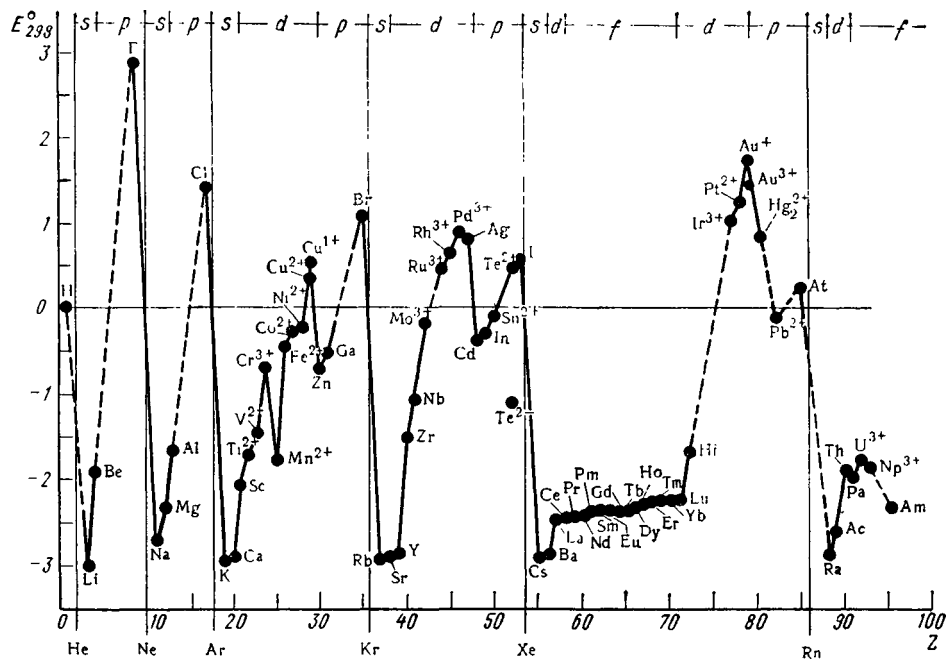


Рис. 28. Зависимость стандартного электродного потенциала E_{298}° (в) в водном растворе от порядкового номера элемента Z ($c_{H^+}=1$; все ионы гидратированы)

Стандартные электродные потенциалы E_{298}° (в) в водных растворах ($c_{ион} = 1M$; все ионы гидратированы) *

| Окисленное состояние | Восстановленное состояние | E_{298}° |
|--|--|-------------------|
| Электродная реакция | | |
| Очень сла- бые окислители | Очень силь- ные восста- новители | |
| Li ⁺ + e = Li | | -3,01 |
| Rb ⁺ + e = Rb | | -2,98 |
| K ⁺ + e = K | | -2,92 |
| Ba ²⁺ + 2e = Ba | | -2,90 |
| Ca ²⁺ + 2e = Ca | | -2,87 |
| Na ⁺ + e = Na | | -2,71 |
| Ac ³⁺ + 3e = Ac | | -2,60 |
| La ³⁺ + 3e = La | | -2,52 |
| Ce ³⁺ + 3e = Ce | | -2,48 |
| Mg ²⁺ + 2e = Mg | | -2,36 |
| Yb ³⁺ + 3e = Yb | | -2,27 |
| Sc ³⁺ + 3e = Sc | | -2,08 |
| Th ⁴⁺ + 4e = Th | | -1,90 |
| Be ²⁺ + 2e = Be | | -1,85 |
| Al ³⁺ + 3e = Al | | -1,66 |
| ZnO ₂ ⁻ + 2H ₂ O + 2e = Zn + 4OH ⁻ | | -1,22 |
| Te + 2e = Te ²⁻ | | -1,14 |
| SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e = SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻ | | -0,93 |
| 2H ₂ O + 2e = H ₂ + 2OH ⁻ | | -0,83 |
| Zn ²⁺ + 2e = Zn | | -0,76 |
| As + 3H ⁺ + 3e = AsH ₃ | | -0,61 |
| 2SO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O + 4e = S ₂ O ₃ ²⁻ + 6OH ⁻ | | -0,58 |
| S ₂ O ₆ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e = 2H ₂ SO ₃ | | -0,57 |
| S + 2e = S ²⁻ | | -0,51 |
| Fe ³⁺ + 2e = Fe | | -0,44 |
| Cr ³⁺ + e = Cr ²⁺ | | -0,41 |
| Tl ⁺ + e = Tl | | -0,34 |
| Co ²⁺ + 2e = Co | | -0,28 |
| Ni ²⁺ + 2e = Ni | | -0,25 |
| Sn ²⁺ + 2e = Sn | | -0,14 |
| CrO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 3e = Cr(OH) ₃ (p) + 5OH ⁻ | | -0,13 |
| Pb ²⁺ + 2e = Pb | | -0,13 |
| MnO ₂ + 2H ₂ O + 2e = Mn(OH) ₂ (p) + 2OH ⁻ | | -0,05 |
| Hg ₂ ¹⁺ + 2e = Hg + 4I ⁻ | | -0,04 |
| H + e = 1/2H ₂ | | 0,00 |
| NO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2e = NO ₂ ⁻ + 2OH ⁻ | | 0,01 |
| AgBr + e = Ag + Br ⁻ | | 0,07 |

Возрастание окислительной активности

Возрастание восстановительной активности

| Электродная реакция | E° 2,98 |
|--|---------------------|
| S (ромб) + 2H ⁺ + 2e = H ₂ S (р) | 0,14 |
| $Cu^{2+} + e = Cu$ | 0,15 |
| $Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$ | 0,15 |
| $AgCl + e = Ag + Cl^{-}$ | 0,22 |
| $PbO_2 + H_2O + 2e = PbO + 2OH^{-}$ | 0,25 |
| $ClO_3^{-} + H_2O + 2e = ClO_2^{-} + 2OH^{-}$ | 0,33 |
| $Cu^{2+} + 2e = Cu$ | 0,34 |
| $ClO_4^{-} + H_2O + 2e = ClO_3^{-} + 2OH^{-}$ | 0,36 |
| $SO_4^{2-} + 8H^{+} + 6e = S + 4H_2O$ | 0,36 |
| $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^{-}$ | 0,40 |
| $H_2SO_3 + 4H^{+} + 4e = S + 3H_2O$ | 0,45 |
| $Cu^{+} + e = Cu$ | 0,52 |
| I_2 (к) + 2e = 2I ⁻ | 0,54 |
| $MnO_4^{-} + e = MnO_4^{2-}$ | 0,54 |
| $MnO_4^{-} + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^{-}$ | 0,59 |
| $BrO_3^{-} + 3H_2O + 6e = Br^{-} + 6OH^{-}$ | 0,61 |
| $ClO_2^{-} + H_2O + 2e = ClO^{-} + 2OH^{-}$ | 0,66 |
| $O_2 + 2H^{+} + 2e = H_2O_2$ | 0,68 |
| $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ | 0,77 |
| $Ag^{+} + e = Ag$ | 0,80 |
| $2Hg^{2+} + 2e = [Hg_2]^{2+}$ | 0,92 |
| $NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e = NO + 2H_2O$ | 0,96 |
| $HNO_2 + H^{+} + e = NO + H_2O$ | 1,00 |
| Br_2 (ж) + 2e = 2Br ⁻ | 1,07 |
| $IO_3^{-} + 6H^{+} + 5e = 1/2 I_2$ (к) + 3H ₂ O | 1,19 |
| $O_2 + 4H^{+} + 4e = 2H_2O$ | 1,23 |
| $MnO_2 + 4H^{+} + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$ | 1,23 |
| O_2 (р) + H ₂ O + 2e = O ₂ ⁻ + 2OH ⁻ | 1,24 |
| $Tl^{3+} + 2e = Tl^{+}$ | 1,25 |
| $2HNO_2$ (р) + 4H ⁺ + 4e = N ₂ O (р) + 3H ₂ O | 1,29 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1,33 |
| $Cl_2 + 2e = 2Cl^{-}$ | 1,36 |
| $Au^{3+} + 3e = Au$ | 1,42 |
| $PbO_2 + 4H^{+} + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$ | 1,46 |
| $MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,51 |
| $BrO_3^{-} + 6H^{+} + 5e = 1/2 Br_2$ (ж) + 3H ₂ O | 1,52 |
| $O + H_2O + 2e = 2OH^{-}$ | 1,59 |
| $HClO + H^{+} + e = H_2O + Cl_2$ | 1,63 |
| $MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e = MnO_2 + 2H_2O$ | 1,70 |
| $Au^{+} + e = Au$ | 1,70 |

Возрастание окислительной активности

Возрастание восстановительной активности

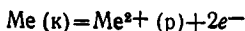
| Электродная реакция | | E_{298}° |
|--|--|--|
| Возрастающее окислительной активности ↓ | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,78 |
| | $\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$ | 1,8 |
| | $\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$ | 1,81 |
| | $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 2,07 |
| | $\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$ | 2,86 |
| | $\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | 3,00 |
| | $\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HF} (p)$ | 3,06 |
| | Окисленное состояние | Восстановленное состояние |
| | | Очень слабые восстановители |
| | | Очень сильные окислители |
| | | ↑ Возрастающее восстановительной активности |

* Для упрощения записи опущено агрегатное состояние, а в символе e^- знак минус.

металла. Так, из табл. 8 непосредственно следует, что оцинкованное железо не будет корродировать до растворения всего цинка. Иное дело луженое железо: достаточно обнажить небольшому участку железа, как оно начнет растворяться.

Для выяснения причин различия в электродных потенциалах, а поэтому и в значениях ΔG каждого элемента надо оценить энтальпийный и энтропийный вклады в величину ΔG . Покажем это на нескольких примерах.

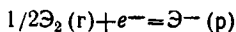
Процессу



для Zn отвечает $\Delta H_{298}^{\circ} = -36,72$, а для Cu $+16,00$ ккал (табл. 4). Следовательно, ΔH в рассмотренной на стр. 62 реакции ($-52,80$) почти не отличается от ΔG для нее. К тем же результатам легко

прйти и на основании данных табл. 6: для Zn получим $\Delta S_{298}^{\circ} = -36,384$ э. е., а для Cu $-30,088$ э. е. Следовательно, различие в величинах ΔS столь мало ($\sim 6,3$ э. е.), что членом $T\Delta S$ можно пренебречь. Иначе говоря, в данном случае реакционную способность определяет тепловой эффект, хотя, как уже отмечалось ранее (стр. 25), легкость отрыва электронов от атомов цинка и меди примерно одинакова. Подобным же образом, несмотря на то, что $I_{Li} > I_{Na}$, а $I_{Ca} > I_{Na}$, литий и кальций имеют более отрицательный электродный потенциал — сказываются малый размер иона лития и большой заряд иона кальция (по сравнению с ионом натрия).

Хотя в процессе



для фтора $\Delta S_{298}^{\circ} = -27,58$ э. е., а для хлора $-13,14$ э. е. (см. табл. 6), т. е. $\Delta(\Delta S_{298}^{\circ}) \cong 14$ э. е., а поэтому разница в значениях $T\Delta S$ для них составляет $\sim 4,3$ ккал, однако значения ΔH (соответственно $-79,79$ и $-39,94$ ккал; см. табл. 4) отличаются на величину (~ 40 ккал), превышающую предыдущую на порядок. Поэтому и в данном случае можно пренебречь энтропийной составляющей и объяснить большее значение $\Delta G(E)$ для фтора по сравнению с хлором энергетикой соответствующего процесса (хотя средство к электрону у них почти не отличается)*.

Конечно, все это не означает возможность пренебрегать энтропийной составляющей величины ΔG во всех случаях.

Не следует преувеличивать возможностей использования значений E_{298}° (и, в частности, роль энергии гидратации). Ведь они относятся к частному случаю разбавленных (строго говоря, бесконечно разбавленных) водных растворов при $t = 25^{\circ}\text{C}$ и $P = 1$ атм. Поэтому они не позволяют судить о направлении реакций при иных температурах, очень высоких давлениях и значительных концентрациях, а также в неводных растворах**. Правда, в большинстве случаев можно считать, что давление не оказывает существенного влияния на E , а отличие концентраций от единицы можно учесть; однако последнее приводит, как правило, лишь к приближенным результатам. Основное же заключается в том, что вне количественной оценки остается множество самых разнообразных процессов. В этом отношении значения E уступают универсальному критерию ΔG .

* См. также стр. 26 сл.

** Значения E_{298}° для неводных растворов весьма ограничены, а многие из имеющихся противоречивы.

7. Константа химического равновесия

С момента наступления равновесия в реагирующей системе концентрации (парциальные давления) веществ не изменяются. Поэтому для процесса (III), протекающего при $P, T = \text{const}$, будут неизменными и отношения (стр. 108 сл.)

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \quad (11.16)$$

и

$$K_p = \frac{P_D^d P_E^e \dots}{P_A^a P_B^b \dots}, \quad (11.17)$$

где c_i и P_i — соответственно равновесные концентрации и парциальные давления. Величины K_c и K_p называются константами химического равновесия. Их числовое значение при прочих равных условиях зависит от характера процесса и глубины его протекания. Так, для реакции (VI)

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}.$$

Это выражение легко конкретизировать. Действительно, полагая, что справедлив закон Дальтона,

$$P_i = P_{\text{общ}} N_i, \quad (11.18)$$

где N_i — мольная доля, и в соответствии с тем, что по определению (см. стр. 136)

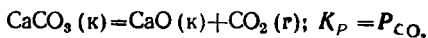
$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (11.19)$$

получим

$$K_p = \frac{n_{\text{CO}}^2 n_{\text{H}_2}^2}{n_{\text{CH}_4} n_{\text{CO}_2}} \left(\frac{P}{n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2}} \right)^2.$$

Рассмотрим процесс, в котором наряду с газообразными реагентами участвуют твердые или жидкие вещества (не образующие друг с другом растворов). При данной температуре парциальные давления реагентов, находящихся в конденсированном состоянии, постоянны и не зависят от количества реагентов (как и давление

насыщенного пара какого-либо вещества, например воды при данной температуре). Поэтому эти парциальные давления, независимо от того, пренебрежимо малы они или существенны, известны или неизвестны, можно включить в константу равновесия. Следовательно, в подобных случаях в выражение (II.17) следует ввести только равновесные парциальные давления газообразных реагентов. Так, для реакции



Константа химического равновесия зависит от природы реагентов и от температуры; ни от давления (при не очень высоких давлениях), ни от концентраций, наличия или отсутствия примесей она не зависит.

Очевидно, чем значительнее убыль энергии Гиббса, тем больше константа равновесия. Математически эта связь выражается простой зависимостью:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = -RT \ln K = -4,576T \lg K, \quad (\text{II.20})$$

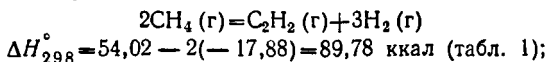
позволяющей по величине ΔG° (или ΔH° и ΔS°) вычислить K , а затем, пользуясь (II.16) или (II.17), и равновесные концентрации (парциальные давления) реагентов.

Следует подчеркнуть, что соотношение между стандартным изменением энергии Гиббса процесса и константой его равновесия является универсальным. Оно применимо к любому равновесию — и к диссоциации электролита в растворе (см. часть IV, гл. IV), и к равновесию между кипящей жидкостью и сухим насыщенным паром (K — давление пара при данной температуре), и к равновесию растворенное вещество — насыщенный раствор ($K = c_{\text{нас}}$). Сочетание уравнений (II.20) и (II.15) позволяет найти константу равновесия и в электрохимическом процессе.

Таким образом, целесообразность введения величины ΔG° подкрепляется еще одним весьма существенным обстоятельством. Из (II.20) непосредственно следует, что большим отрицательным значениям ΔG° отвечает большое значение K , т. е. преобладание в равновесной смеси продуктов реакции. Наоборот, если $\Delta G^\circ \gg 0$, то в равновесной смеси будут преобладать исходные вещества. Следовательно, в первом случае можно пренебречь наличием исходных веществ, во втором — продуктов реакции. Если же $\Delta G^\circ = 0$, то $K = 1$ и в

соответствии с уравнением (II.20) $c_{DCE} \dots \neq 0$, что подтверждает сказанное на стр. 59.

Так, для реакции



$$\Delta S_{298}^\circ = 48,00 + 3 \cdot 31,195 - 2 \cdot 44,53 = 52,725 \text{ э. е. (табл. 6),}$$

откуда ΔG_T° (кал) $= 89780 - 52,725T$ и, в частности, $\Delta G_{298}^\circ = 74,060$ ккал (последняя величина совпадает с найденной по Приложению I: $49,827 + -2(-12,146) = = 74,09$ ккал). Следовательно, в соответствии с (II.20)

$$74060 = -4,576 \cdot 298,2 \lg K_P,$$

откуда

$$(K_P)_{298} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4}^2} = 5,35 \cdot 10^{-55},$$

т. е. равновесие смещено влево. Для оценки масштаба этой величины укажем, что если $(P_{\text{равн}})_{\text{CH}_4} = = (P_{\text{равн}})_{\text{H}_2} = 1$ атм, то мы получили бы концентрацию C_2H_2 , равную 1 молекуле в $\sim 10^{20}$ кубических километрах. Однако $\Delta S \gg 0$; поэтому при высоких температурах равновесие смещается вправо.

Объединение уравнений (II.20) и (II.10) с последующим несложным преобразованием дает

$$K = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}, \quad (\text{II.21})$$

где e — основание натуральных логарифмов. Это уравнение, как и (II.10), отражает противоположное влияние на равновесие энтальпийного и энтропийного факторов. Первый показатель степени сильно зависит от температуры, второй можно считать постоянным: при низких температурах решающее значение приобретает ΔH° , при высоких — ΔS° . Вид уравнения (II.21) свидетельствует о большой чувствительности величины K к значениям ΔH° и ΔS° ; даже небольшое изменение последних приводит к значительному изменению K и в соответствии с (II.16) к существенному изменению состава равновесной смеси.

Вновь следует подчеркнуть, что уравнение (II.20) применимо к любому равновесию (при $P, T = \text{const}$) (кипящая жидкость — насыщенный пар, насыщенный раствор — избыток растворенного вещества и т. д. — см. стр. 259).

В заключение отметим, что величины ΔG и ΔG° связаны с уравнениями

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \quad (II.22)$$

и

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{P_D^d P_E^e \dots}{P_A^a P_B^b \dots}, \quad (II.23)$$

из которых в соответствии с определением величины ΔG° следует соотношение (II.20). Для электрохимических реакций в соответствии с (II.14) и (II.15) имеем

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots}. \quad (II.24)$$

Уравнения (II.22) и (II.23) носят название *уравнения Вант-Гоффа*, а уравнение (II.24) — *уравнения Нернста*.

ГЛАВА IV

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ УСЛОВИЙ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Принцип Ле Шателье

Влияние изменения условий на положение равновесия определяется правилом, которое получило название *принципа Ле Шателье* (1884) или *принципа подвижного равновесия*; *если на систему, находящуюся в истинном равновесии, оказывают воздействие извне путем изменения какого-либо из условий, определяющих положение равновесия, то оно смещается в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия*. Противодействуя произведенному изменению, система переходит из одного состояния равновесия в другое, отвечающее новым условиям. Это связано с тем, что внешнее воздействие в разной степени изменяет скорость двух взаимно противоположных процессов.

Принцип Ле Шателье справедлив и в отношении равновесных систем, не связанных с химическими превращениями (кипение, кристаллизация, растворение и т. д.; см. часть IV). Он не применим к системам, находящимся в кажущемся равновесии, ибо выход из такого равновесия означает течение одностороннего процесса.

Рассмотрим влияние различных факторов на химическое равновесие.

2. Влияние температуры

В соответствии с принципом Ле Шателье, нагревание вызывает смещение равновесия в сторону того из двух встречных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, иначе говоря, повышение

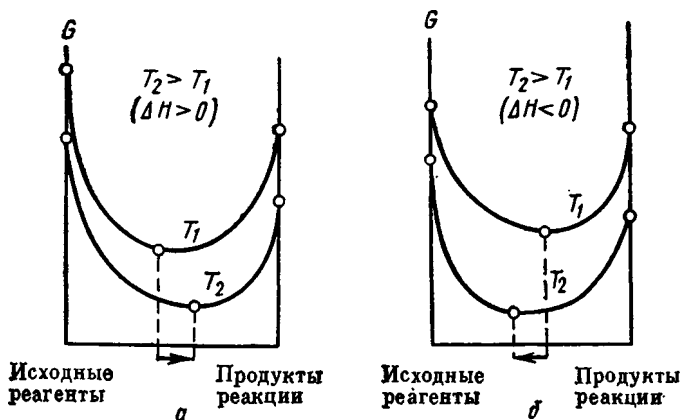


Рис. 29. Влияние температуры на химическое равновесие при $P = \text{const}$ (схема):

a — эндотермическая реакция; *б* — экзотермическая реакция

температуры вызывает возрастание константы равновесия эндотермического процесса. При этом подразумевается, что константа равновесия отвечает выражениям (II.16) или (II.17), т. е. в их числителе стоят концентрации (парциальные давления) продуктов реакции. Естественно, что понижение температуры приводит к противоположному результату: равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого сопровождается выделением теплоты, иначе говоря, охлаждение благоприятствует экзотермическому процессу и вызывает рост константы его равновесия.

Из изложенного следует, что для суждения о влиянии температуры надо знать тепловой эффект изучаемого процесса. Его можно найти или опытным путем, или с помощью закона Гесса.

Выводы, к которым мы пришли, можно показать на графике (рис. 29). Рис. 29, *a* отвечает эндотермическому процессу (равновесие смещается в сторону продуктов реакции); рис. 29, *б* соответствует экзотермической реакции (нагревание приводит к обратному результату).

Направление смещения равновесия в результате изменения температуры определяется знаком теплового эффекта. Степень смещения равновесия определяется величиной теплового эффекта; чем больше ΔH , тем значительнее влияние температуры; наоборот, если ΔH близко к нулю, то температура практически не влияет на равновесие (см. также стр. 79 сл.). Хотя, как уже отмечалось, тепловые эффекты с температурой меняются незначительно, но для химического равновесия в очень широком интервале температур следует принимать во внимание возможное изменение ΔH . Если по абсолютной величине значение ΔH невелико, то может произойти и перемена знака ΔH . Это будет означать, что изменение температуры вызовет изменение знака температурного коэффициента константы равновесия.

Все эти выводы непосредственно следуют из уравнения (II.21), с помощью которого можно количественно определить влияние температуры на равновесие.

Процессы разложения химических соединений обычно протекают с поглощением теплоты, а процессы синтеза — с выделением. Поэтому, например, равновесие реакции



при повышении температуры смещается вправо, а при понижении температуры влево; иными словами, нагревание вызывает увеличение в равновесной смеси концентрации атомарного водорода, а охлаждение — молекулярного водорода. Соответствующим образом меняется и константа равновесия этой реакции. Для (IX) в согласии с уравнениями (II.17) и (II.18) степень диссоциации α равна *

| | |
|--|--|
| | $\text{H}_2 = 2\text{H}$ |
| Исходное состояние системы . . . | 1 моль 0 моль |
| Равновесное состояние системы . . . | (1 - α) моль 2 α моль |
| Общее количество реагентов . . . | (1 + α) моль |
| Парциальные давления реагентов в момент равновесия . . . | $P \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$ $P \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$ |

В соответствии с (II.17)

$$K_P = \frac{P_{\text{H}}^2}{P_{\text{H}_2}} = \frac{\left(P \frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)^2}{P \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} = P \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

Следовательно, $K_P = \alpha^2 (K_P + 4P)$ или (II.25).

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{K_P + 4P}} \quad (II.25)$$

Так как изобарное повышение температуры вызывает рост K_P , то происходит увеличение α . На рис. 30 зависимость α от T показана при разных давлениях (линии od и oc ; $P=1$ атм). Чем прочнее молекулы вещества, тем сильнее влияет температура на подобного рода равновесия.

Другим примером может служить равновесие реакции $2NO_2 = N_2O_4$. Легко догадаться, что нагревание стимулирует диссоциацию молекул N_2O_4 , охлаждение — ассоциацию молекул NO_2 . Этот пример является хорошим демонстрационным экспериментом. Дело в том, что двуокись азота окрашена в бурый цвет, а четырехокись азота бесцветна. Возьмите П-образную трубку, нижние концы которой раздуты в форме шаров, и заполните ее двуокисью азота. Затем опустите один из шаров в горячую воду, а другой — в холодную воду или тающий лед.

Изменение окраски препарата будет непосредственно

свидетельствовать о влиянии температуры на рассматриваемое равновесие.

Выясним теперь, как влияет температура на направление смещения равновесия в реакциях (I) и (IV). Определим вначале, пользуясь законом Гесса, тепловой эффект процесса (I). Для этого можно поступить двояко: или от суммы теплот образования CO и H_2O отнять теплоту образования CO_2 , или из теплоты сгорания H_2 вычесть теплоту сгорания CO . В результате получим величину $\Delta H = 9,84$ ккал/моль. Следовательно, нагревание будет смещать равновесие (I) влево, охлаждение — вправо (см. стр. 35); иными словами, с повышением температуры в смеси будет расти содержание окиси

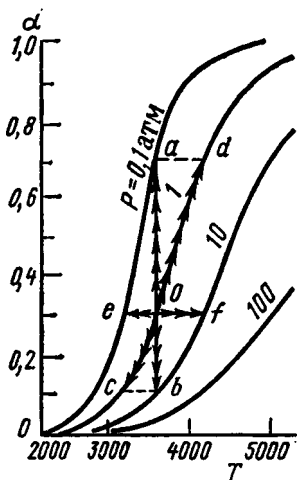


Рис. 30. Влияние температуры T (К) и давления P (атм) на степень диссоциации α водорода

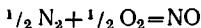
углерода и водяного пара, причем, так как ΔH не очень велико, этот рост не будет значительным.

Судить о влиянии температуры на процесс (IV) можно по такому признаку: на стенках камер и дымовых труб, через которые проходят продукты этой реакции, оседает сажа. Объяснение очевидно; так как смесь CO и CO₂, удаляясь из зоны взаимодействия, охлаждается и при этом равновесие смещается влево, то выделение углерода является процессом экзотермическим. С решением этого вопроса можно связать и некоторые другие. Например, горящий уголь при интенсивном дутье дает бóльшую температуру, чем при медленной подаче воздуха: образующаяся при окислении угля двуокись углерода при интенсивном дутье не успевает восстановиться до CO; значит, эндотермическая реакция, течение которой в условиях затрудненного теплообмена (уголь — плохой проводник тепла) вызывает понижение температуры, не происходит.

Характер влияния температуры на равновесие можно было бы рассмотреть и на основании уравнения (II.10), исходя из знака и абсолютного значения ΔS . Ведь при равновесии $\Delta G=0$ и поэтому при $\Delta S<0$ и $\Delta H<0$, а при $\Delta S>0$ и $\Delta H>0$.

Высокотемпературные процессы. Исследуя влияние температуры на данный процесс, следует иметь в виду не только возрастающее с повышением температуры действие энтропийного фактора, но и возможность резкого изменения стабильности различных веществ.

Повышение температуры может вызвать и течение новых процессов. Вот два примера. Равновесие реакции



с повышением температуры смещается вправо (для нее $\Delta H>0$), т. е. нагревание вызывает увеличение содержания окиси азота в равновесной смеси (процесс проводят в вольтовой дуге). Однако, если бы мы попытались осуществить эту реакцию при еще более высокой температуре, то выход NO, пройдя через максимум при ~ 3500 К ($\sim 8\%$ NO), с дальнейшим повышением температуры начал бы падать и при $T=5000$ К снизился бы до $\sim 4\%$ (вместо того, чтобы подняться до 20%) (рис. 31). Это лишь кажущееся противоречие принципу Ле Шателье. При очень высоких температурах усилива-

ется диссоциация молекул и прежде всего молекул кислорода: энергия связи для O_2 меньше, чем для N_2 . Действительно, при 3000 К кислород диссоциирует на 10%, а азот всего на 0,1%. Диссоциация приводит к расходу кислорода «не по назначению», а поэтому и к уменьшению выхода NO (рис. 31).

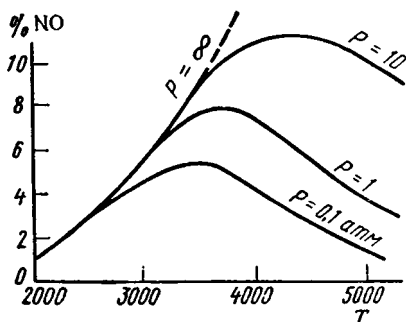
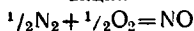


Рис. 31. Зависимость выхода NO в реакции



от температуры T (К) и давления P (атм)

Обсуждая осуществимость синтеза аммиака при очень высоких температурах, надо учесть влияние на равновесие диссоциации водорода и взаимодействия атомарного водорода с азотом; это взаимодействие приведет к росту выхода аммиака с температурой.

При температурах в тысячи и десятки тысяч градусов скорость протекания процессов становится столь значительной, что торможения практически не существует, т. е. проблемы скорости

отходят на задний план; в этих условиях реакционная способность веществ определяется в основном энергетикой процессов. Однако это вовсе не означает упрощения химического поведения веществ. Достаточно указать на то, что процессы парообразования и сублимации при высоких температурах сопровождаются химическими превращениями. Наряду с усилением диссоциации и упрощением частиц (в частности, образованием различных двухатомных частиц — C_2 , OH, CaCl, SiO, AlO, MgN, SO и многих других) происходит формирование более сложных частиц (например, за счет димеризации), причем нередко их концентрация растет с температурой; да и многие радикалы приобретают свойства молекул. Так, в высокотемпературных парах алюмофторида лития наряду с молекулами $LiAlF_4$ содержатся частицы LiF , $(LiF)_2$, AlF_3 . В парах карбида кремния при высоких температурах наряду с молекулами SiC зарегистрированы частицы Si_2 , Si_3 , SiC_2 , Si_3C , Si_2C_2 , Si_2C_3 ; в парах V_2O_5 — частицы V_4O_{10} , V_4O_8 , V_6O_{14} , V_6O_{12} , V_2O_4 и т. д. Чем выше температура, тем больше содержание частиц, в которых элементы находятся в несвойственных им степенях окисления. Таким образом, представление о паре как о среде, бедной процессами, устарело. Особенно велико разнообразие частиц в ионизированном паре.

Причинами существования в высокотемпературных парах укрупненных частиц являются участие в их формировании валентно ненасыщенных атомов (или радикалов), образование продуктов междипольного взаимодействия [например, $(LiF)_2$], образование частиц в возбужденном состоянии (Mg_2) и т. д.

Сложность и своеобразие изменения состава определяются соот-

ношением значений теплот диссоциации, парообразования, сублимации, димеризации и других параметров процесса.

Возьмем в качестве примера такие сравнительно простые частицы, как молекулы H_2O . В водяном паре уже при температурах порядка $2000^\circ C$ мы могли бы обнаружить частицы H_2 , O_2 , OH , H и O , а при больших температурах — многочисленные продукты ионизации OH , H и O . Эти явления характерны и для других систем. Так, из мыслимого набора частиц $CaCl_2 - CaCl^+ - Ca^0 - Ca^+ - Ca^{2+}$ по мере повышения температуры постепенно исчезают стоящие слева.

На рис. 32 представлены результаты расчета термической диссоциации воздуха под атмосферным давлением. Подобная картина получится и для водяного пара. Так, при $T > 3600 K$ концентрация в равновесной смеси нестабильных при обычных температурах гидроксильных групп оказывается больше концентрации стабильных при обычных условиях молекул воды, т. е. при таких температурах эти группы устойчивее водяного пара.

3. Влияние давления

В соответствии с принципом Ле Шателье сжатие смещает химическое равновесие в направлении процесса, сопровождающегося уменьшением объема, а понижение давления вызывает сдвиг равновесия в противоположную сторону. Таким образом, направление смещения равновесия определится знаком ΔV . Так, повышение давления будет смещать равновесие реакций (IV) и (VI) влево, а реакций (II) и (VII) — вправо (рис. 33). Очевидно, при вычислении ΔV можно пренебречь объемом негазообразных реагентов.

Для определения степени смещения равновесия надо знать абсолютную величину ΔV . Так, если на реакции



и

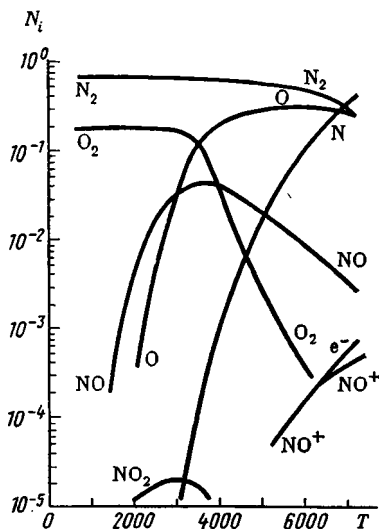
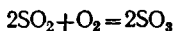


Рис. 32. Зависимость равновесного состава воздуха (смеси азота и кислорода) в мольных долях N_i от температуры T (K)

повышение давления влияет почти одинаково, то для реакции



его действие окажется менее эффективным.

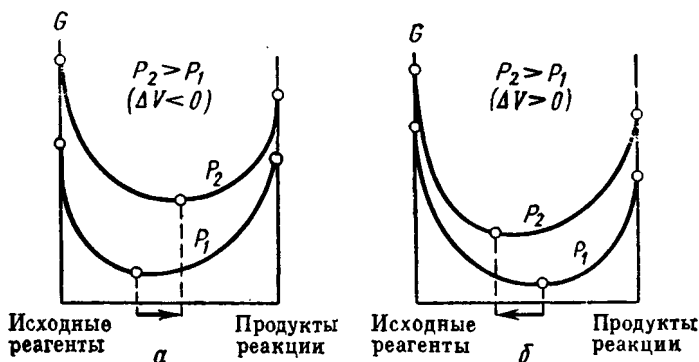


Рис. 33. Влияние давления на химическое равновесие при $T = \text{const}$ (схема):

a — реакция, сопровождающаяся уменьшением объема; b — реакция, сопровождающаяся увеличением объема

В предыдущую фразу слово «почти» вставлено не случайно. При обычных давлениях грамм-молекула любого газа при данной температуре занимает практически один и тот же объем. Поэтому если бы реакции (X) и (XI) осуществлялись при невысоких давлениях, то они сопровождались бы одинаковым изменением объема — в обоих процессах количество продуктов реакции на 2 моль меньше, чем исходных веществ. Но при высоких давлениях — порядка нескольких сот атмосфер (целесообразность такого режима вытекает из принципа Ле Шателье) — сказывается индивидуальность каждого газа, различие в отклонении его от свойств идеального газа, в частности, различие в сжимаемости; поэтому при очень высоких давлениях ΔV в реакциях (X) и (XI) будут не совсем одинаковыми (хотя Δn^g равны).

Повышение давления уменьшает степень диссоциации газов ($\Delta V < 0$). Так, сжатие в соответствии с уравнением (II.22) смещает равновесие реакции (IX) влево, понижение давления — вправо (линии ob и oa на рис. 30).

В подобных случаях, когда повышение давления и температуры приводит к противоположным результатам, для достижения одного и того же состояния требуется одностороннее изменение давления или температуры. Этот вывод следует и из рис. 30 (сдвиги of и oe).

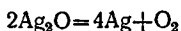
Чем меньше абсолютное значение ΔV , тем меньше влияние давления на равновесие. Поэтому на равновесие реакции (I) давление не влияет. Однако, строго говоря, это справедливо лишь при не очень больших давлениях. Если бы нас интересовал вопрос, будет ли влиять давление на это равновесие при $P=500$ атм, то следовало бы ответить утвердительно. На первый взгляд это легко объяснить так: при $P=500$ атм водяной пар сконденсируется, а объемом жидкости можно пренебречь; следовательно, течение реакции вправо будет сопровождаться значительным уменьшением объема. Но вспомним режим процесса: ведь он осуществляется при температурах, превышающих критическую температуру воды! Равновесие здесь сместится вправо, но незначительно, и по другой причине. Степень отклонения неполярных молекул CO_2 и H_2 и полярных молекул CO и H_2O от свойств идеальных газов неодинакова; поэтому реакция будет сопровождаться некоторым изменением (в данном случае уменьшением) объема. Это означает, что при высоких давлениях повышение давления вызовет сдвиг равновесия вправо.

Мы остановились на этих примерах потому, что в настоящее время все шире и шире используются высокие и сверхвысокие давления. В этих условиях нельзя считать, что признаком неизменности объема при процессе служит равенство $\Delta n^r = 0$. Ведь тождественность критериев $\Delta V = 0$ и $\Delta n = 0$, строго говоря, справедлива только для идеальных газов.

И еще один пример. Как будет влиять на диссоциацию карбонатов, оксидов, сульфидов и других соединений создание вакуума? Так как для процессов, подобных



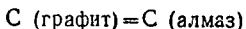
и



$\Delta V > 0$, то понижение давления будет фактором благоприятным.

Мы обращали внимание на то, что объемом конденсированной фазы можно пренебречь. Однако надо учитывать, что при сверхвысоких давлениях объем газов

становится соизмеримым с объемом твердых тел и жидкостей. Не приходится говорить о случаях, когда среди реагентов нет газообразных веществ; примером подобного рода может служить процесс



Кстати говоря, так как в данном случае ΔV ничтожно мало, то даже для незначительного сдвига равновесия вправо требуется весьма значительное изменение (повышение) давления — так как плотность алмаза ($3,5 \text{ г/см}^3$) лишь немного превышает плотность графита ($2,2 \text{ г/см}^3$).

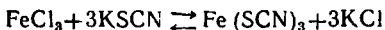
Для точного учета влияния давления на равновесие реакций, особенно при высоких давлениях и в широком интервале давлений, следует принимать во внимание изменение величины ΔV с P ; так, если по мере повышения давления абсолютное значение ΔV уменьшается, то будет уменьшаться и эффект действия давления.

Остается добавить немного: сочетание высоких температур с высоким давлением открывает новые горизонты. Подтверждением этому служит искусственное получение многочисленных веществ и синтез новых модификаций различных соединений, в частности BN и SiO_2 .

4. Влияние концентрации

В соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому избыток исходного вещества (исходных веществ) вызывает смещение равновесия вправо, увеличивая степень превращения других реагентов; добавление продукта (продуктов) реакции вызывает смещение равновесия влево, т. е. уменьшение степени полноты ее протекания. Так, избыток кислорода увеличивает степень превращения SO_2 в SO_3 при контактном получении трехоксида серы — возрастание концентрации молекул веществ ускоряет ту реакцию, которая их расходует, причем константа равновесия не изменится, так как она зависит для данной реакции только от температуры. Если направление смещения равновесия в процессе определяется тем, какой из реагентов взят в избытке, то степень смещения равновесия при данном количестве реагента определится величиной стехиометрических коэффициентов.

Рассмотрим протекающую в водном растворе реакцию



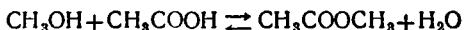
Прибавление к равновесной смеси FeCl_3 или KSCN вызовет смещение равновесия вправо, что легко обнаружить по усилению интенсивности окраски раствора (вследствие увеличения количества окрашенных молекул роданида железа). Наоборот, введение в раствор KCl сдвигает равновесие в сторону исходных веществ — окраска становится менее интенсивной. В соответствии с уравнением (II.16) константа равновесия этой реакции

$$K_c = \frac{c_{\text{Fe}(\text{SCN})_3} \cdot c_{\text{KCl}}^3}{c_{\text{FeCl}_3} \cdot c_{\text{KSCN}}^3}$$

Вид этого выражения показывает не только направление, но и степень смещения равновесия. Изменение концентрации KCl или KSCN вызовет более значительный сдвиг положения равновесия, чем изменение концентрации $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ или FeCl_3 ; стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции для KSCN и KCl втрое больше, чем для FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Во многих случаях смещение равновесия вправо можно осуществить и удалением продуктов процесса из реакционной зоны, связывая их в малодиссоциирующие, труднорастворимые или нелетучие вещества.

Так, введение в равновесную систему



водоотнимающих веществ (например, H_2SO_4) позволяет сместить эту реакцию вправо.

5. Влияние инертного газа

При введении в равновесную систему (при $P = \text{const}$) инертного газа концентрации (парциальные давления) реагентов уменьшаются. Если течение процесса связано с уменьшением объема, то равновесие сместится влево (например, в случае синтеза аммиака); наоборот, для реакций, которые сопровождаются возрастанием объема, разбавление инертным газом будет вызывать увеличение полноты реакции. Если же $\Delta V = 0$, то система будет нечувствительна к присутствию инертного газа. Эти выводы непосредственно следуют и из закона Дальтона.

Действительно, из уравнения (II.18) видно, что эффект разбавления (уменьшение N_i) подобен эффекту уменьшения общего давления $P_{\text{общ}}$ в системе.

6. Оптимальные условия осуществления процесса

Анализ влияния температуры, давления, соотношения между реагентами позволяет для каждого процесса выбрать наилучший режим.

Так, если реакция является эндотермической и протекает с уменьшением объема, то для получения максимального выхода продуктов реакции необходимо сочетание высоких температур и высоких давлений.

Говоря об оптимальном соотношении между реагентами, необходимо обратить внимание на следующее: если расход одного из них по тем или иным причинам лимитирован, то увеличение концентрации сореагентов позволит увеличить степень его использования; она будет тем большей, чем больше введено другого реагента. При этом надо иметь в виду не только затрундения, связанные с удалением из равновесной смеси избытка непрореагировавшего реагента, но и то обстоятельство, что для получения максимального выхода продуктов реакции нужна стехиометрическая смесь.

Так, если синтез окиси азота осуществлять не из стехиометрической смеси азота и кислорода ($N_2 : O_2 = 1 : 1$), а из воздуха, то выход NO снизится, причем величина уменьшения выхода будет одинаковой как для воздуха ($N_2 : O_2 = 4 : 1$), так и для смеси, обогащенной кислородом, если в последней $N_2 : O_2 = 1 : 4$.

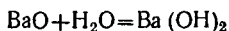
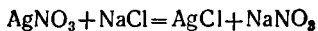
Окончательный выбор условий требует учета их влияния на скорость процесса (см. часть III). В связи с этим различают *теоретическую* и *практическую степени полноты реакции*. Первая отвечает установлению в системе равновесия (абсциссы минимумов на кривых рис. 21, 29 и 33), т. е. степени превращения, которую легко определить на основании выражения для константы равновесия данного процесса. Однако далеко не всегда реакция доходит до равновесия; мешает этому медленность многих процессов. Правда, с помощью катализаторов реакции можно ускорить, однако и в этих случаях их часто не доводят до равновесия. В связи с этим надо иметь в виду возможность противоположного влияния данного фактора на статику и кинетику процесса.

Противоположное влияние повышения температуры на равновесие эндотермического и экзотермического процессов, с одной стороны, и, как правило, благоприятное влияние повышения температуры на скорость процесса, с другой, приводят к выводу, что в первом случае оптимальным будет высокотемпературный режим. Во втором же случае надо взвесить эффективность противоположных влияний; однако часто введение активного катализатора позволяет без ущерба для скорости перейти на низкотемпературный режим: примером могут служить экзотермические каталитические процессы (X) и (XI).

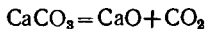
Обсуждая влияние повышения давления и введения инертного газа, следует помнить не только о разном направлении смещения равновесия под действием этих факторов, но и о том, что первый из них обычно ускоряет процесс, а второй, наоборот, замедляет.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
РЕАКЦИИ

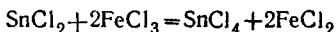
Все реакции можно разделить на две группы: в одних степень окисления атомов остается постоянной, в других она меняется. К первым относятся обменные реакции, некоторые процессы синтеза и распада веществ. В отличие от них протекание окислительно-восстановительных реакций связано со сдвигом или полным переходом электронов от одних атомов (ионов) к другим — от восстановителя к окислителю. Примером первых могут служить процессы



и



примером вторых — реакция



В первых трех процессах как в исходные вещества, так и в продукты входят одни и те же частицы*, в четвертом набор частиц меняется, так как течение процесса слева направо сопряжено с увеличением степени окисления олова и с уменьшением степени окисления железа: произошло окисление Sn^{2+} в Sn^{4+} и одновременно восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} .

Можно было бы привести примеры различных окислительно-восстановительных реакций и не только ионных, но и многих других. Все они сопровождаются изменением степени окисления — ее увеличение является процессом окисления, уменьшение — процессом восстановления. Простейшей окислительно-восстановительной системой является электролизер: катод служит восстановителем, анод — окислителем (электролиз — универсальный и наиболее мощный окислительно-восстановительный метод).

Окислительно-восстановительные реакции чрезвычайно важны. Это и процессы горения, и получение различных веществ (в частности, металлов и кислот), это и электрохимические процессы, дыхание, фотосинтез, работа нервной системы и т. д.

* Об обменных реакциях в растворе см. стр. 201 сл.

Об окислительно-восстановительных свойствах элементов и соединений можно судить, руководствуясь периодической системой элементов Д. И. Менделеева.

Типичными окислителями являются: а) простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью (элементы VIA и VIIA групп); из них наиболее активны фтор, а также кислород и хлор; б) ионы с дефицитом электронов: простые катионы с высшей или большой степенью окисления, например, Pb^{+4} , Fe^{+3} , Tl^{+3} , Ce^{+4} и сложные анионы, в которых более электроположительный элемент имеет высшую или значи-

тельную степень окисления, например, $(CrO_4)^{2-}$, $(Cr_2O_7)^{2-}$, $(NO_3)^{-}$, $(MnO_4)^{-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_3)^{-}$, $(ClO_4)^{-}$, $(BiO_3)^{-}$, $(PbO_2)^{2-}$, $(ClO)^{-}$, $(BrO_3)^{-}$.

Растворы кислот более сильные окислители, чем растворы их солей, причем окислительная активность первых тем значительнее, чем выше их концентрация. Так, $KNO_3(p)$ почти не проявляет окислительных свойств (необходим очень сильный восстановитель), разбавленный раствор HNO_3 является слабым окислителем, а концентрированная азотная кислота — один из наиболее энергичных окислителей. К окислителям относятся также пероксиды металлов. Рост степени окисления не всегда означает усиление окислительной способности. Так,

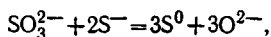
$HClO^{+1}$ более сильный окислитель, чем $HClO_4^{+7}$.

Типичные восстановители — это: а) элементы, атомы которых обладают наименьшей электроотрицательностью (элементы основных подгрупп I и II группы); б) анионы, как простые, например Cl^{-} , S^{2-} , так и сложные, в которых более электроотрицательный элемент не имеет предельной степени окисления, например $(SO_3)^{2-}$, $(NO_2)^{-}$; в) катионы, у которых степень окисления может возрасти, например Ge^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} ; г) некоторые вещества при высоких температурах, например C , CO , H_2 .

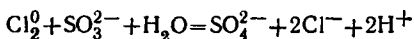
В качестве восстановителей применяют также нагретые магний, алюминий, цинк, железо и некоторые другие металлы. Восстановительная активность металла тем больше, чем меньше их потенциал ионизации.

Природные соединения являются наиболее устойчивыми (встречаются нитраты, но не HNO_3 , сульфаты, но не H_2SO_4 , и т. д.).

Вещества, содержащие элементы в максимальной и минимальной степенях окисления, могут быть соответственно только окислителями или только восстановителями; вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями (под влиянием более активного, чем они, восстановителя), так и восстановителями (под влиянием более энергичного, чем они, окислителя). К первым относятся высшие кислородные соединения, например, PbO_2 , H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; ко вторым — H_2S и NH_3 ; к последним — H_2SO_3 и HNO_2 . Действительно, например, в упрощенной записи имеем



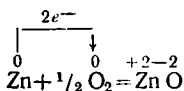
но



Слабый окислитель проявляет окислительную активность только под влиянием энергичного восстановителя; малоактивный восстановитель вступает в окислительно-восстановительные реакции лишь под действием сильного окислителя.

При записи окислительно-восстановительных реакций обычно показывают, сколько электронов отдано окислителем и сколько приобретено восстановителем. Условно принято окисление отождествлять с отдачей электронов, а восстановление — с приобретением электронов, т. е. не принимается во внимание строение частиц, природа химической связи в них и механизм протекающего процесса. Ради упрощения записи обычно указывают степени окисления лишь тех атомов, у которых она меняется. Условным является и приписывание окислительно-восстановительных свойств молекулам вещества. В действительности ими обладают, как правило, атомы (ионы). Так, принято говорить, что энергичным окислителем является перманганат (KMnO_4), хотя речь идет об ионе (MnO_4)⁻, точнее о Mn^{7+} .

Большей частью трактовка окислительно-восстановительного процесса как простой передачи электронов — лишь удобный прием, облегчающий написание уравнения реакции и подбор коэффициентов. Так, лишь формально можно считать, что в реакции



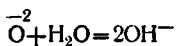
происходит потеря атомом цинка двух электронов и приобретение их атомом кислорода. Ведь многозарядных атомарных ионов, в частности ионов O^{2-} , вообще не может быть, тем более по соседству с катионом. В действительности связь между цинком и кислородом в молекуле ZnO является полярной: по экспериментальным данным в этой молекуле эффективный заряд на цинке равен $\sim +1,2$, т. е. почти вдвое меньше заряда $+2$. (На основе этих и других данных можно заключить, что эффективные заряды, как правило, значительно меньше степеней окисления.)

В молекулах CH_4 , CH_3OH , $HCON$, $HCOOH$ и CO_2 углерод четырехвалентен и отличия в типе его связи, разумеется, не столь велики, чтобы допустить, что набор степеней окисления в них (от -4 до $+4$) отражает истинное строение его атома.

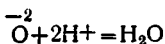
1. Составление уравнений реакций

Ради удобства и единообразия для записи окислительно-восстановительных процессов целесообразно применять определенный порядок: для исходных веществ сначала будем записывать восстановитель (окисляющееся вещество), затем окислитель (восстанавливаемое вещество), затем там, где это необходимо, среду; для продуктов реакции сначала будем писать продукт окисления восстановителя, затем продукт восстановления окислителя, затем и другие вещества.

В процессе составления уравнения выясняется, входит ли в реакцию вода или получается в результате ее протекания; будем записывать ее в конце. В связи с этим отметим, что вода часто расходуется на реакцию



или получается в результате реакции

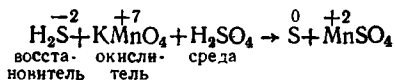


(так как частицы $\overset{-2}{O}$ не могут появляться в свободном виде). В подавляющем большинстве случаев можно считать, что в воде степень окисления элементов не меняется. Редкими исключениями являются лишь те процессы, в которых вода подвергается действию или очень сильного окислителя (например, фтора), или очень энергичного восстановителя (например, ионов H^-).

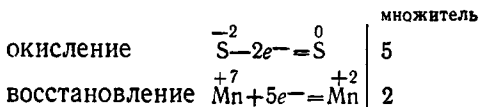
Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции надо знать химические формулы реагентов и продуктов реакции (они часто определяются на основании опыта). Сначала производят подбор коэффициентов для веществ, атомы которых меняют степень окисления; при этом исходят из того, что число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, полученных окислителем.

Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции рассмотрим на примере окисления сероводорода перманганатом калия в кислой среде.

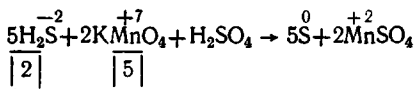
1. В результате проведения этого процесса малиновый раствор обесцвечивается (вследствие перехода марганца из состояния со степенью окисления +7 в состояние со степенью окисления +2) и появляется муть (выпадение серы). Следовательно, реагенты и их степени окисления отвечают записи



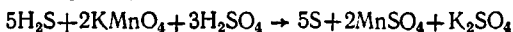
2. Степень окисления серы повышается на 2 единицы, а марганца уменьшается на 5 единиц. Следовательно, баланс «электронного обмена» таков:



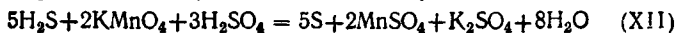
С помощью найденных множителей мы можем уравнивать числа электронов, отданных восстановителем и приобретенных окислителем, и найти основные коэффициенты в уравнении реакции:



3. Внесем коррективы, учитывая число атомов каждого элемента в обеих частях уравнения (пока без кислорода и водорода):



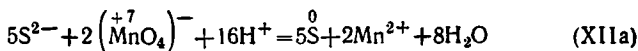
4. Допишем уравнение реакции, проверяя число атомов водорода в исходных веществах и в продуктах реакции и определяя попутно число молекул воды:



5. Наконец, проверяем правильность записи по кислороду (слева и справа по 20 атомов).

Последние две операции можно объединить, а при известном навыке записывать процесс сразу. Разумеется, независимо от имеющегося опыта рассмотренные операции целесообразно осуществлять без многократного переписывания уравнения реакции.

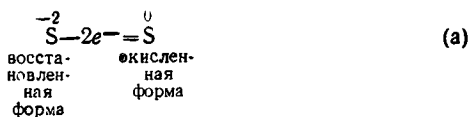
Разобранный процесс (XII) можно было бы представить и в иной (ионной) форме:



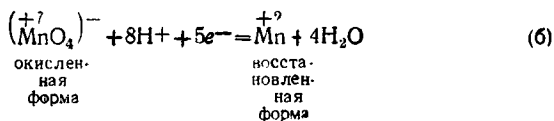
полагая, что ни источник кислой среды, ни природа катиона перманганата не отражаются на результатах.

Часто (особенно для процессов с участием ионов) применяется несколько иной вариант записи — составление «полуреакций» с последующим их суммированием. Рассмотрим этот прием на примере того же процесса. Ему отвечают:

а) окисление иона-восстановителя:



б) восстановление иона-окислителя:

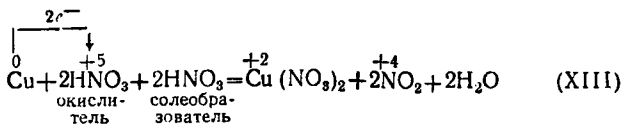


(ионы H^+ необходимы для связывания кислорода в молекулы H_2O , а электроны для баланса зарядов). Умножая равенство (а) на 5, а (б) на 2, после суммирования получаем уравнение (XIIa).

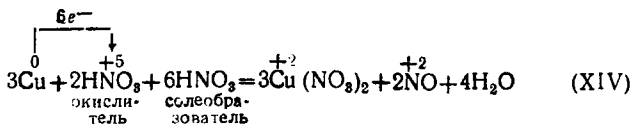
Это пример наиболее распространенного вида записи окислительно-восстановительных реакций (см. стр. 94).

Если средой, в которой протекает реакция, является окислитель или восстановитель, то ради наглядности суммарное количество этого вещества целесообразно разбить на две части.

Проиллюстрируем этот прием на примере растворения меди в концентрированной азотной кислоте

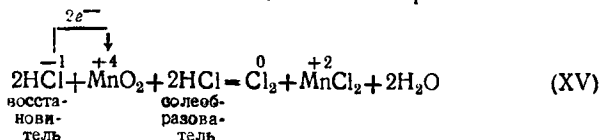


и в разбавленной азотной кислоте

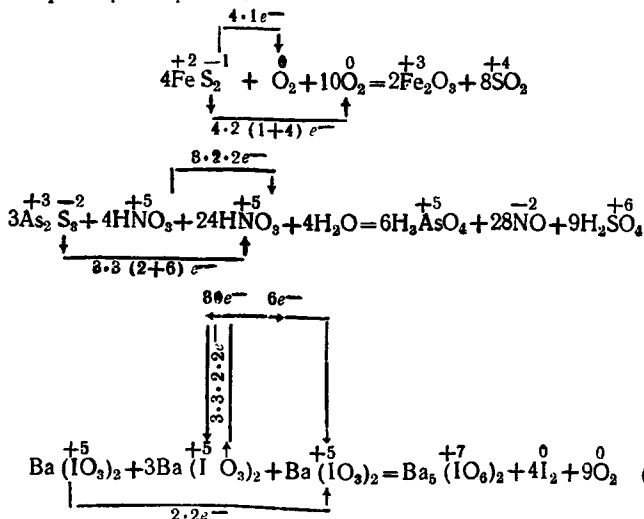


(Эти реакции, как и многие другие, рассмотренные в настоящей главе, воспроизводят лишь преобладающее направление процессов. Так, при растворении Cu в HNO₃ выделяется несколько различных оксидов азота.)

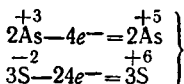
Примером процесса, в котором необходим дополнительный расход восстановителя, является реакция



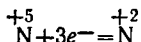
Этот прием записи целесообразно распространить и на процессы, в которых происходит изменение степени окисления различных атомов в одной и той же молекуле, например на реакции



Составление подобных и других сложных (по величинам коэффициентов) реакций не может вызвать особых затруднений. Так, суммируя вспомогательные уравнения

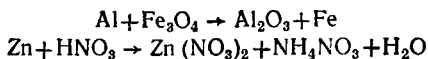


и

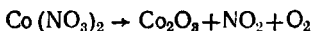


получаем «костяк» предпоследнего процесса.

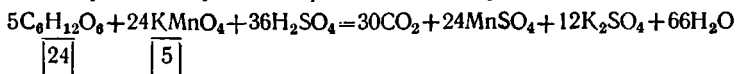
Читателям предлагается самим в приведенных ниже реакциях, подобных рассмотренным, расставить коэффициенты и показать направление перехода электронов:



и



В тех случаях, когда трудно решить вопрос о степени окисления атомов (например, в реакциях с участием органических соединений), основные коэффициенты можно находить по числу атомов кислорода, полагая, что каждому вошедшему в реакцию атому кислорода отвечает переход двух электронов. Так, в реакции



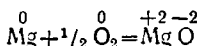
на окисление молекулы глюкозы надо затратить 12 атомов кислорода, что отвечает отдаче 24 электронов.

В обиход химиков, изучающих рассматриваемые процессы, наряду с химическим эквивалентом вошли так называемые *окислительный* и *восстановительный эквиваленты*. Это частное от деления молекулярного веса на число приобретаемых (теряемых) электронов. Так, в реакции (XII) для KMnO_4 первый равен $158,15/5$, а для сероводорода второй — половине его молекулярного веса.

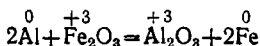
2. Типы окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярные реакции. Они протекают с изменением степени окисления атомов в разных молекулах. Эти процессы составляют наиболее обширную группу окислительно-восстановительных реакций. Вот несколько примеров.

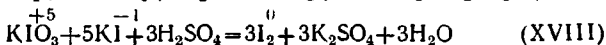
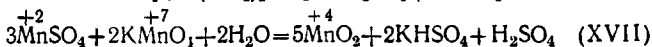
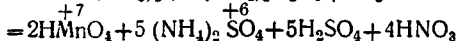
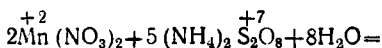
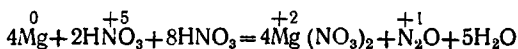
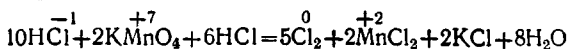
Синтез:



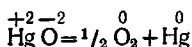
Вытеснение:



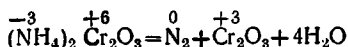
Другие процессы:



Внутримолекулярные реакции. В них происходит изменение степени окисления разных атомов в одной и той же молекуле. Обычно это реакции термического разложения веществ (AgNO_3 , ZrI_4 , KClO_3 и др.). Примерами служат процессы

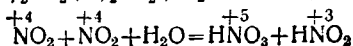
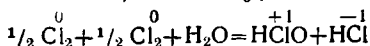
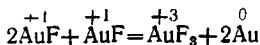


и

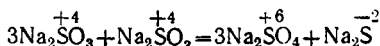
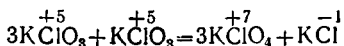
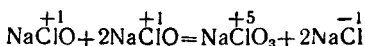
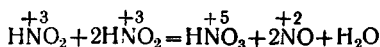


Реакции самоокисления — самовосстановления (реакции диспропорционирования, дисмутации). Их протекание сопровождается одновременным уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента. Поэтому эти реакции принципиально осуществимы лишь для тех веществ, в молекулах которых есть атомы со степенью окисления, промежуточной между минимально и максимально возможной. Легкость их течения при прочих равных условиях связана с близостью энергетических уровней электронов в состояниях атомов, отвечающих разным степеням окисления.

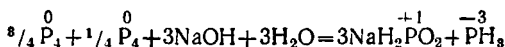
Примером реакции самоокисления — самовосстановления служат процессы



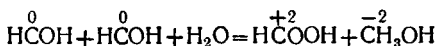
Сюда же относятся реакции диспропорционирования S, CO, H₂O, CuI, GeBr₂, SeCl₂, TiCl₃ и др.*. Укажем также на процессы



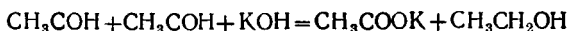
и



Мыслимы и реакции диспропорционирования, в которых при изменении степени окисления элемента его валентность остается постоянной. К ним относятся многие процессы с участием органических соединений, например реакции

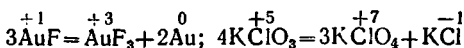


и



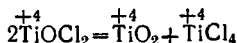
Если рассмотренные в этом разделе реакции протекали бы справа налево, то мы имели бы дело с процессами, описанными в начале параграфа. Реакциями диспропорционирования были бы процессы, противоположные (XVII) и (XVIII).

Реакции самоокисления — самовосстановления обычно записывают в более лаконичной форме:

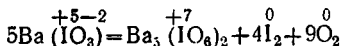


и т. д.

* Диспропорционирование вида



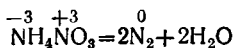
не является окислительно-восстановительным процессом. Ранее рассмотренная реакция (XVI)



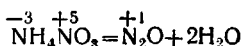
служит примером сочетания диспропорционирования с внутримолекулярным окислительно-восстановительным процессом.

При затруднениях в подборе коэффициентов для реакций диспропорционирования эти процессы следует рассматривать как бы протекающими в обратном направлении, т. е. начинать расстановку коэффициентов для веществ с различными степенями окисления элементов (тогда задача сводится к уже рассмотренной на стр. 91 сл.).

Внутримолекулярные реакции окисления — восстановления, в которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента, т. е. обратные ранее рассмотренным, являются процессами контр-диспропорционирования (конмутации). Вот два примера:



и



3. Влияние среды на характер реакций

Явится ли данное вещество окислителем или восстановителем, нередко зависит от среды. В зависимости от нее может меняться и характер протекания процесса между одними и теми же реагентами. Вот лишь один пример: как известно, перманганат является сильным окислителем. Но наибольшую окислительную активность

ионы $(\overset{+7}{\text{MnO}_4})^-$ проявляют в сильноокислой среде, восстанавливаясь до ионов Mn^{2+} , меньшую в нейтральной, а также в слабоокислой и слабощелочной средах, где они

восстанавливаются до $\overset{+4}{\text{MnO}_2}$, и минимальную — в сильнощелочной среде, восстанавливаясь в ней до иона

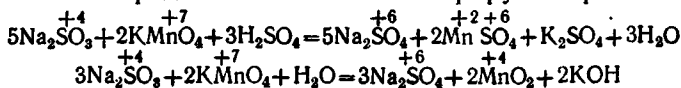
$(\overset{+6}{\text{MnO}_4})^{2-}$. Это объясняется тем, что ионы водорода вне-

дряются в анионы $(\overset{+7}{\text{MnO}_4})^-$, вызывая ослабление связи между марганцем и кислородом, тем самым облегчая действие восстановителя. В нейтральной среде деформация

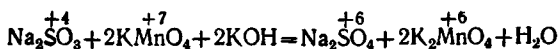
анионов $(\overset{+7}{\text{MnO}_4})^-$ значительно меньше, так как поляризующее действие молекул воды гораздо слабее влияния ионов H^+ . Гидроксид-ионы, наоборот, даже несколько упрочняют связь $\text{Mn} - \text{O}$.

Итак, в сильно кислой среде, где концентрация ионов H^+ велика, связываются все атомы O иона $\overset{-}{\text{MnO}_4}$, в

среде, близкой к нейтральной, где концентрация H^+ незначительна, связывается лишь половина этих атомов; наконец, в сильно щелочной среде, где концентрация H^+ исчезающе мала, эти ионы не могут связывать ни одного атома кислорода. Сказанное иллюстрируется реакциями



и

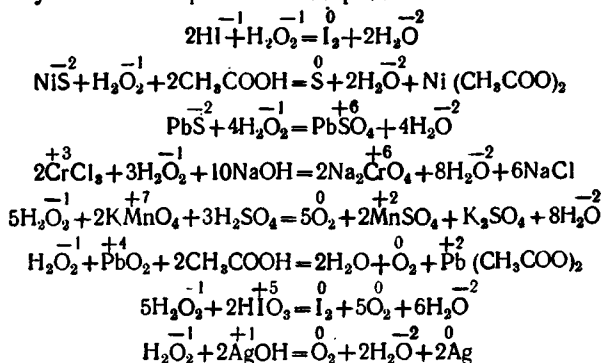


Отсюда становится понятной необходимость при реакциях в нейтральной среде прибегать к активным окислителям (например, содержащим непрочные ионы), а при реакциях в щелочной среде применять нагревание и энергичные восстановители.

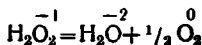
Для создания кислой среды обычно пользуются разбавленной серной кислотой, так как азотная кислота проявляет окислительные, а соляная кислота — восстановительные свойства. Для создания щелочной среды принято прибавлять $NaOH(p)$ или $KOH(p)$.

Существуют процессы, в которых роль среды выполняет окислитель [см., например, реакции (XIII) и (XIV)] или восстановитель [реакция (XV)].

Интересны примеры влияния среды на течение процесса с участием перекиси водорода:

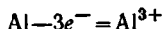


В этих процессах H_2O_2 выступает то как окислитель (первые четыре реакции), то как восстановитель. Кроме того, известна и реакция диспропорционирования чистой перекиси водорода

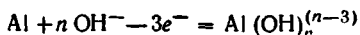


Таков «причудливый» характер этого соединения.

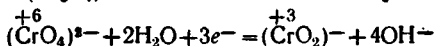
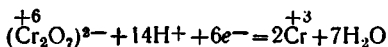
Влияние среды сказывается и в тех случаях, когда степень окисления в продуктах реакции меняться не может, но данное вещество образует амфотерное (стр. 189) соединение. Так, если в кислой среде происходит процесс



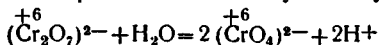
то в щелочной идет процесс



Приходится сталкиваться и с реакциями типа



Первая протекает в кислой среде, вторая — в щелочной (между бихромат-хромат-ионами существует равновесие



смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной — вправо).

Сопоставляя данные по окислительно-восстановительным реакциям, можно сделать некоторые обобщения.

В тех случаях, когда у иона-восстановителя происходит увеличение числа атомов О, оно достигается за счет ионов OH^- (либо воды — в нейтральной или кислой среде, либо гидроокиси — в щелочной среде). В первом случае появляются ионы H^+ , во втором эти ионы связываются в H_2O .

Связывание же атомов О иона-окислителя осуществляется ионами H^+ (либо воды — в нейтральной и щелочной среде, либо кислоты — в кислой среде). В первом случае образуются ионы OH^- , во втором — молекулы H_2O .

Если в результате реакции возрастает число атомов О, связанных с атомом-восстановителем (анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородной кислоты, анион с меньшим числом атомов О превращается в анион с большим числом атомов О, катион с небольшим зарядом превращается в анион и т. д.), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях процесс облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов О являются ионы OH^- .

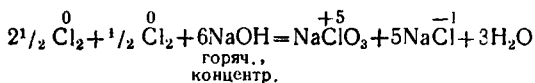
Наоборот, характерный для атома-окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных

атомов О (кислородсодержащий анион трансформируется в бескислородный катион, анион с большим количеством атомов О переходит в анион с меньшим количеством атомов О и т. д.), облегчается в кислой среде.

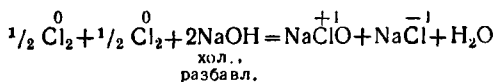
Кислая среда способствует процессам, в которых расход ионов H^+ на восстановление больше расходов ионов OH^- на окисление. В противоположных случаях целесообразно применение щелочной среды.

Если же расход H^+ - и OH^- -ионов одинаков, то реакцию можно проводить и в нейтральной среде.

На течение процессов может оказать влияние не только вещество среды, но и его концентрация. Иногда это влияние усложняется действием температуры. Так, реакция диспропорционирования хлора в щелочном растворе в зависимости от условий протекает по-разному:



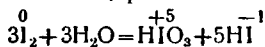
и



GeO является энергичным восстановителем в щелочной среде, так как основной процесс сопровождается образованием H_2O , т. е. убылью энергии Гиббса.

Наоборот, PbO_2 проявляет большую окислительную активность в кислой среде, так как кислород связывается ионами H^+ опять-таки в воду, а $(\Delta G_{298}^{\circ})_{H_2O(ж)} = -56,703$ ккал/моль.

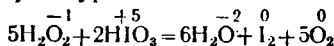
В ряде случаев за счет среды можно даже изменить направление процесса. Так, реакция



в щелочной среде идет слева направо, а в кислой — справа налево. Примером процесса, еще более чувствительного к среде, может служить взаимодействие H_2O_2 с I_2 и HIO_3 : в сильно кислой среде перекись водорода окисляет иод по уравнению



а в несколько менее кислой среде — восстанавливает иодноватную кислоту по уравнению



4. Направление реакций

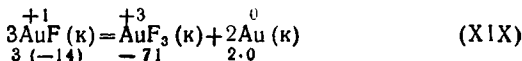
Было бы неверным ограничиваться умением записывать различные окислительно-восстановительные реакции, так как такая задача требует не столько знания химии, сколько умения составлять пропорции. И хотя с увеличением числа записанных реакций автоматически растет и «химический багаж», однако не менее важно умение определять направление данного процесса.

Если взаимодействует сильный окислитель с сильным восстановителем, то происходит односторонний процесс. Он практически протекает до конца, так как его продуктами обычно являются вещества со слабо выраженными окислительно-восстановительными свойствами. При малом отличии окислительно-восстановительной активности исходных веществ и продуктов реакции процесс является двусторонним.

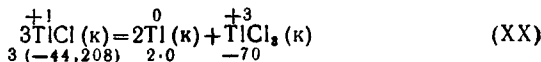
Для количественной оценки направленности процессов пользуются значениями ΔG (ΔG_{298}°) образования реагентов, а для весьма частного (хотя и практически важного) случая — разбавленных холодных не сжатых водных растворов — значениями нормальных электродных потенциалов E_{298}° .

Расчет будем производить по значениям ΔG_{298}° , которые записаны под формулами реагентов.

На примере процессов диспропорционирования рассмотрим две окислительно-восстановительные реакции:



и

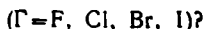
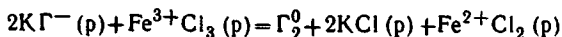


Из приведенных данных следует, что $(\Delta G_{298}^{\circ})_{\text{XIX}} = -29,0$ и $(\Delta G_{298}^{\circ})_{\text{XX}} = 62,624$ ккал, т. е. первая реакция будет протекать вправо, а вторая влево. Обобщая этот результат, приходим к выводу, что для золота типичным является трехвалентное состояние, а для таллия одновалентное.

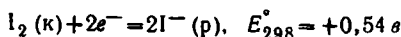
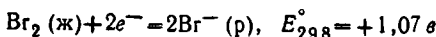
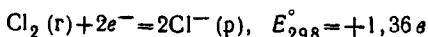
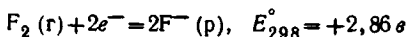
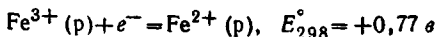
В заключение на двух примерах рассмотрим применение таблиц стандартных электродных потенциалов для определения направления реакций (в разбавленных водных растворах при 25°С и 1 атм). Использование этих

таблиц основано на возможности разделения окислительно-восстановительной реакции на две «полуреакции», каждая из которых включает окислительно-восстановительную пару вида, приведенного в табл. 8. Сочетая различные полуреакции, можно получить самые разнообразные продукты.

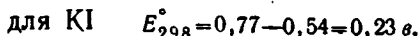
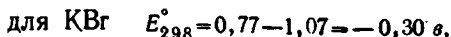
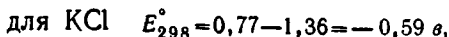
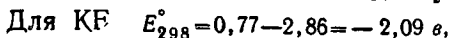
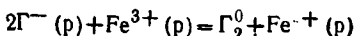
1. В какую сторону будут протекать процессы



Из табл. 8 выписываем значения E_{298}° для пяти электродных реакций:



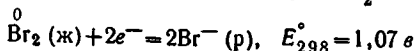
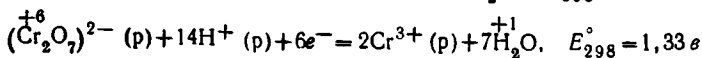
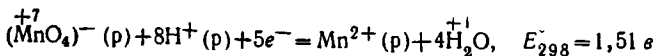
Представим заданную реакцию в ионной форме:



Полученные результаты означают, что только иодид калия будет восстанавливать FeCl_3 .

2. Можно ли окислить $\text{HBr}(\rho)$ с помощью растворов перманганата и бихромата?

Из табл. 8 имеем:



Следовательно, оба раствора будут окислять бромистоводородную кислоту. (В растворе же HCl окислителем был бы лишь перманганат-ион.)

3. СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Материал, содержащийся во второй части, позволяет устанавливать принципиальную осуществимость процесса, решать вопрос о предельной его полноте и об условиях равновесия. Теперь надо сделать следующий шаг — обратиться к изучению скорости процесса, к решению вопроса о том, как быстро можно достичь равновесия. Ведь важно знать не только какому соотношению реагентов отвечает состояние равновесия, но и насколько быстро оно достигается. В общем случае нельзя считать, что чем дальше реагенты находятся от состояния равновесия, т. е. чем отрицательнее ΔG , тем быстрее оно будет достигнуто: между скоростью достижения равновесия и его положением никакой зависимости нет. Так, хотя для реакции $\text{NO}(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{NO}_2(\text{г})$ $\Delta G_{298}^\circ = -8,37$, а для реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ $\Delta G_{298}^\circ = -54,638$ ккал, первая в отличие от второй протекает очень быстро при обычной температуре.

Если расчет свидетельствует о невозможности протекания реакции в данных условиях, т. е. если $\Delta G > 0$, то, разумеется, бессмысленно пытаться ее реализовать. Но и в том случае, когда согласно расчету процесс принципиально осуществим ($\Delta G < 0$), он может не идти из-за каких-либо препятствий на его пути. И таких случаев не мало. Так, например, хотя многие углеводороды неустойчивы в отношении разложения на углерод и водород (см. Приложение I) и их неустойчивость в каждом гомологическом ряду возрастает с увеличением молекулярного веса и с повышением температуры, однако только при высоких температурах скорость их распада становится ощутимой*. Для процессов горения $\Delta G_T < 0$. Это значит,

* Например, разложение составляющих углеводородов является причиной постепенного отложения кокса при крекинге нефти.

что все органические вещества должны окисляться кислородом воздуха. Однако и растения, и животные, и уголь, и нефть не подвергаются заметному окислению. Хотя $(E_{298}^{\circ})_{Mg} < (E_{298}^{\circ})_{Zn}$, магний не вытесняет цинк. Часто мыслимо полное превращение исходных веществ, а процесс вовсе не идет.

Что делать в подобных, весьма многочисленных, случаях? Как поступить, когда вопреки условно $\Delta G < 0$ попытки осуществления процесса оказываются безуспешными или недостаточно результативными? Ответ один — все усилия надо направить на решение проблемы скорости, на преодоление кинетических трудностей реализации процесса. Надо при этом иметь в виду, что взаимодействие органических соединений обычно протекает медленнее взаимодействия неорганических веществ и редко доходит до состояния равновесия*.

Таким образом нельзя, не предварив опыт расчетом, бороться с инертностью вещества с помощью катализатора, а кажущуюся вялость процесса (при весьма неблагоприятном положении равновесия) пытаться преодолеть введением более активного катализатора.

В истории химии и химической технологии известно немало примеров, когда пренебрежение необходимостью предварительного выяснения вопроса об осуществимости процесса и о равновесном соотношении приводило к непроизводительной затрате труда, времени и материальных средств. Однако отсутствие сведений о численных значениях свойств соответствующих веществ, с одной стороны, и насущная необходимость быстрого решения вопроса о реализации данного процесса, с другой стороны, приводят к тому, что опыты по его изучению, к сожалению, часто приходится ставить без предварительной оценки значения ΔG для него.

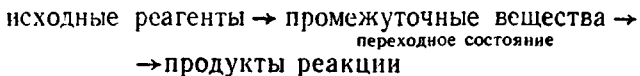
Если, исходя из «энергоспособности» (ΔH) и «работоспособности» (ΔG), любой процесс можно представить записью

исходные реагенты \rightarrow продукты реакции, (I)

т. е. рассчитать его (см. части I и II), то куда сложнее обстоит дело с точки зрения течения его во времени,

* Разумеется, медленность процесса или его отсутствие зачастую является фактором положительным. Как правило, мы заинтересованы в том, чтобы органические вещества не окислялись, металлы не ржавели, краски не выцветали.

когда приходится расшифровывать запись



Выявление и учет среднего звена, раскрывающего механизм процесса и не представляющего никакого интереса с точки зрения вычисления значений ΔH , ΔS и ΔG процесса, в общем случае является чрезвычайно сложной проблемой, так как в отличие от исходных реагентов и продуктов реакции промежуточные продукты выделить и изучить удается очень редко. В большинстве случаев механизм процесса и особенности промежуточного состояния являются плодом косвенных соображений, т. е. лишь более или менее правдоподобной гипотезой.

Нужно помнить также и о том, что любая реакция идет в энергетически наиболее выгодном направлении (конечно, простота ее написания не означает легкости ее протекания).

Г Л А В А I ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Исследование течения реакции во времени составляет содержание химической кинетики. Под кинетикой в широком смысле слова понимают учение о скоростях различных процессов — химических реакций, растворения, кристаллизации, парообразования и т. д. Мы будем рассматривать лишь химические процессы.

Химику приходится иметь дело с реакциями, протекающими со всевозможными скоростями — от исчезающе малых (охватывающих геологические периоды) до колоссальных (взрывные реакции). Процессы инициируются под влиянием повышения температуры, действия света (фотохимия), механического усилия (механохимия), излучения большой энергии (в частности, ионизирующего излучения, вызывающего радиолиз воды и другие процессы, рассматриваемые в радиохимии) и т. д.

Изучение кинетики реакций позволяет выявить их механизм и решить задачу интенсификации процесса, т. е. имеет и теоретическое, и практическое значение.

Реакция может протекать в объеме фазы (гомогенно) или на границе раздела фаз (гетерогенно). Гомогенными реакциями являются, например, процессы в растворах, гетерогенными — реакции на границе газ — твердое вещество.

Скорость реакции равна числу ее актов в единицу времени: для гомогенных реакций — в единице объема, для гетерогенных — на единице поверхности раздела фаз. Можно пользоваться и пропорциональными им величинами, характеризуя, например, скорость изменения во времени концентраций реагирующих веществ (концентрацию обычно выражают в моль/л, а время — в мин). Так как в общем случае концентрации реагирующих веществ непрерывно изменяются, то следует говорить о мгновенной скорости реакции v , т. е. о ее скорости в данный момент времени τ . В общем виде она выражает изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства, т. е.

$$v = \pm \frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{V}.$$

Для гомогенных реакций в большинстве случаев

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (III.1)$$

(рис. 34; $v = \text{tg} \alpha$). Здесь c — концентрация любого реагента (так как все они связаны стехиометрическими коэффициентами). Следует только учесть, что концентрация исходных веществ убывает ($dc < 0$), а продуктов реакции возрастает ($dc > 0$). Поэтому для первых эту производную надо брать с минусом ($dc < 0, d\tau > 0$), для вторых — с плюсом ($dc > 0, d\tau > 0$).

В подавляющем большинстве случаев запись процесса не отражает истинного пути реакции. Это относится даже к тем реакциям, которым отвечают сравнительно простые стехиометрические уравнения. Почти все они являются сложными многостадийными процессами, т. е. осуществляются в результате одновременного (или последовательного) протекания нескольких простых реакций; при этом продукты промежуточных стадий обычно быстро расходуются и поэтому присутствуют в небольших количествах. Стадиями реакций могут быть не только химические процессы, но и, например, переход вещества из объема фазы к ее границе, на которой протекает реакция, или перенос продуктов взаимодействия от этой поверхности в объем. Скорость подобных процессов определяется темпом диффузии.

Скорость реакции зависит от многих причин. На нее влияют: природа и концентрация реагентов, давление

(для реакций с участием газов), температура, катализатор, примеси и их концентрации, степень измельчения (в реакциях с участием твердых веществ), среда (для реакций в растворах), форма сосуда (в цепных реакциях*), интенсивность света (в фотохимических реакциях), потенциал электродов (в электрохимических реакциях), мощность дозы излучения (в радиационнохимических процессах). Таким образом, лишь некоторые из факторов, действующих на скорость реакции, одновременно оказывают влияние на химическое равновесие. В связи с этим надо отметить огромную трудность учета действия различных факторов на скорость реакции и, тем более, количественной их оценки.

Основными параметрами, которые приходится учитывать почти во всех процессах, являются концентрации (давления) реагентов, температура и действие катализатора. Поэтому главной нашей задачей будет рассмотрение их влияния на скорость процесса и решение вопроса, насколько быстро с их помощью можно достичь равновесия в реагирующей системе.

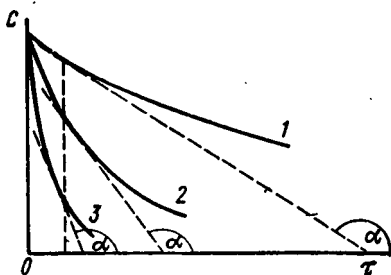


Рис. 34. Изменение во времени τ концентрации c разлагающегося вещества:

1 — медленная реакция; 2 — «нормальная» реакция; 3 — быстрая реакция

ГЛАВА II

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

1. Гомогенные и гетерогенные реакции

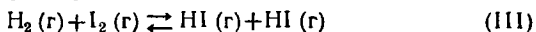
Как мы уже знаем, гомогенные процессы характеризуются взаимодействием веществ в одной фазе. В гетерогенных реакциях наряду с химическими превращениями имеются стадии переноса веществ. Их влияние на процесс в целом зависит от условий его протекания. Если наиболее медленной стадией является химическая реак-

* О них см. стр. 131 и сл.

ция, то говорят, что процесс протекает в кинетической области, если же, наоборот, звеном, тормозящим процесс в целом, служит перенос веществ, то говорят о диффузионной области. Что является лимитирующей стадией — взаимодействие или транспорт веществ — можно установить по температурной зависимости скорости реакции; в первом случае скорость гораздо чувствительнее к температуре, чем во втором.

2. Сложные реакции

Обратимые реакции. Рассмотрим какую-либо одностадийную обратимую реакцию, протекающую в газобразной фазе, например,



Пусть в закрытом сосуде приведены в соприкосновение водород и иод. Если это произошло при такой температуре, при которой их смесь будет реакционноспособна (например, при 450°C), то начнется взаимодействие. Его скорость будет пропорциональна концентрациям реагентов, т. е. выразится соотношением

$$\vec{v} = \vec{k} c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}, \quad (\text{III.2})$$

где \vec{k} — константа скорости прямой реакции. Это выражение называется *законом действующих масс* (Гульдберг, Вааге, 1864—1867 гг.). Как только образуются молекулы HI, начнется обратная реакция со скоростью

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} c_{\text{HI}}^2, \quad (\text{III.3})$$

здесь \overleftarrow{k} — константа скорости обратной реакции. Кинетические уравнения (III.2) и (III.3) реакции (III) основываются на том очевидном факте, что чем выше концентрация реагентов, тем больше вероятность их встречи, а поэтому и взаимодействия. В связи с уменьшением концентрации H_2 и I_2 и с увеличением концентрации HI скорость прямой реакции \vec{v} будет падать, а скорость обратной реакции \overleftarrow{v} возрастать. Спустя некоторое время скорости встречных процессов сравняются:

$$\vec{v} = \overleftarrow{v}. \quad (\text{III.4})$$

В системе наступает химическое равновесие. Начиная с этого момента число образовавшихся и распавшихся

молекул HI будет одинаковым: в системе наступит подвижное (динамическое) равновесие. Макроскопические изменения прекращаются, микроскопические сохраняются. В соответствии с (III.2) и (III.3)

$$\overrightarrow{k} c_{H_2} c_{I_2} = \overleftarrow{k} c_{HI}^2 \quad (III.5)$$

или

$$\frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} c_{I_2}} \quad (III.6)$$

В уравнения (III.5) и (III.6) в отличие от уравнений (III.2) и (III.3) подставляют не текущие, т. е. переменные (мгновенные), а равновесные концентрации.

Константа скорости данной реакции при фиксированной температуре постоянна; поэтому будет постоянным и отношение

$$K = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} \quad (III.7)$$

Оно называется константой химического равновесия. Таким образом, мы получили уравнение

$$K_c = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} c_{I_2}}, \quad (III.8)$$

являющееся примером соотношения (II.16). Введя вместо концентраций парциальные давления P_i компонентов, мы получили бы уравнение

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} P_{I_2}}, \quad (III.9)$$

являющееся примером соотношения (II.17).

Так как положение равновесия не зависит от состава исходной смеси (см. стр. 35 и 50), то к результату, представленному уравнением (III.6), привело бы и помещение в сосуд только молекул HI; разница заключалась бы

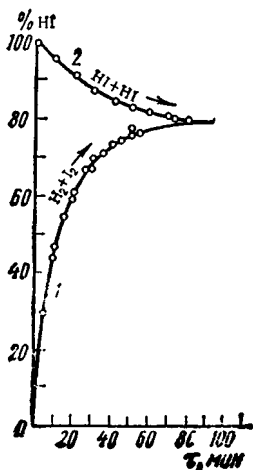
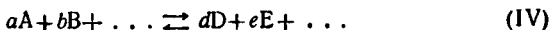


Рис. 35. Ход реакции образования (1) и распада (2) HI при $t = 448^\circ C$ (иллюстрация двустороннего приближения к равновесию)

лишь в том, что вначале $\vec{v}=0$. Можно было бы взять и произвольную смесь H_2 , I_2 и HI ; в этом случае лишь быстрее было бы достигнуто равновесие, но его положение оказалось бы прежним (см. рис. 35, а также рис. 21).

Представим теперь, что нас интересует химически обратимая реакция



Для нее, аналогично процессу (III),

$$\vec{v} = \vec{k} c_A^a c_B^b \dots$$

и

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} c_D^d c_E^e \dots,$$

откуда следует соотношение.

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \quad (III.10)$$

тождественное (II.16).

Хотя уравнение (III.8) можно трактовать как частный случай соотношения (III.10), однако, и это надо подчеркнуть, последнее в общем случае не может быть обосновано так, как это было сделано для уравнения (III.8), т. е. на основании выражений, аналогичных (III.2) и (III.3). Дело в том, что механизм реакции не задается ее стехиометрическим уравнением. Поэтому в подавляющем большинстве случаев (и во всех, когда коэффициенты a , b , ... велики) надо также учесть, что часто ее кинетические законы, т. е. связь между скоростью и концентрацией, сложны или неизвестны. Однако важно другое: соотношение (III.10) является справедливым в любом случае (если давление не очень велико); оно может быть выведено совершенно строго методами, изложение которых выходит за рамки данного курса.

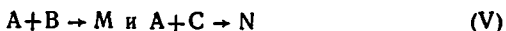
Другие процессы. Кроме обратимых (противоположных) реакций известны и иные сложные процессы, состоящие из двух или большего числа простых реакций, в той или иной форме связанных друг с другом. К ним относятся *параллельные реакции*, когда одновременно протекают два или несколько процессов, например,



последовательные (или *консекутивные* — от лат. последовательный) реакции, в частности вида



и *сопряженные реакции* типа



когда одна из них возбуждается другой. Для всех подобных процессов будет различной зависимость их скорости от концентрации реагентов.

3. Молекулярность и порядок реакции

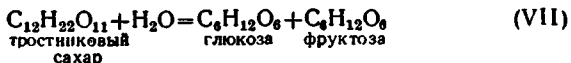
По числу молекул, принимающих участие в элементарном акте химического превращения, различают реакции одномолекулярные, двухмолекулярные и т. д. Вероятность одновременного соударения многих частиц очень мала; поэтому трехмолекулярные реакции редки, а четырехмолекулярные неизвестны.

Сумма показателей степеней в уравнениях вида (III.2), относящихся к изменяющимся концентрациям, называется общим (суммарным) *порядком реакции*; таким образом, он определяет характер зависимости скорости от концентрации.

В тех весьма многочисленных случаях, когда процесс многостадийен и поэтому «брутто»-запись (I) лишь фиксирует исходное и конечное состояние системы, совершенно не раскрывая механизма процесса, а также в тех случаях, когда по условиям эксперимента различие концентраций реагентов весьма велико, порядок реакции не совпадает с ее *молекулярностью*. Примерами несовпадения могут служить процессы



и



являющиеся реакциями первого порядка. Первый из них, вероятно, протекает в две стадии:



и



причем $v_{VIII} \ll v_{IX}$. В реакции (VII) избыток воды (в сочетании с ее относительно незначительным молеку-

лярным весом) позволяет пренебречь уменьшением ее концентрации, т. е. считать в уравнении

$$v_{IV} = kc_{C_{1,11,11,11}} c_{H_2O}$$

$c_{H_2O} = \text{const.}$

Существуют реакции нулевого порядка (например, разложение некоторых соединений на поверхности различных веществ, когда скорость распада веществ не зависит от их концентрации в объеме) и реакции дробного порядка (например, при многостадийных процессах, если самые медленные стадии имеют разный порядок, по скорости их соизмеримы). Разумеется, ни нулевой, ни дробной молекулярности быть не может, так как она относится к механизму реакции, а не к описываемому ее уравнению.

ГЛАВА III

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Скорость химических реакций в подавляющем большинстве случаев с нагреванием возрастает. Она очень чувствительна к изменению температуры. Так, если осуществить синтез H_2O при $20^\circ C$ даже на 15% практически невозможно (на это потребовалось бы 54 миллиарда лет), то при $500^\circ C$ для этого необходимо всего 50 мин, а при $700^\circ C$ реакция происходит молниеносно.

Опытные данные свидетельствуют о справедливости приближенного правила Вант-Гоффа (1884) — при повышении температуры на каждые 10° скорость гомогенной реакции увеличивается примерно в 2—4 раза.

Почему нагревание вызывает столь значительное ускорение процесса? Так как скорость реакции пропорциональна частоте столкновений между молекулами, то, на первый взгляд, это легко объяснить учащением соударений реагирующих частиц. Однако это предположение не подтверждается — скорость движения частиц при нагревании на 10° увеличивается всего лишь на 1—2%. Кроме того, если бы необходимым и достаточным условием протекания реакций являлось лишь соударение частиц, то нельзя было бы объяснить различие в скоростях процессов при одинаковых концентрациях реагентов; было бы непонятным и действие катализатора, и его специфичность, и многое другое. Да и если бы каждое столкновение оканчивалось актом взаимодействия, то все реакции протекали бы со скоростью взрыва: ведь

молекулы, содержащиеся в 1 см^3 газа, испытывают еже-секундно такое колоссальное число соударений, что ему отвечают скорости, превышающие экспериментальные в сотни миллиардов раз; так, при $P=1 \text{ атм}$ и $T=500^\circ \text{C}$ ежесекундное количество столкновений в 1 см^3 газа равно $\sim 10^{28}$. Последнее соображение не перечеркивает обоснования уравнения вида (III.2), так как число столкновений, приводящих к реакции, пропорционально общему их числу.

Основываясь на огромном разрыве между числом реагирующих молекул (их принято называть активными) и числом столкновений, а также на характере изменения скорости реакций с температурой, шведский ученый Аррениус (1889) предложил уравнение

$$\ln k = \frac{a}{T} + b, \quad (\text{III.11})$$

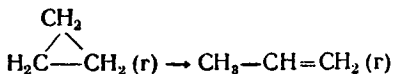
где a и b — постоянные для данного процесса. Уравнению Аррениуса часто придают другой вид. Введя обозначения

$$a = -\frac{E}{R} \quad \text{и} \quad b = \ln A,$$

где E — энергия активации* и R — универсальная газовая постоянная, после потенцирования (III.11) получаем

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (\text{III.12})$$

здесь e — основание натуральных логарифмов и A — предэкспоненциальный множитель или фактор частоты. Так, для реакции



уравнение (III.12) имеет вид

$$k = 2 \cdot 10^{15} e^{-\frac{65\,000}{RT}}.$$

Для объяснения природы активных молекул Д. А. Алексеев воспользовался законом распределения скоростей Максвелла. Этому закону отвечает кривая, выражающая распределение молекул по их скоростям

* Об этой величине см. стр. 115 сл.

при данной температуре. В качестве примера на рис. 36 приведены такие кривые для молекул N_2O_5 . Поясним этот чертеж. По оси абсцисс отложена скорость молекул,

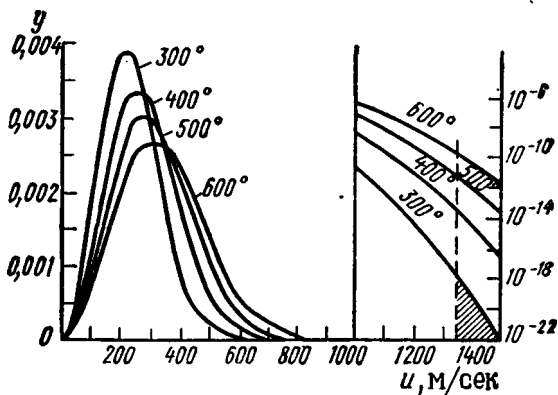


Рис. 36. Кривые распределения скоростей молекул N_2O_5 (τ) при различных температурах:

y — процент молекул, скорость которых лежит в пределах между u и $u+0,01$ м/сек

а по оси ординат — процент молекул, обладающих определенным интервалом скорости (в данном случае от u до $u+0,01$ м/сек). Каждая из этих изотерм, круто поднявшись и пройдя через максимум, медленно опускается, асимптотически приближаясь к оси абсцисс. При больших значениях u она практически сливается с ней. Поэтому для $u > 1000$ м/сек кривые на рис. 36 даны в огромном увеличении по оси ординат (правая часть чертежа). Максимумы на изотермах отвечают наименее вероятнейшей скорости при данной температуре.

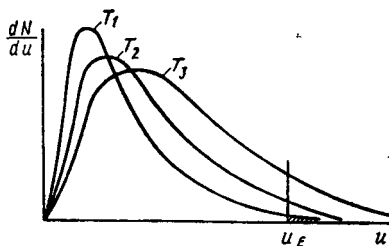


Рис. 37. Распределение молекул по их кинетической энергии при разных температурах (схема)

$$T_3 > T_2 > T_1$$

Площадь под каждой кривой пропорциональна общему числу молекул; заштрихованная часть площади пропорциональна числу молекул, скорость которых при $300^\circ K$ лежит в пределах от 1350 до 1500 м/сек.

Так как скорости молекул связаны с энергией их дви-

жения, то аналогичный вид будет иметь и энергетический «спектр». Схематически он показан на рис. 37. Площадь под кривой рис. 37 в отличие от рис. 36 не пропорциональна, а равна общему числу частиц; действительно,

$$\int_0^{\infty} \frac{dN}{du} du = N.$$

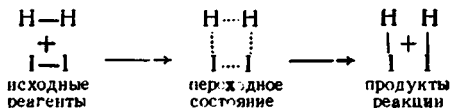
Реакционноспособными являются лишь те частицы, энергия которых отвечает некоторому минимуму; ему соответствует порог скорости u_E . Отвечающая величине u_E энергия (по сравнению со средней энергией молекул) и есть энергия активации. Число реакционноспособных молекул равно

$$\int_{u_E}^{\infty} \frac{dN}{du} du = N_E$$

и графически выразится заштрихованной на рис. 37 площадью. Отношение последней ко всей площади под кривой равно доле активных молекул. Следовательно, величина N_E/N характеризует реакционную способность реагирующей совокупности частиц.

1. Энергия активации

Вновь обратимся к реакции (III). Придав ее записи вид (II), получим



Промежуточной (переходной) является конфигурация атомов в комплексных частицах H_2I_2 , отличающихся и от молекул H_2 и I_2 , и от молекул HI . В ней «полуразорвавшиеся» старые связи и «полуобразовавшиеся» новые связи. Это как бы «недораспавшиеся» исходные молекулы и вместе с тем «недообразовавшиеся» молекулы продуктов реакции. Подобного рода «полупродукты» получили название *активированного (активного) комплекса*. Его формирование требует затраты энергии.

Разность энергии активированного комплекса и энергии исходных молекул и есть энергия активации. Ее природа была объяснена Лондоном (1928) на основе метода валентных связей. Энергетический барьер создается в результате взаимного отталкивания химически не соединенных атомов. Это отталкивание обусловлено тождественностью электронов (обменный эффект). Следует подчеркнуть, что переходное состояние, обладая максимальной энергией (см. ниже), является неустойчивым; поэтому оно не может быть отождествлено с химическим соединением в обычном смысле слова (к нему неприменимы такие понятия, как валентные углы, межатомные расстояния и т. д.).

Так как исходные молекулы еще не распались, а уже начали формироваться связи, характерные для молекул продуктов реакции, то естественно, что энергия активации меньше энергии разрыва связей в молекулах исходных веществ. Иными словами, образование переходного состояния — процесс энергетически более выгодный, чем полный распад вступающих в реакцию молекул (для большинства процессов энергия активации несколько меньше энергии диссоциации наименее прочной связи в молекулах исходных веществ). Вот почему образование активированного комплекса характерно для подавляющего большинства процессов*.

Процесс, противоположный рассмотренному, т. е. диссоциация HI, тоже требует избыточной энергии, но она будет иной по величине. Таким образом, энергия активации — это тот энергетический барьер, который отделяет активированный комплекс от вступающих в реакцию веществ.

Очевидно, разность энергий активации прямой (\vec{E}) и обратной (\overleftarrow{E}) реакций равна ее тепловому эффекту:

$$\Delta H = \vec{E} - \overleftarrow{E}. \quad (111.13)$$

Если $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс), то $\vec{E} - \overleftarrow{E} > 0$, т. е. $\vec{E} > \overleftarrow{E}$; для случая, когда $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс), $\vec{E} - \overleftarrow{E} < 0$, т. е. $\vec{E} < \overleftarrow{E}$.

На рис. 38 изображен энергетический рельеф пути

* Исключение составляют фотохимические реакции, где поглощение кванта света вызывает диссоциацию молекул.

реакции (III): по оси ординат отложена потенциальная энергия системы, по оси абсцисс — величина, отражающая ход процесса (в первом приближении ее можно связать с межатомным расстоянием). Если бы для осуществления рассматриваемого взаимодействия была необ-

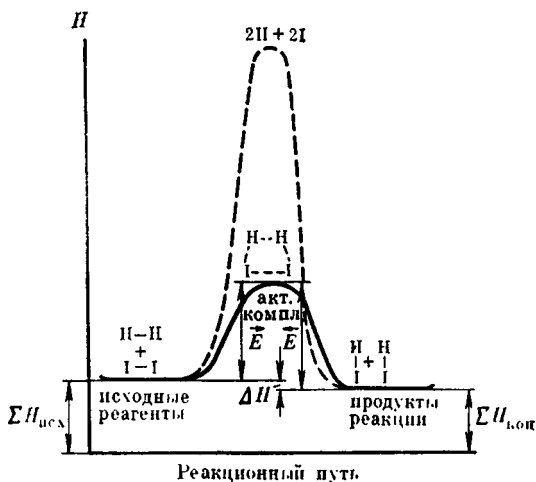


Рис. 38. Реакционный путь процесса
 $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$

\vec{E} — энергия активации взаимодействия молекул водорода и иода (41 ккал/моль); \overleftarrow{E} — энергия активации взаимодействия молекул иодистого водорода (44 ккал/моль); ΔH — тепловой эффект реакции (41—44=—3 ккал/моль HI)

ходима диссоциация молекул (а не ослабление связей), то

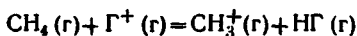
$$\vec{E} = E_{\text{H-H}} + E_{\text{I-I}} = 104,2 + 36,2 = 140,4 \text{ ккал}$$

и

$$\overleftarrow{E} = 2E_{\text{H-I}} = 2 \cdot 71,7 = 143,4 \text{ ккал}$$

(этим данным отвечает пунктирная кривая). В действительности $\vec{E} = 41$, а $\overleftarrow{E} = 44$ ккал (жирная кривая). Важно отметить, что разность тех и других величин одинакова (140,4—143,4=41—44). Тот же результат получился бы и при любой иной комбинации энергии активации. И это вполне естественно, так как тепловой эффект ΔH не зависит от пути (механизма) процесса.

На рис. 39 показан еще один пример. Уменьшение реакционной способности в ряду $F^+ - Cl^+ - Br^+$ приводит к увеличению энергии активации \bar{E} в процессе



с возрастанием порядкового номера галогена, а уменьшение прочности связи в ряду $H - F$, $H - Cl$, $H - Br$ — к переходу от экзотермических процессов (а) и (б) к эндотермическому процессу (в).

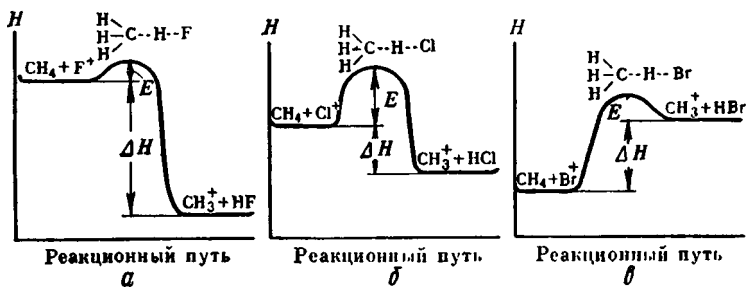
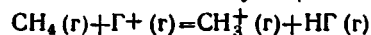


Рис. 39. Реакционный путь процессов



где $\Gamma = F$ (а); Cl (б); Br (в) (схема)

Естественно, что превращение активированного комплекса в продукты реакции во всех случаях является процессом экзотермическим.

Значение энергии активации легко определить на основании уравнения (III.11) по наклону прямой $\ln k - T^{-1} (E = -aR)$. Для подавляющего большинства процессов она лежит в пределах от 15 до 60 ккал/моль. Лишь для реакций с участием атомов и радикалов (в соответствии с большей их реакционной способностью) она меньше 15 ккал/моль, составляя в ряде случаев несколько килокалорий, а для взаимодействия ионов близка к нулю.

Энергии активации некоторых реакций приведены в табл. 9.

Выяснив характер связи E с k и установив ее масштаб, мы в согласии с уравнением (III.12) вновь должны отметить сильное влияние температуры на скорость процесса (изменение температуры в арифметической прогрессии вызывает изменение константы скорости в гео-

Энергия активации E (ккал) некоторых реакций

| Реакция | E | Реакция | E |
|--|------|--|------|
| $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$ | 10,0 | $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ | 44,0 |
| $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ | 80,0 | $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ | 78,0 |
| $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ | 45,5 | $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ | 26,5 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{HBr}$ | 53,9 | $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ | 58,5 |
| $2\text{Cl}_2\text{O} = 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ | 21,0 | $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ | 60,0 |

метрической прогрессии). Важно при этом подчеркнуть, что хотя скорость реакции сильно меняется с температурой, однако с увеличением \bar{v} растет и \bar{v} ; поэтому константа равновесия K в отличие от констант скоростей \bar{k} и \bar{k} [см. уравнение (III.7)] меняется сравнительно мало. Колебание величины E для различных реакций в не очень больших пределах означает и сравнительно небольшое варьирование температурного коэффициента скоростей различных реакций, что отвечает правилу Вант-Гоффа. Из уравнения (III.12) следует также, что чем больше энергия активации, тем значительнее влияние температуры на скорость реакции.

Масштабы величины E приводят, кроме того, к другому важному выводу. Рассматривая предэкспоненту A (в III.12), как экстраполяционное значение константы скорости k_{\max} при $E=0$, т. е. полагая, что она отвечает предельному случаю (реакционноспособны все частицы), можно уравнению (III.12) придать следующий вид:

$$k = k_{\max} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III.14})$$

В (III.14) величина $e^{-\frac{E}{RT}}$ равна отношению фактической скорости к предельно большой (или, что одно и то же, равна доле молекул, обладающих необходимой для реакции энергией). Приняв для ориентировки $E=50\,000$ кал/моль и $T=500$ К ($R \cong 2$ кал/моль·град), найдем, что доля результативных соударений равна

$$e^{-\frac{50\,000}{2 \cdot 500}} = e^{-50} \cong 2 \cdot 10^{-22}.$$

Это означает, что лишь одно соударение из $2 \cdot 10^{-22}$ завершится взаимодействием. Мизерность доли реакционноспособных молекул видна и из рис. 36; для процесса разложения N_2O_5 $E=25$ ккал/моль, чему при 300 К отвечает $u=1350$ м/сек; следовательно, доля активных молекул — ничтожно малая величина. Из (III.14) можно сделать и ряд других выводов: так, если возможны параллельные реакции, то даже небольшое различие в E для них вызовет предпочтение одной из них, причем это различие будет тем больше, чем ниже температура.

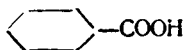
Итак, из уравнения (III.12) следует: а) резкое возрастание скорости реакции с температурой; б) близость температурных коэффициентов скоростей различных процессов; в) ничтожная доля эффективных соударений и, как следствие, сравнительно небольшие значения констант скоростей. Однако последнее требует уточнения.

2. Предэкспоненциальный фактор

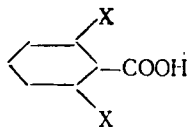
Величина A в уравнении (III.12) должна отвечать общему числу соударений молекул Z . Но обычно расчет Z дает иные результаты. Это расхождение оказывается тем более значительным, чем сложнее реагирующие молекулы. Спешим оговориться — указанное несоответствие практически не отражается на температурной зависимости скорости реакции и поэтому на величине энергии активации. Удовлетворительно передавая зависимость k от T , уравнение (III.12) приводит к преувеличенным абсолютным значениям k , во много раз (в отдельных случаях до стомиллионнократ) превышающим опытные величины. Это объясняется тем, что для взаимодействия необходим не только избыток энергии, но и определенная взаимная ориентация молекул: течению процессов способствует столкновение молекул в положениях, когда в соприкосновение приходят их реакционноспособные связи или неподеленные пары электронов.

Пространственные (стерические) препятствия, обусловленные неравноценностью отдельных частей молекул, могут резко снизить скорость реакции. Вот несколько примеров.

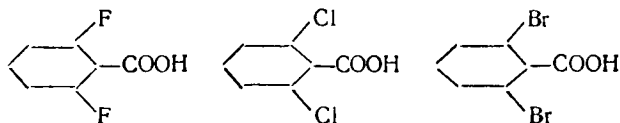
Если бензойная кислота



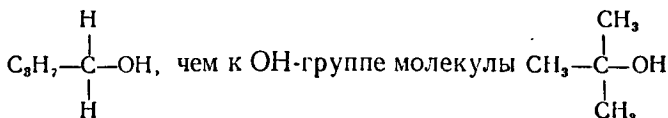
легко взаимодействует со спиртом, то соединения типа



(где $X = \text{Br}, \text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_5$ и т. д.) не реагируют с ним, так как близко расположенные заместители X экранируют реакционный центр. Способность взаимодействовать со спиртом в ряду



уменьшается, так как растет размер заместителя. Скорость этерификации третичного бутилового спирта меньше скорости этерификации первичного бутилового спирта — молекуле кислоты легче приблизиться к OH -группе молекулы



Если взаимодействие молекул $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ с частицей A сводится к передаче ей атома Cl , то столкновение A с метильным концом молекулы $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ не будет способствовать течению процесса. Число подобных примеров легко умножить.

Иногда приходится считаться и с тем, что для взаимодействия активных молекул необходимо определенное перераспределение энергии по связям и что оно не всегда успевает произойти за время соударения.

Для количественного учета подобных затруднений вводится так называемый *стерический (вероятностный) фактор P* :

$$A = PZ, \quad (\text{III.15})$$

где Z — общее число соударений между реагирующими молекулами в единице объема за единицу времени; $P = 1 \div 10^{-9}$. Для реакций с простыми молекулами $P \cong 1$. Известны некоторые реакции, для которых $P > 1$ (если реакции предшествует образование экзотермического комплекса или влияют силы притяжения между реаги-

рующими частицами и т. д.). Упомянутый на стр. 120 вывод справедлив при условии одинаковых значений P для параллельных реакций. В противном случае не исключена возможность того, что реакция, которая была при низкой температуре более медленной, при высокой температуре станет более быстрой.

Вероятность надлежащей ориентации молекул при соударении выражается *энтропией активации* ΔS_a , которая определяет долю столкновений молекул, ориентированных должным образом. Она пропорциональна отношению числа способов ориентации, благоприятствующих реакции, к общему числу возможных способов ориентации, и в соответствии с уравнением (II.1) отрицательна. Поэтому-то P по абсолютной величине меньше единицы и может оказаться ничтожно малым при жестком требовании ориентации, когда $\Delta S_a \ll 0$. Так в уравнении (III.12) появляется сомножитель

$$e^{-\frac{\Delta S_a}{R}}$$

выражающий вероятность благоприятной ориентации молекул в момент их соударения. В результате окончательно получаем уравнение

$$k = Z' e^{-\frac{E}{RT}} e^{-\frac{\Delta S_a}{R}}, \quad (\text{III.16})$$

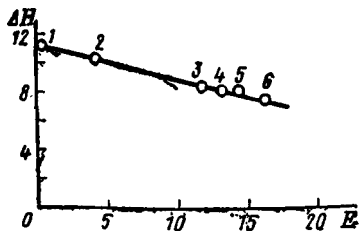
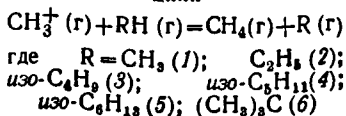


Рис. 40. Взаимосвязь между энергией активации E (ккал/моль) и тепловым эффектом ΔH (ккал/моль) в реакциях



сочетающее влияние энергетического (энтальпийного) и геометрического (энтропийного) фактора (в нем Z' пропорционально Z) и подобное уравнению (II.21).

Из уравнения (III.16) видно, что возможны процессы, для которых E незначительно, но k мала, потому что велико абсолютное значение ΔS_a . Мыслим и противоположный случай: E очень велико (до 100 ккал), но реакция протекает сравнительно быстро, так как ΔS_a очень

мала. Первый случай типичен для сложных молекул, второй — для простых. Таким образом, лишь игнорирование (в общем случае необоснованное) энтропийного фактора может привести к выводу, что трудность осуществления процесса однозначно определяется величиной энергии активации.

В заключение укажем следующее. Хотя между тепловым эффектом и энергией активации в общем случае связи нет (первая величина определяется исходным и конечным состояниями реагирующей системы, а вторая — путем превращения), однако для сходных процессов наблюдается параллелизм в изменении ΔH и E (рис. 40).

ГЛАВА IV ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

1. Общие сведения

Катализатор* — это вещество, которое или резко меняет скорость реакции, или вызывает ее, если она не идет, но принципиально осуществима, т. е. $\Delta G < 0$. Так, смесь алюминия и иода при комнатной температуре не обнаруживает заметных признаков взаимодействия, но достаточно капли воды, чтобы вызвать бурную реакцию [$(\Delta G_{298}^\circ)_{Al, I_2} = -72,671$ ккал/моль]. Реже приходится иметь дело с явлением *автокатализа*, когда катализатором служит один из продуктов реакции. Огромное практическое значение катализаторов обусловлено возможностью быстро, без затраты энергии получать в больших количествах самые разнообразные вещества.

Хотя каталитические процессы были известны очень давно (приготовление спиртов, эфиров, уксуса, вина и т. д.), однако лишь в XIX в. было обращено внимание на их характерные особенности.

В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, будучи равномерно распределен в реакционном объеме, или образует самостоятельную фазу, говорят о *гомогенном* или *гетерогенном катализе*. В последнем случае уско-

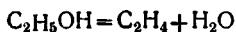
* Катализ — от греч. возбуждение, прекращение, разложение, разрушение. Впервые этот термин ввел немецкий химик Берцелиус (1836).

рение процесса обычно связано с каталитическим действием поверхности твердого тела (катализатора). В гетерогенном катализе применяются переходные металлы, их оксиды, сульфиды и другие соединения. Гомогенными катализаторами обычно служат растворы кислот, оснований, солей и прежде всего солей *d*-элементов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др.).

Между количествами реагентов и катализатора существует огромная диспропорция (хотя действие последнего примерно пропорционально его количеству). Так, одна весовая часть катализатора вызывает превращение миллиона весовых частей аммиака при его окислении в азотную кислоту. Эта диспропорция особенно велика для таких активных катализаторов, как ферменты, являющиеся ускорителями биологических процессов: одна молекула фермента каталазы за 1 сек способна разложить 100 000 молекул H_2O_2 .

В ходе каталитической реакции катализатор остается химически неизменным, а его количество постоянным (если не учитывать механического уноса и возможности протекания побочных процессов, в которых катализатор участвует как реагент).

Катализаторы отличаются избирательностью (селективностью) действия. Так, на окиси алюминия при $350\text{--}360^\circ\text{C}$ происходит дегидратация этанола



а в присутствии меди при $200\text{--}250^\circ\text{C}$ — его дегидрирование



В отсутствие катализатора обе реакции протекают параллельно. Специфичность действия особенно велика у биокатализаторов. Избирательность зависит не только от природы катализатора, но и от условий его применения. В присутствии катализатора удается реализовать такие принципиально возможные процессы, которые в отсутствие катализатора не протекают (к ним относятся, в частности, многие реакции биосинтеза сложных молекул).

Катализатор не влияет на истинное равновесие, т. е. не меняет константу равновесия и равновесные концентрации. Он в равной степени ускоряет и прямую, и обратную реакции. Если повышение температуры не только убыстряет процесс, но и смещает равновесие, то ката-

лизатор лишь изменяет время его достижения; оно тем меньше, чем активнее катализатор. Вводя катализатор в реакционную зону экзотермических процессов, можно осуществить снижение температуры, не проигрывая в скорости процесса — обстоятельство, имеющее перво-степенное значение, так как многие промышленно важные реакции протекают с выделением теплоты.

Присутствие в зоне реакции посторонних веществ оказывает различное влияние на катализатор: одни нейтральны, другие усиливают действие катализатора, третьи его ослабляют или прекращают. Ускорители каталитических процессов называются *проторами* или *активаторами*. Так, небольшая добавка щелочных сульфатов в сотни раз повышает активность V_2O_5 — катализатора окисления SO_2 в SO_3 . Например, кислород и его соединения являются *каталитическими ядами*, вызывающими обратимое отравление железного катализатора; в процессе синтеза NH_3 снимает отравление этого катализатора тщательно очищенная свежая азотоводородная смесь. Присутствие серы и ее соединений в этом же процессе вызывает необратимое отравление катализатора: восстановить его активность действием свежей смеси не удастся.

Велико значение методики приготовления и обработки катализатора. Чем более рыхлой, неустойчивой и значительной является его поверхность, тем больше его активность. Низкотемпературный режим приготовления катализатора не позволяет его частицам перегруппировываться в более устойчивые формы.

Таковы основные черты каталитических процессов.

2. Элементы теории катализа

Действие катализатора связано с тем, что он вступает в промежуточное взаимодействие с реагирующими веществами, направляя процесс на новый реакционный путь. Сложные каталитические процессы протекают по нескольким направлениям с образованием различных продуктов, но в любом случае должно соблюдаться условие $\Delta G < 0$ (конечно, не обязательно ускоряется именно тот процесс, для которого величина ΔG наиболее отрицательна). О промежуточных соединениях обычно судят по косвенным признакам; лишь в редких случаях удается зафиксировать их существование (например, путем спектрального анализа).

Если исключить сравнительно немногочисленные случаи ускорения за счет возникновения цепной реакции, когда появляются богатые энергией частицы (см. стр. 131), то действие положительного катализатора в основном

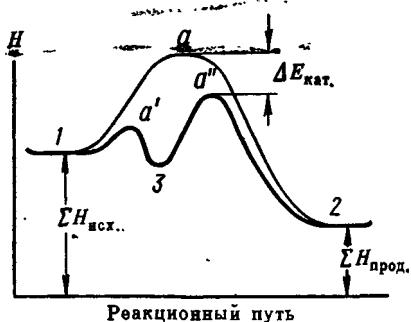


Рис. 41. Реакционный путь процесса при гомогенном катализе (кривая 1-а'-3-а''-2) (схема):

$\Delta E_{\text{кат}}$ — уменьшение энергии активации под влиянием катализатора; 1 — исходные вещества; 2 — конечные продукты; 3 — промежуточное соединение (кривая 1-а-2 — бескаталитический путь процесса)

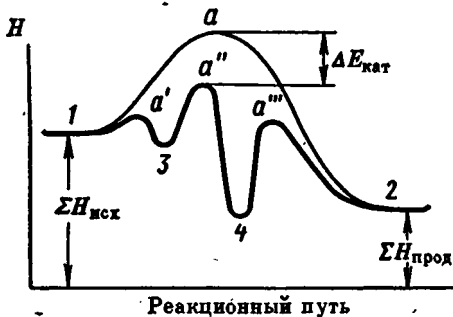


Рис. 42. Реакционный путь процесса при гетерогенном катализе (кривая 1-а'-3-а''-4-а'''-2) (схема):

$\Delta E_{\text{кат}}$ — уменьшение энергии активации под влиянием катализатора; 1 — исходные вещества; 2 — конечные продукты; 3 — адсорбированные исходные вещества; а'' — адсорбированный активированный комплекс; 4 — адсорбированные продукты реакции (кривая 1-а-2 — бескаталитический путь процесса)

объясняется тем, что он, меняя механизм процесса, снижает энергию активации. (Из изложенного ясно, что \bar{E} и \vec{E} понижаются на одну и ту же величину, т. е. встречные реакции ускоряются одинаково.)

На рис. 41 и 42 схематически представлено изменение энергии реакционной системы вдоль бескаталитического (тонкие кривые) и каталитического (жирные кривые) путей реакции — снижение энергии активации в присутствии катализаторов $\Delta E_{\text{кат}}$ (подробнее см. стр. 127) — будет тем значительнее, чем активнее катализатор. Так, энергия активации реакции $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ снижается в присутствии Au с 44 до 25, а в присутствии Pt — до 14 ккал. Действие катализаторов можно проиллюстрировать и рис.

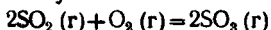
37; смещение вертикали u_E влево приводит к возрастанию доли реакционноспособных частиц.

Для оценки порядка величины ускоряющего действия

катализатора обратимся к уравнению (III.12). Так как величина E стоит в показателе степени, то даже сравнительно небольшое ее уменьшение под действием катализатора должно привести к значительному увеличению константы скорости. Действительно, снижение E с 50 до 30 ккал/моль вызовет (при $T=500$ К) ускорение реакции в

$$e^{\frac{\Delta E_{\text{кат}}}{RT}} = e^{\frac{20\,000}{2 \cdot 500}} = e^{20} \approx 4,85 \cdot 10^6 \text{ раз.}$$

А ведь на практике приходится иметь дело с процессами, в которых E уменьшается в 2—3 и в большее число раз. Так, Pt вызывает уменьшение E в реакции



с 60 до 15 ккал/моль. Энергия активации гомогенных каталитических процессов обычно больше энергии активации гетерогенных каталитических процессов. Если в последних, где достигается ускорение в $10^6 \div 10^{16}$ раз, E составляет примерно $15 \div 30$ ккал/моль, то в ферментативных процессах всего $8 \div 12$ ккал/моль.

Так обстоит дело с формально-энергетической стороной каталитических процессов*.

Каков же механизм действия катализаторов?

Для гомогенных реакций считают, что катализатор образует в той же фазе промежуточные реакционноспособные продукты: медленно протекающий процесс, например реакция



в присутствии катализатора К происходит в две стадии:

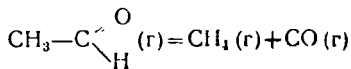


и



т. е. образуются частицы промежуточного соединения АК (затем активный комплекс АВК) и конечные продукты с регенерацией катализатора. Примером может служить реакция

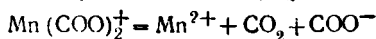
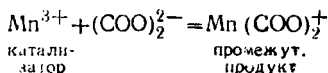
* Расчеты, подобные приведенному, не всегда дают удовлетворительное согласие с опытом. Это объясняется тем, что катализатор может не только уменьшить E , но и увеличить энтропию активации (см. ниже). Тогда в соответствии с уравнением (III.16) при вычислении надо принять во внимание и множитель $e^{(\Delta S_a)_{\text{кат}}/R} / e^{(\Delta S_a)_{\text{некат}}/R}$. Этот множитель не следует учитывать, если можно предположить, что конфигурация активного комплекса относительно исходных молекул одинакова как без катализатора, так и с ним.



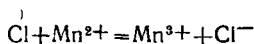
для которой $E = 45,5$ ккал/моль. Проведение ее в присутствии паров вода вызывает течение двухстадийного процесса с $\Delta E_{\text{кат}} = 13$ ккал/моль (ускорение в 10^5 раз).

Здесь величина $\Delta E_{\text{кат}}$ (см. рис. 41) — это разность между энтальпией образования активного комплекса, содержащего катализатор (точка a''), и энтальпией образования активного комплекса, в состав которого входят только исходные вещества (точка a). Если даже суммарная разность уровней $1 - a'$ и $3 - a''$ будет больше разности уровней $1 - a$, т. е. если $(E_1 + E_2) > E_{\text{некат}}$, но $E_1 < E_{\text{некат}}$ и $E_2 < E_{\text{некат}}$, то и в этом случае скорость реакции возрастет.

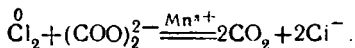
Характер промежуточных соединений с катализатором различен. Для кислотно-основных реакций, когда электронные пары перемещаются без разобщения электронов (гетеролитический разрыв валентных связей) — это комплексы типа солей; для окислительно-восстановительных реакций, когда электронные пары разделяются (гомолитические или радикальные реакции), это, как правило, комплексы с участием молекул или ионов, содержащих металлы переменной валентности. К первой группе относятся процессы, в которых катализатором служат кислоты или основания; это реакции присоединения (отщепления) полярных молекул. Ко второй группе относятся процессы, в которых катализаторами служат ионы d -элементов или образованные ими комплексы (в частности, реакции с участием атомов Н или О). В последних перенос электрона осуществляется за счет попеременного окисления и восстановления иона, содержащего металл. Вот один пример:



и



или суммарно



Хотя промежуточные продукты являются весьма реакционноспособными (это очень нестойкие соединения с малым временем жизни), однако для ряда процессов их удалось выделить, доказав тем самым их существование.

Более сложен механизм гетерогенного катализа. Однако бесспорно, что в этом случае существенную роль играет поглощение поверхностью катализатора реагирующих частиц. Процесс также протекает в несколько стадий, но здесь их больше и они иные: за счет диффузии частицы исходных реагентов подводятся к катализатору и его поверхность поглощает их (*активированная адсорбция*). Этот процесс сопровождается сближением молекул и повышением — под влиянием силового поля поверхностных атомов катализатора — их химической активности; изменяется структура электронных оболочек молекул и, как следствие, понижается активационный барьер. В результате на катализаторе происходит реакция. Затем продукты взаимодействия покидают катализатор и, наконец, за счет диффузии переходят в объем. Таким образом, промежуточными в гетерогенном катализе являются поверхностные соединения.

Всегда (по крайней мере в первом приближении) можно считать, что одна из пяти стадий — наиболее медленная — определяет скорость процесса в целом.

Энергетика второй, третьей и четвертой стадий, совокупность которых и составляет собственно гетерогенный каталитический процесс, схематически отражена на рис. 42. Адсорбция исходных веществ сопряжена с энергией активации, отвечающей возрастанию энтальпии на участке $1 - a'$. Она приводит к энергетическому уровню 3 . Возникает активный комплекс (a''), адсорбирующийся на катализаторе (процесс $3 \rightarrow a''$). Затем образуются адсорбированные на катализаторе продукты реакции ($a'' - 4$), после чего последние покидают поверхность катализатора (десорбция отвечает участок кривой $4 - a'''$).

Таким образом, и в гетерогенном катализе ускоряющее действие катализатора связано с тем, что реагирующие вещества образуют промежуточные соединения, что приводит к снижению энергии активации.

Процесс формирования промежуточных поверхностных соединений происходит на активных участках (*активные центры*) катализатора. Силовые поля активных центров ослабляют связи между атомами адсорбированных молекул, что и приводит к возрастанию реакционной способности. Важно подчеркнуть, что активные центры составляют весьма небольшую долю поверхности. Это подтверждается действием каталитических ядов,

блокирующих активные центры; ничтожное количество их уменьшает активность катализатора или выводит из строя большие его массы. Путем дозировки отравления можно даже определить число активных центров на поверхности катализатора.

Для увеличения поверхности и, тем самым, количества активных центров катализатора его нужно тонко

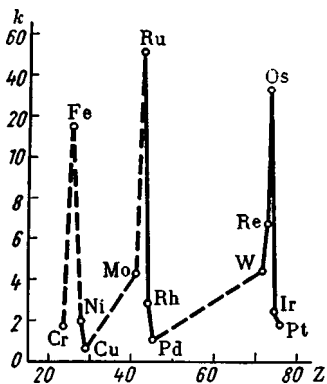


Рис. 43. Зависимость каталитической активности (k) некоторых элементов (в отношении разложения аммиака при $t=800^{\circ}\text{C}$ и $P=1$ атм) от их порядкового номера Z

измельчить. Чтобы он не уносился и не создавал сопротивления току газа, его наносят (осаждают) на инертный носитель с развитой поверхностью (силикагель, асбест, пемза и т. д.).

Представляется существенным не только наличие активных центров, но число их и характер расположения. Чем больше геометрическое соответствие между расположением атомов в адсорбируемых молекулах исходных веществ и расположением активных центров на поверхности катализатора, тем активнее последний. Если число активных центров или же их расположение (по их рисунку или по расстояниям

между ними) не соответствует структуре молекул реагирующих веществ, процесс ускоряться не будет. Из этого следует существенное значение энтропийного фактора в гетерогенном катализе. Роль промоторов сводится главным образом к «доукомплектованию» активных центров.

Вопрос о природе (строении) активных центров находится в стадии изучения и является предметом научных дискуссий. Вследствие этого единой теории действия, а поэтому и подбора катализаторов не существует. Можно лишь говорить об общих соображениях. Таковыми являются: 1) катализатор должен быть способен к химическому взаимодействию хотя бы с одним реагентом; 2) изменение энергии Гиббса взаимодействия катализатора с реагентами должно быть менее отрицательным, чем его изменение в катализируемой реакции.

Однако в последние годы достигнуты большие успехи в представлениях о механизме катализа, позволившие выдвинуть некоторые общие принципы выбора катализаторов для различных типов реакций. Так, во многих случаях определяющим фактором в подборе катализаторов является положение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. На рис. 43 представлены результаты изучения каталитической активности металлов V и VI периодов в реакции разложения аммиака. Налицо периодичность изменения каталитических свойств с максимумами активности у железа и его аналогов — рутения и осмия.

ГЛАВА V

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

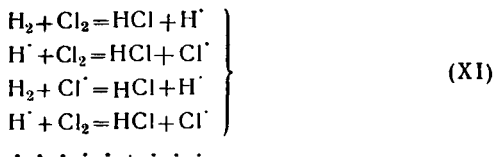
В химии очень распространены так называемые *цепные реакции*. К ним относятся многие процессы, имеющие большое значение для промышленности. Эти реакции вызываются свободными радикалами — активными частицами, за счет которых происходит превращение неактивных молекул в активные в результате возникновения реакционноспособной частицы в каждом акте процесса. Теория цепных реакций создана трудами акад. Н. Н. Семенова, Хиншельвуда (Англия) и других ученых.

Существуют два типа цепных реакций — с *неразветвленными* и с *разветвленными цепями*.

Примером первого типа служит фотохимический синтез хлористого водорода. Возникновению цепи отвечает образование атомов-радикалов*:



развитию цепи — чередующиеся процессы:

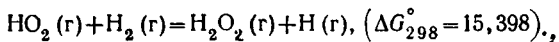


* Под действием кванта света диссоциируют молекулы хлора, а не водорода, так как $E_{\text{Cl}-\text{Cl}} = 58,0$, в то время как $E_{\text{H}-\text{H}} = 104,2$ ккал/моль.

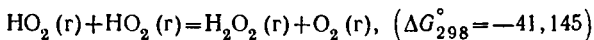
обрыву цепи — реакции рекомбинации:



Обобщим этот пример. Пусть за счет внешнего источника энергии (свет, электроразряд, нагревание, α -, β - или γ -излучение, электронный удар) образуются свободные радикалы или атомы, обладающие ненасыщенными валентностями. Они взаимодействуют с исходными молекулами, причем в каждом звене цепи вновь образуется новая активная частица. Путем попеременного повторения одних и тех же элементарных процессов происходит распространение реакционной цепи. Ее длина может быть очень большой (в рассматриваемом примере на каждый поглощенный квант образуется до 100 000 молекул HCl). Столкновение двух одинаковых радикалов при условии, что выделяющаяся при этом энергия может быть отдана третьему телу, приводит к обрыву цепи. Причиной обрыва может служить не только рекомбинация свободных радикалов (XII), но и их захват стенкой реакционного сосуда, взаимодействие радикала с примесями (если они не служат источником свободных радикалов), а также образование малоактивного радикала (обрыв в объеме). Вот почему скорость цепной реакции очень чувствительна к наличию посторонних частиц и к форме сосуда. Так, содержание в хлороводородной смеси долей процента кислорода в сотни раз уменьшает длину цепей, а поэтому и скорость синтеза: атом H, легко реагируя с O₂, образует малоактивный радикал HO₂, не способный вступать в реакцию с H₂



приводящую к регенерации атома H; а радикалы HO₂ могут вступать во взаимодействие между собой:



Примерами процессов с неразветвленными цепями служат также реакции хлорирования углеводородов (в частности, метана), разложения органических соединений (например, CH₃COH), полимеризации (хлоропрена) и др.

Процессы с разветвленными цепями отличаются от рассмотренных тем, что в них единичная реакция одного

свободного радикала приводит к возникновению более чем одного нового свободного радикала. Один из них как бы продолжает цепь, а другой (другие)—начинает новую (новые). Примером этого типа процессов служит окисление водорода, которое при определенных условиях протекает так:



Образующиеся в реакциях (XIII) и (XIV) радикалы обеспечивают развитие неразветвленной цепи, а атом кислорода, обладающий двумя свободными валентностями, входя в реакцию (XV), образует два добавочных радикала, начинающих разветвление. Так возникает огромное количество свободных радикалов. Этим рассматриваемые реакции отличаются от процессов первого типа, в которых концентрации радикалов невелики. «Размножение» радикалов приводит к лавинообразному течению процесса, которое может вызвать взрыв. Однако и в этих процессах происходят обрывы цепей. Причем лишь в том случае, когда темп разветвления опережает темп обрыва, происходит бурное увеличение скорости процесса.

Темп разветвления определяется числом встреч реакционноспособных частиц с молекулами исходного вещества, т. е. пропорционален концентрации вещества и объему сосуда. Скорость обрыва складывается из скорости этого процесса на частицах примесей (она пропорциональна концентрации последних) и скорости обрыва на стенках (пропорциональна поверхности сосуда). Из этого следует существование некоторых предельных (критических) условий. Изменение давления, температуры и т. п. вызывает внезапный переход от медленного течения процесса к взрыву. Чем меньше скорость разветвления, тем менее резок этот переход.

Тетраэтилсвинец, иод и некоторые другие вещества, добавляемые в горючее, являются антидетонаторами. Они способствуют взаимодействию с активными центрами (атомами и радикалами), в результате чего образуются устойчивые соединения.

4. РАСТВОРЫ

ВВЕДЕНИЕ

Если привести в соприкосновение два или несколько веществ, то можно получить либо новые соединения, либо неоднородную смесь (которую можно вновь разделить на составные части с помощью механических или простых физических методов), либо, наконец, однородную систему. В первом случае протекает химическая реакция, во втором — механический процесс (в результате которого получается смесь, причем ее неоднородность будет определяться лишь усилиями, приложенными при перемешивании). Третий же случай — процесс образования раствора — является промежуточным между химическим и механическим процессами. Состав растворов в некотором интервале концентраций, температур и давлений может меняться непрерывно. Отсутствием у них постоянства состава и неприменимостью к ним закона кратных отношений и закона эквивалентов растворы приближаются к механическим смесям. С химическими соединениями их роднит однородность (часть тождественна целому); другим общим признаком являются довольно значительные объемные и энергетические эффекты, сопровождающие процесс растворения многих веществ.

Первые обширные работы по свойствам растворов принадлежат М. В. Ломоносову. Им же была намечена программа исследования растворов, сохранившая актуальность и до настоящего времени.

Растворы играют важную роль в живой и неживой природе, а также в науке и технике. Физиологические процессы в организмах животных и в растениях, всевозможные промышленные процессы (например, в производстве щелочей, солей), образование осадочных пород и т. п. в большинстве своем протекают в растворах. Повсеместность растворов объясняется, в частности, и тем, что процесс растворения самопроизволен, т. е.

сопровождается убылью энергии Гиббса. Поэтому найти чистые вещества в естественных условиях или приготовить их в лаборатории чрезвычайно трудно.

Различают *истинные* и *коллоидные растворы*. В первых вещества распадаются на частицы, равные размерам молекул или ионов (10^{-7} — 10^{-8} см). Коллоидные системы лежат между истинными растворами и механической смесью: это микрогетерогенные высокодисперсные * системы (радиус частиц 10^{-5} — 10^{-7} см) и грубодисперсные системы (радиус частиц 10^{-3} — 10^{-5} см). Они агрегативно неустойчивы, так как без специальной (дополнительной) стабилизации коллоидные частицы объединяются и оседают.

Грубодисперсные системы обычно бывают либо в виде *суспензий* — твердые частицы в жидкостях, либо в виде *эмульсий* — жидкие частицы одного вещества в другом жидком веществе (при сохранении гетерогенности).

Примерами коллоидных систем служат растворы клея и желатины (коллоидные растворы или золи: от греческого слова *colla* — клей), туман и дым (аэрозоли — твердые или жидкие частицы в газе), некоторые цветные стекла. Типичной эмульсией является молоко, в котором мелкие шарики масла плавают в жидкости. Суспензии получаются, например, при взбалтывании глины в воде. В последнем случае твердые частицы со временем оседают на дно сосуда.

Коллоидные растворы отличаются от истинных тем, что их частицы сильно рассеивают проходящий через них свет и делают заметным путь пропущенного светового луча (*эффект Тиндаля*).

Мы остановимся только на истинных растворах. Учение о коллоидных растворах обычно рассматривается отдельно.

Растворы бывают газообразные (газовые смеси), жидкие и твердые. Газообразным раствором является, например, воздух. Морская вода — наиболее распространенный жидкий раствор различных солей и газов в воде. Твердыми являются растворы водорода в палладии, воды и других жидкостей в цеолитах и т. д. Многие металлические сплавы из-за их однородности относятся к твердым растворам.

Большое значение имеют жидкие растворы. Поэтому на них мы сосредоточим основное внимание. В этих растворах обычно протекает большинство реакций, так как имеются весьма благоприятные условия как для перемещения молекул, так и для тесного их сближения, необходимого для химического взаимодействия.

Наибольшее значение имеют водные растворы, так как вода — самый распространенный и универсальный растворитель. Она играет очень важную роль в нашей жизни и обладает рядом особенностей, обусловленных

* Слово «дисперсный» происходит от латинского *dispergere* — рассеивать, раздроблять.

наличием различных структур, отличающихся как энергетически, так и химически. Важно также следующее: так как водные растворы обычно изучаются при температурах, близких к температуре замерзания воды, то ее структурность выражена весьма четко.

Растворитель и растворенные вещества. Эти понятия в известной степени условны. Какое вещество, например, считать растворителем в смеси, состоящей наполовину из воды и спирта? Иногда за растворитель принимают то вещество, которое при охлаждении раствора кристаллизуется первым. Так, из водно-спиртового раствора сначала выделяется вода; ее можно считать здесь растворителем. Но, например, из многих водно-солевых растворов кристаллизуется сначала соль, а иногда одновременно и соль, и лед. Можно принять за растворитель и то вещество, которое находится в преобладающем количестве, но при этом надо иметь в виду, что нередко оно при охлаждении раствора отвердевает не первым. Если одним из составляющих раствор веществ является жидкость, а другими — газы или твердые вещества, то растворителем обычно считают жидкость.

Обозначения свойств составных частей принято сопровождать индексами 1, 2, 3, ... , причем для растворителя обычно используют индекс 1.

Концентрация. Наряду с температурой и давлением концентрация является основным параметром состояния раствора.

Существует много способов выражения концентрации. Их можно разделить на две группы: способы, в которых количество данного компонента и количество всей смеси выражаются в одинаковых единицах, и способы, в которых они выражаются в различных единицах. Наиболее употребительны следующие варианты.

Весовой процент — число весовых частей растворенного вещества в 100 весовых частях раствора.

Мольная доля (N_i) — отношение числа молей данного компонента i к сумме чисел молей всех компонентов раствора. Для бинарного раствора

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{и} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где n_1 и n_2 — числа молей растворителя и растворенного вещества.

Аналогично определяются весовая и объемная доли.

Моляльность (m) — число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя.

Молярность, или мольность (M), — число молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Нормальность (n) — число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора.

Титр (T) — число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

Часто концентрацию выражают через плотность раствора.

Для пересчета объемных единиц концентрации в весовые или в мольные и обратно нужно знать плотности растворов и молекулярные веса растворенных веществ.

В научных исследованиях часто пользуются мольными долями, моляльностью или весовыми процентами (они не зависят от температуры). При проведении реакций между растворенными веществами удобно пользоваться растворами, концентрация которых выражена через нормальность.

Необходимо помнить, что различные способы выражения концентрации дают разные величины. На одном примере это показано в табл. 10.

Таблица 10

Растворимость серы в бензоле и толуоле при 25° С

| Растворитель | г/л | Мольн % | Вес. % |
|------------------|------|---------|--------|
| Бензол | 18,5 | 0,69 | 2 |
| Толуол | 17,8 | 0,74 | 2 |

ГЛАВА I

ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

При образовании раствора в общем случае происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества (растворенных веществ). Это обусловлено тем, что в растворе действуют силы, вызывающие и межмолекулярное взаимодействие (электростатическое, ван-дер-ваальсовы силы), ионно-дипольное взаимодействие, проявляющиеся на сравнительно значительных расстояниях, и специфическое взаимодействие (донорно-акцепторное, водородная связь), сказывающееся на сравнительно

небольших расстояниях. Первое является общим для всех веществ; оно связано с совокупностью физических процессов. Второе связано с перестройкой электронных оболочек молекул, атомов и ионов: оно обусловлено химическими изменениями.

Сторонники «физической» теории растворов трактовали образование раствора как суммарный результат молекулярного движения и взаимного сцепления частиц, т. е. полагали, что при растворении доминируют физические процессы смешения веществ друг с другом. Наоборот, приверженцы «химической» теории подчеркивали преобладающую роль взаимодействия между различными частицами в растворе, полагая, что силы, действующие в растворах, чисто химические, только менее интенсивные. Эти крайние точки зрения дополняют друг друга. Поэтому правильнее было бы не противопоставлять их, а объединять, подчеркивая при этом, что в зависимости от природы компонентов растворов и условий их образования (соотношение между веществами, температура, давление) влияние «физических» и «химических» факторов может быть различным. Основу современной теории растворов и составляет синтез этих точек зрения. Единое представление о растворах было дано Д. И. Менделеевым. Рассматривая растворы как смеси непрочных химических соединений определенного состава, находящихся в состоянии частичной диссоциации, он подчеркивал необходимость создания общей теории растворов, способной объяснить с единой точки зрения все наблюдаемые факты.

Совокупность всех процессов, возникающих в результате появления в растворителе растворенного вещества, называется *сольватацией* (от лат. *solvere* — растворять). Для частного случая водных растворов говорят о гидратации (от греч. «гидрюр» — вода). Понятие о сольватации было введено И. А. Каблуковым (1891).

В результате различных взаимодействий в растворе могут возникнуть соединения переменного состава между частицами растворенного вещества и растворителя. Такие соединения называются *сольватами* (для водных растворов — *гидратами*).

Нельзя понять сложных явлений в растворе и дать верную его характеристику, не учитывая всех факторов, а принимая во внимание лишь некоторые из них и тем более один (например, влияние водородной связи),

даже если он преобладает. Необходимо учитывать все типы взаимодействия между всеми видами частиц, включая те из них, которые возникли при образовании раствора (они могут быть связаны не только с формированием новых частиц, но и с разрушением существовавших в индивидуальных веществах). Возникновение и распад любых агрегатов описываются законом действующих масс, так как в растворе имеет место динамическое равновесие между всеми входящими в него частицами. Это позволяет охарактеризовать *раствор как равновесную однородную систему, которая достигла минимума энергии Гиббса в результате взаимодействия всех ее частиц за счет всех возможных типов взаимодействия между ними* *.

По мере повышения концентрации раствора, как правило, усиливается интенсивность взаимодействия между содержащими его частицами и усложняется его структура; наоборот, по мере уменьшения доли растворенного вещества строение раствора упрощается и взаимодействие между частицами ослабевает. Все это делает понятной огромную сложность развития количественной теории концентрированных растворов. До сих пор не удалось полностью выяснить ни состав, ни пространственную конфигурацию продуктов взаимодействия, природу связи в них, взаимодействия между частицами растворенного вещества. Сложность взаимодействия в растворах усугубляется отсутствием математической теории строения жидкостей. Поэтому разработка теории растворов высокой концентрации — дело неблизкого будущего. Гораздо проще обстоит дело с очень разбавленными растворами, количественная теория которых создана уже давно (см. гл. II).

Прибавление к жидкости второго вещества в зависимости от природы компонентов раствора может вызвать как стабилизацию ее структуры, так и ее частичное (или полное) разрушение. Первый тип взаимодействия обычно связан с образованием растворов посредством внедрения частиц растворенного вещества в пустоты растворителя. Примером могут служить атомы благородных газов, входящие при растворении в пустоты воды. В подобных случаях введение молекул растворенного веще-

* В твердых однородных системах (см. стр. 263 сл.) очень часто создается заторможенное состояние (ложное равновесие). Несмотря на это, их также принято относить к растворам.

ства тормозит движение окружающих его молекул растворителя. Вода вокруг таких частиц становится более связанной. Примером второго типа является раствор четыреххлористого углерода в этиловом спирте. Появление молекул CCl_4 вызывает диссоциацию ассоциированных комплексов растворителя.

Влияние природы растворителя можно продемонстрировать и на следующем примере. Стремление к упорядочению в $\text{NH}_3(\text{ж})$ меньше, чем в $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, так как в отличие от молекулы воды в молекуле аммиака лишь одна неподеленная пара электронов; кроме того, аммиак не может образовать трехмерные агрегаты, да и водородные связи в нем слабее, чем в воде.

1. Изменение свойств при образовании растворов

В результате изменения структуры при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывает, в частности, наличие тепловых (ΔH) и объемных (ΔV) эффектов при растворении. Так, при смешении 1 л этилового спирта с 1 л воды объем образующегося раствора оказывается равным не 2 л, а 1,93 л (25°C). В данном случае уменьшение объема (на 3,5%) обусловлено в основном образованием водородных связей между гидроксильными группами спирта и воды, а также разрушением льдоподобных структур последней.

Если раствор образуется с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то в соответствии с общим уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (II.10) условием растворения служит неравенство $\Delta S > 0$. Это означает, что энтропия раствора будет больше суммы энтропий растворителя и растворенного вещества. Если же растворение является процессом экзотермическим ($\Delta H < 0$), то в соответствии с упомянутым уравнением возможны два случая: $\Delta S > 0$ и $\Delta S < 0$. Первый вероятнее, но чаще встречается второй, так как, в силу специфичности взаимодействия в растворе, чем больше ΔH , тем более должна быть упорядочена структура раствора.

Часто процесс растворения сопровождается изменением агрегатного состояния (например, при растворении кристаллических и газообразных веществ в жидко-

стях). Тогда теплоту растворения можно рассматривать как сумму теплоты соответствующего фазового перехода (ф. п) и теплоты сольватации:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{ф.п}} + \Delta H_{\text{сольв}}. \quad (\text{IV.1})$$

Аналогично для энтропии имеем

$$\Delta S_{\text{раств}} = \Delta S_{\text{ф.п}} + \Delta S_{\text{сольв}}. \quad (\text{IV.2})$$

Для частного случая растворения кристаллических веществ в жидкостях первое слагаемое в них соответствует разрушению кристаллической решетки; поэтому $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$ и $\Delta S_{\text{ф.п}} > 0$.

Сольватация является процессом экзотермическим ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$); поэтому теплота растворения может иметь различный знак. Сольватация означает упорядочение состояния системы (происходит уменьшение числа частиц). Следовательно, $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$; однако по абсолютной величине последнее слагаемое обычно невелико, поэтому растворение сопровождается возрастанием энтропии.

Для растворения газа в жидкости первое слагаемое в этих уравнениях отвечает конденсации, т. е. и $\Delta H_{\text{ф.п}} < 0$ и $\Delta S_{\text{ф.п}} < 0$.

Для оценки степени чувствительности энтропии растворения к структуре укажем, что для растворения аргона в воде $\Delta S_{\text{сольв}} = -22$ э. е., а эффект ограничения неупорядоченности вследствие уменьшения объема в результате растворения газа в жидкости составляет 12 э. е. Следовательно, разница между этими величинами (-10 э. е.) приходится на упорядочение структуры растворителя.

Идеальные растворы. При смешении жидкостей, молекулы которых не полярны и сходны между собой по структуре и по природе химической связи, тепловые и объемные изменения очень малы. Например, при сливании толуола с бензолом и $\Delta H \cong 0$ и $\Delta V \cong 0$. Если смешение двух жидкостей сопровождается лишь хаотическим распределением частиц без изменения межчастичного взаимодействия, то теплота смешения равна нулю, а энтропия меняется лишь в результате изменения концентрации.

Смеси, в процессе образования которых тепловые и объемные эффекты отсутствуют, т. е. $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$, называются *идеальными растворами*. Иногда эту особенность идеальных растворов выражают другими слова-

ми — говорят, что для них энтальпия и объем аддитивны.

Свойства идеальных растворов, подобно свойствам разреженных газовых смесей, не зависят от природы растворенного вещества, а определяются лишь их концентрацией. Следовательно, единственной причиной их образования (как и образования газовых смесей) является возрастание энтропии при смешении. Для идеального раствора $\Delta S_{\text{раств}} \neq 0$ (так как растворение связано с изменением величины w для любого раствора). Однако $\Delta S_{\text{смеш}}$ в этом случае не будет зависеть от природы компонентов, а однозначно определится их соотношением (мольными долями).

Близки к идеальным крайне разбавленные растворы различных веществ (см. гл. II); в них можно пренебречь взаимодействием между частицами растворенного вещества из-за их разобщенности. Однако уподобить поведение растворенного вещества в разведенных растворах поведению разреженного газа (а растворителя — вакууму) и основывать на этой аналогии все рассуждения и выкладки было бы опрометчиво. Такая аналогия носит скорее формальный характер. Ведь строение жидких и твердых растворов отвечает структуре вещества не в газообразном, а в конденсированном состоянии (см. стр. 162).

Если агрегатное состояние компонентов и их смеси неодинаково, то процесс образования идеального раствора уже не будет ни изоэнтальпийным, ни изохорным. Очевидно, в этом случае

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{ф.п}} \text{ и } \Delta V_{\text{раств}} = \Delta V_{\text{ф.п.}}$$

Так, при растворении твердого нафталина в жидком бензоле

$$\Delta H_{\text{раств}} = (\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_{10}\text{H}_8} \text{ и } \Delta V_{\text{раств}} = (\Delta V_{\text{пл}})_{\text{C}_{10}\text{H}_8},$$

т. е. должны наблюдаться эффекты, отвечающие переходу нафталина в состояние жидкости [переохлажденной, так как $T < (T_{\text{пл}})_{\text{C}_{10}\text{H}_8}$].

2. Растворимость

Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распространением частиц одного вещества между частицами другого. Так, например, при внесении куска сахара в стакан с водой сахар растворяется, т. е.

раздробляется до молекул и равномерно распределяется по всему объему раствора. Суммарный объем сахара и воды почти не меняется, но объем, в котором находились частицы сахара до растворения, значительно возрастает после растворения. Происходит изменение агрегатного состояния, «расширение» сахара и разупорядочение движения его молекул.

Процесс растворения идет самопроизвольно ($\Delta G < 0$) и раствор остается *ненасыщенным*. Когда энтальпийный и энтропийный факторы в уравнении (II.10) станут одинаковыми, т. е. $\Delta G = 0$, система окажется в состоянии истинного равновесия. Раствор становится *насыщенным*. В таком растворе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Так как скорость, с которой молекулы, отрываясь от поверхности твердого тела (при наличии его избытка), переходят в раствор, равна скорости осаждения молекул растворенного вещества на той же поверхности, равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ (см. стр. 145 сл.). Из изложенного следует, что растворимости твердых веществ способствует склонность к возрастанию неупорядоченности, а их кристаллизации — энергетический фактор, т. е. склонность к понижению потенциальной энергии. Равновесие соответствует концентрации, отвечающей уравниванию обоих процессов. Наоборот, растворимости газообразных веществ благоприятствует тенденция к уменьшению неупорядоченности.

Можно получить и *пересыщенные* растворы, т. е. такие, концентрации которых выше концентрации насыщенного раствора (при данных температуре и давлении). Пересыщенные растворы можно приготовить осторожным и медленным охлаждением насыщенных при высокой температуре растворов (например, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и CH_3COONa). Они представляют собой систему, находящуюся в кажущемся равновесии ($\Delta G > 0$). Встряхивание или внесение в них кристаллов того же вещества, которое находится в растворе, или другого, например изоморфного с ним, вызывает кристаллизацию; происходит выделение избытка растворенного вещества и раствор становится насыщенным. Система таким образом переходит в состояние истинного равновесия, что сопровождается убылью энергии Гиббса. Здесь, как

и в случае химической заторможенной системы, ничтожный импульс может вызвать огромный эффект (см. стр. 35).

Итак, растворимость данного вещества отвечает величине его концентрации в насыщенном растворе. Она определяется энтальпийным и энтропийным факторами. Для разных веществ состояние истинного равновесия в растворах может наступить при различных соотношениях между ними. Это связано с различной природой растворенного вещества и растворителя, с неодинаковой интенсивностью взаимодействия их частиц и др. Поэтому концентрация насыщенных растворов различных веществ имеет разную величину.

Растворимость — наиболее изученное свойство растворов. Для различных веществ она колеблется в значительных пределах. В табл. 11 приводится растворимость некоторых веществ в одном растворителе, а в табл. 12 — растворимость одного вещества в различных растворителях.

Таблица 11

Растворимость некоторых веществ в воде (в г на 100 г H₂O) при 20° С

| Вещество | Растворимость | Вещество | Растворимость |
|---|---------------|-------------------|---------------|
| C ₆ H ₁₂ O ₆ | 200 | CaCO ₃ | 0,0013 |
| NaCl | 36 | AgI | 0,00000013 |
| H ₃ BO ₃ | 5 | | |

Таблица 12

Растворимость иодида калия (вес. %) в различных растворителях

| Растворитель | Растворимость | Растворитель | Растворимость |
|--|---------------|--|---------------|
| H ₂ O | 59,8 | CH ₃ NO ₂ | 0,307 |
| NH ₃ | 64,5 | n-C ₄ H ₉ OH | 0,20 |
| C ₂ H ₅ O ₂ | 33,01 | C ₆ H ₅ CN | 0,05 |
| CH ₃ OH | 14,97 | C ₆ H ₅ NO ₂ | 0,00016 |
| CH ₃ COCH ₃ | 1,302 | CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 0,00012 |

Абсолютно нерастворимых веществ нет. В сущности и серебро, и золото растворимы в воде, хотя их растворимость крайне незначительна.

Разумеется, понятия «насыщенный» и «концентрированный» не тождественны. Например, 35%-ный водный раствор КВг является концентрированным, но он ненасыщен, так как при 20° С в 100 г воды растворяется около 65,8 г КВг. Наоборот, насыщенный раствор сульфата кальция при 20° С на каждые 100 г воды содержит всего 0,2 г CaSO₄; сказывается малая растворимость этого вещества; раствор будет насыщенным, но весьма разбавленным. Так как насыщенные растворы различных веществ охватывают концентрации от ничтожно малых до весьма значительных, то они подобны лишь с формальной стороны. Их структура может быть самой разнообразной — от почти неискаженного строения чистого растворителя до структуры, близкой к кристаллической решетке растворенного вещества.

Рассмотрим более сложный случай. Если ввести в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, растворимое в них вещество, то оно распределится между этими жидкостями так, что при данных температуре и давлении отношение его концентраций в этих растворителях остается неизменным (независимо от общего количества распределенного вещества), т. е.

$$\frac{c_1}{c_2} = K, \quad (IV.3)$$

где константа равновесия K носит название *коэффициента распределения*. Уравнение (IV.3) называется *законом распределения*. Его можно рассматривать как пример применения уравнения (II.16).

Растворимость определяется тремя факторами: а) природой вещества; б) агрегатным состоянием и в) внешними условиями (температурой, давлением и др.).

3. Влияние на растворимость природы компонентов

К сожалению, до настоящего времени нет теории, с помощью которой можно было бы предсказать и вычислить растворимость. Обусловлено это уже упоминавшимися причинами — сложностью взаимодействия в растворе и отсутствием общей теории жидкого состояния. Исключениями являются лишь идеальные растворы и

растворы очень плохо растворимых веществ*. Тем не менее многие вопросы, связанные с растворимостью, можно объяснить, исходя из общих закономерностей и строения компонентов раствора.

Известно, что силы, действующие между ковалентными молекулами, обычно не специфичны и для малополярных молекул невелики.

Если в ковалентную жидкость В ввести однотипные молекулы А, то энергия взаимодействия U частиц А и В не будет существенно отличаться от энергии взаимодействия между частицами А и А или частицами В и В. Поэтому подобно тому как смешиваются любые количества одного и того же вещества, будут неограниченно растворяться друг в друге также и различные ковалентные жидкости. По этой причине и молекулярные кристаллы обычно хорошо растворяются в ковалентных жидкостях. Например, растворимость толуола в бензоле не ограничена, а кристаллический нафталин хорошо растворим в неполярных жидкостях.

Из сказанного становится понятной справедливость старинного, найденного из многовекового опыта правила: «подобное растворяется в подобном».

Наоборот, если энергия взаимодействия молекул А и А или В и В больше, чем А и В, то одинаковые молекулы каждого компонента предпочтительно будут связываться между собой и растворимость понизится. Это часто наблюдается при значительной полярности одного из компонентов раствора. Этим, например, можно объяснить плохую растворимость полярных молекул HCl в бензоле. Этим же объясняется небольшая растворимость неполярных и малополярных веществ в полярном растворителе, например в воде. Как известно, положительный заряд в молекулах воды сосредоточен на атомах водорода, а отрицательный — на орбиталях двух электронных пар атома кислорода; это приводит к значительному разделению зарядов, что вызывает интенсивную ассоциацию воды (за счет водородных связей). Поэтому притяжение неполярных молекул неэлектролита к молекулам воды будет меньше, чем притяжение молекул воды друг к другу.

* Казалось бы, для идеального раствора не может идти речь о растворимости. Однако здесь имеются в виду случаи, когда температура опыта ниже точки кристаллизации растворителя.

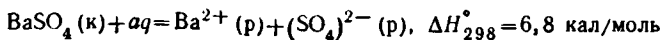
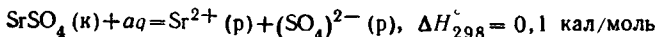
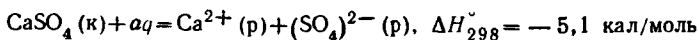
Если взаимодействия между соответствующими частями таковы, что имеет место соотношение

$$U_{A-B} > \frac{1}{2} (U_{A-A} + U_{B-B}),$$

то оба компонента склонны к образованию друг с другом сольватов или химических соединений разной степени прочности. В этом случае наблюдается повышенная растворимость вещества, а между растворителем и растворенным веществом часто образуются водородные или донорно-акцепторные связи. Примером большой растворимости с образованием водородных связей является раствор этилового спирта в воде, а с образованием донорно-акцепторной связи — раствор аммиака в воде. Растворимость спирта не ограничена, а аммиак в воде растворяется в соотношении приблизительно 700:1 (по объему).

Растворимость солей в воде в значительной степени зависит от их природы. Так, почти все соли щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде [за исключением Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, K_2PtCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$]. Хорошо растворимы нитраты, галиды (кроме галидов серебра, ртути, свинца и таллия) и сульфаты (кроме сульфатов щелочноземельных металлов и свинца). Для переходных металлов характерна небольшая растворимость их сульфидов, фосфатов, карбонатов и некоторых других солей, а также их гидроксидов.

Чем эндотермичнее растворение, тем меньше растворимость. Так, в ряду $\text{SO}_3 - \text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{PbI}_2$ растворимость в воде падает. Для сходных веществ это падение можно выразить количественно (рис. 44). Некоторые правильности удается установить и в связи с изменением степени окисления, а также с положением элементов в периодической системе. Так, в ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ растворимость растет. В соответствии с возрастанием прочности веществ в ряду $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4 - \text{BaSO}_4$ их растворимость падает.



Установлен и ряд закономерностей, характеризующих влияние природы растворителя на растворимость. К их числу относится *правило Семенченко*: растворимость данного вещества проходит через максимум в ряду растворителей, расположенных по возрастающему значению межмолекулярного взаимодействия в них. Максимум отвечает тому растворителю, молекулярное поле которого близко к молекулярному полю растворенного вещества. На одном примере это правило иллю-

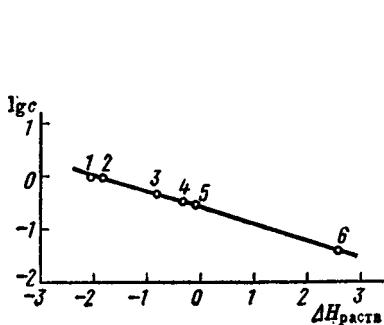


Рис. 44. Взаимосвязь между тепловой растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ (ккал/моль) и растворимостью газов c в C_2H_5OH при $t=25^\circ C$: 1 — He; 2 — Ne; 3 — N_2 ; 4 — CO; 5 — Ag; 6 — CO_2 .

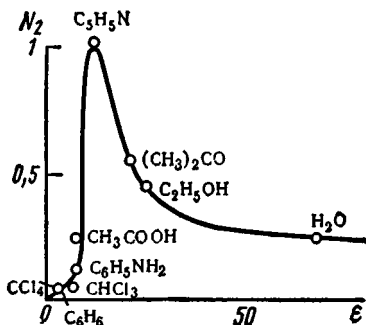


Рис. 45. Зависимость растворимости (N_2) м-диоксибензола (резорцина) при $30^\circ C$ от диэлектрической проницаемости ϵ растворителя

стрируется рис. 45. В ряде случаев создается впечатление несправедливости правила Семенченко (когда удается реализовать только ветвь кривой). Вместе с тем надо подчеркнуть, что это правило не является строгим. Так, при образовании концентрированных твердых растворов и при химическом взаимодействии между компонентами растворимость резко увеличивается — точки оказываются над кривой, отвечающей правилу Семенченко.

Хотя накоплен огромный материал по растворимости разнообразных веществ в различных растворителях, однако, как мы уже отмечали, количественная теория растворимости еще не разработана. На пути ее создания возникают большие трудности, так как объектами служат, главным образом, концентрированные растворы.

4. Влияние на растворимость внешних условий

Растворимость характеризуется истинным равновесием. Поэтому для определения влияния температуры и давления на растворимость можно воспользоваться принципом Ле Шателье: характер действия T и P будет определяться соответственно знаком $\Delta H_{\text{раств}}$ ($\Delta S_{\text{раств}}$) и $\Delta V_{\text{раств}}$, а его величина — их абсолютным значением.

Растворимость газов в жидкостях. Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты (сольватации их молекул). Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры понижает растворимость газов (рис. 46). Примером служит процесс образования пузырьков газа при нагревании водопроводной или речной воды. Однако известны случаи, когда нагревание вызывает рост растворимости газов (растворение благородных газов в некоторых органических растворителях).

Так как при растворении газообразных веществ в жидкости $\Delta V < 0$, то давление способствует росту растворимости газов. Эта зависимость для малорастворимых веществ выражается законом Генри (1802): *растворимость газа при постоянной температуре пропорциональна его давлению.*

При растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Так, например, вода при соприкосновении с воздухом растворяет столько же кислорода, сколько она растворила бы его, соприкасаясь с чистым кислородом, находящимся под давлением $1/5$ атм (парциальное давление кислорода в воздухе).

Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и

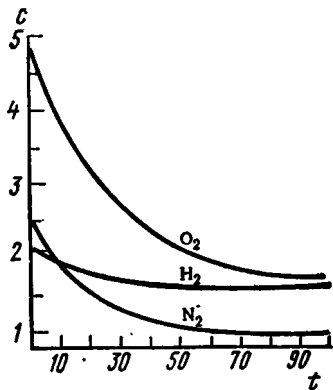


Рис. 46. Зависимость растворимости c (л/100 г H_2O) некоторых газов в воде при $P=1$ атм от температуры t ($^{\circ}C$)

отсутствии химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем. В области низких и умеренных давлений растворимость газов всегда растет с повышением давления (рис. 47). При очень высоких давлениях растворимость может достигнуть максимума (рис. 48). Обуславливается это тем, что при очень высоких давлениях изменение объема жидкости в результате растворения в ней газа становится соизмеримым с объемом растворенного газа.

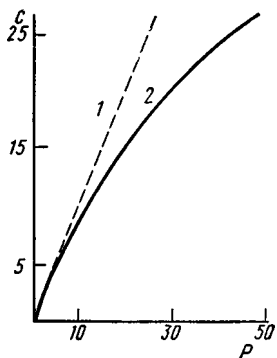


Рис. 47. Зависимость растворимости CO_2 c (л/л H_2O) при 15°C от давления P (атм):
1 — по закону Генри; 2 — экспериментальные данные

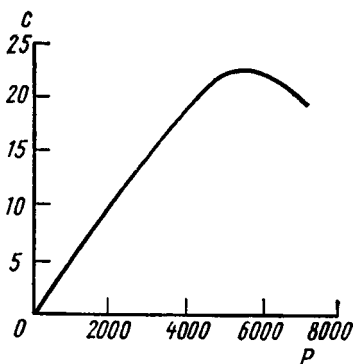


Рис. 48. Зависимость растворимости c (вес.%) азота в жидкой двуокиси серы от давления P ($\text{кг}/\text{см}^2$) при 25°C

Для небольших давлений закон Генри можно формулировать и так: *объем растворенного газа не зависит от давления* (это непосредственно следует из закона Бойля—Мариотта).

Растворимость жидкостей в жидкостях. Разделяются или смешиваются две жидкости, зависит от соотношения между величинами $\Delta H_{\text{раств}}$ и $T\Delta S_{\text{раств}}$. Для идеальных растворов $\Delta S_{\text{смеш}}$ определяется только концентрацией молекул. Поэтому при смешении данных весовых количеств веществ с ростом их молекулярного веса $\Delta S_{\text{смеш}}$ будет уменьшаться (при неизменном значении $\Delta H_{\text{смеш}}=0$). Отсюда можно было бы заключить, что, например, $\Delta S_{\text{раств}}$ полимерных веществ в низкомолекулярной жидкости будет зависеть только от энергетического эффекта, т. е. процесс растворения всегда окажет-

ся экзотермическим. Однако если учесть мыслимые варианты размеров, формы и степени гибкости полимерных молекул, то станет понятным, что этот вывод будет находиться в соответствии с экспериментом лишь для некоторых высокополимерных веществ с весьма жесткими молекулами. Если молекулы очень гибкие, то при переходе в раствор они перестают мешать друг другу. Появляется множество новых комбинаций в их расположении, что может привести к значительному увеличению энтропии. Энтропийный эффект может оказаться столь большим, что роль взаимодействия и тем самым величины знака $\Delta H_{\text{раств}}$ окажутся несущественными.

При смешивании жидкостей, между молекулами которых проявляются различной силы взаимодействия, возможны три случая: а) неограниченная растворимость; б) ограниченная растворимость и в) полная нерастворимость.

Ограниченная растворимость жидкостей наблюдается, например, при смешивании воды и анилина. На рис. 49 приведена их взаимная растворимость в зависимости от температуры. Кривая разделяет области существования гомогенных и гетерогенных систем. Заштрихованная на диаграмме площадь — это область расслаивания жидкостей. Так, 50%-ная смесь при $t = 160^\circ\text{C}$ расслаивается на два взаимно насыщенных раствора (точки c и d). Температура, соответствующая точке K , — критическая температура растворения, т. е. та температура, начиная с которой имеет место неограниченная взаимная смешиваемость обоих компонентов. Рост взаимной растворимости с температурой в данном случае обусловлен эндотермичностью процесса растворения.

Демонстрировать ограниченную растворимость можно на следующем опыте. В делительной воронке взбалтывается эфир с водой. После отстаивания отдельно

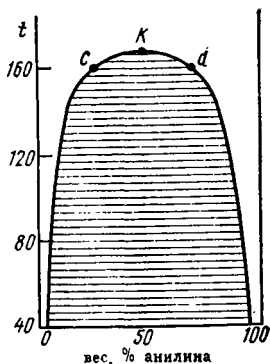


Рис. 49. Зависимость взаимной растворимости c (вес.%) анилина и воды от температуры t ($^\circ\text{C}$):

точки c и d отвечают соответственно концентрациям насыщенного раствора анилина в воде и воды в анилине при $t = 160^\circ\text{C}$

сливают водный и эфирный слой. При поднесении горячей лучинки водный слой воспламеняется, что свидетельствует о наличии в нем горючего эфира. В эфирном слое бесцветная сернокислая медь синее, так как за счет имеющейся в нем воды образуется кристаллогидрат синего цвета.

Примером практически нерастворимых жидкостей служит смесь масла с водой.

На растворимость жидкостей в жидкостях давление почти не влияет, поскольку при растворении отсутствуют заметные объемные эффекты.

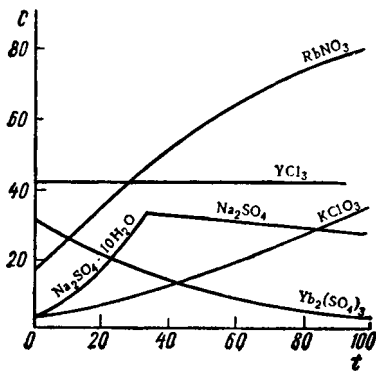


Рис. 50. Зависимость растворимости в воде s (вес. %) некоторых солей от температуры t ($^{\circ}\text{C}$)

Растворимость твердых тел в жидкостях. В отличие от газов на растворимости твердых тел давление значительно не сказывается (так как $\Delta V_{\text{раств}} \cong 0$). Его влияние становится ощутимым лишь при очень высоких давлениях. Так, например, лишь при давлениях порядка десяти тысяч атмосфер растворимость нитрата аммония в воде падает ($\Delta V_{\text{раств}} > 0$) почти вдвое.

Изменение растворимости с температурой определяется знаком и величиной теплового эффекта растворения. Температурную зависимость растворимости твердых веществ часто выражают графически, в виде кривых растворимости (рис. 50). Растворимость нитрата рубидия и хлората калия при нагревании от 0 до 100°C увеличивается в несколько раз. Подобные изменения растворимости в соответствии с принципом Ле Шателье характерны для веществ, процесс растворения которых протекает с поглощением теплоты. Для сульфата иттербия теплота гидратации преобладает над теплотой разрушения кристаллической решетки; его растворение экзотермично, поэтому растворимость с ростом температуры падает. Растворимость хлорида иттрия практически не зависит от температуры, что связано с почти нулевым тепловым эффектом его растворения. Излом

кривой для сульфата натрия обусловлен разрушением кристаллогидрата при $32,4^{\circ}\text{C}$. До этой температуры насыщенный раствор находится в равновесии с осадком кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, выше ее — с безводным Na_2SO_4 . Резкое изменение хода кривой обусловлено значительной эндотермичностью процесса растворения кристаллогидрата и экзотермичностью растворения безводной соли.

5. Влияние на растворимость посторонних веществ

В присутствии примесей растворимость данного вещества обычно уменьшается. Так, растворимость газов часто сильно уменьшается при внесении в воду солей или других растворимых в ней веществ. Например, в 1 г воды при 20°C растворяется около 3 см^3 хлора, а в 1 г насыщенного раствора NaCl растворяется всего $0,3\text{ см}^3$ хлора (поэтому хлор хранят над водным раствором соли).

Подобно газам, растворимость многих жидкостей понижается в присутствии солей. Растворимость фенола, например, в чистой воде больше, чем в солевом растворе.

Понижение растворимости в присутствии солей называется *высаливанием*. Одной из ее причин может быть сольватация солей, ведущая к уменьшению числа свободных молекул растворителя, а с ним и к понижению растворяющей способности жидкости.

6. Некоторые закономерности

При изучении свойств растворов нередко прослеживаются проявления периодического закона. Покажем это на примере тепловых эффектов. Из таблиц, в которых собраны значения ΔH°_{298} образования различных ионов, вытекает закономерный ход этих величин в ряду сходных частиц (например, $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$). Рас-

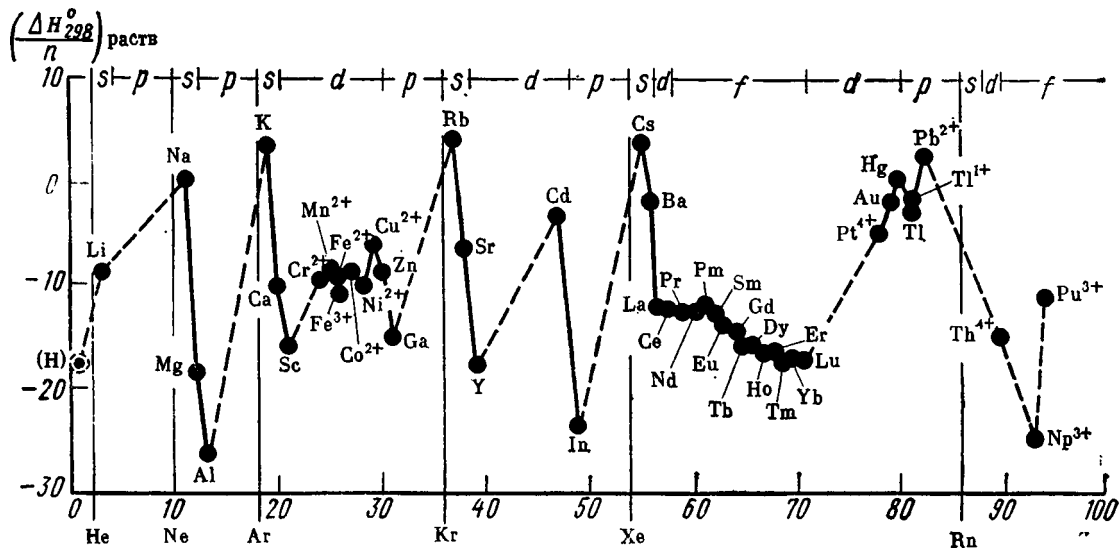


Рис. 51. Зависимость стандартной теплоты растворения $(\Delta H_{298}^{\circ}/n)_{\text{раств}}$ (ккал/г-экв) хлоридов от порядкового номера элемента Z ($n_{\text{H}_2\text{O}} = \infty$)

смаывая в одинаковых условиях совокупность значения теплот растворения родственных соединений, легко обнаружить периодичность в ее изменении. Даже если учесть неполноту данных, представленных на рис. 51, и невысокую точность значений теплот растворения некоторых хлоридов, все же можно прийти к выводу о существовании определенной закономерности в ходе этих характеристик растворов. В подобных закономерностях содержатся и количественные соотношения. Один из мыслимых примеров представлен на рис. 52, на котором сопоставлены теплоты растворения хлоридов и бромидов щелочных металлов ($n_{H_2O} = \infty$).

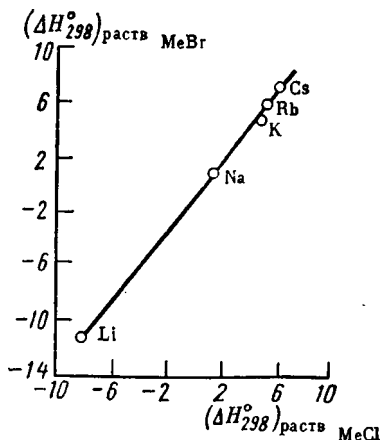


Рис. 52. Взаимосвязь между стандартными теплотами растворения $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{раств}}$ (ккал/моль) хлоридов и бромидов щелочных металлов

ГЛАВА II

РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Если в результате смешивания различных веществ получается новая однородная система — раствор, то его свойства отличаются от свойств каждого из компонентов в отдельности. Это изменение свойств связано, с одной стороны, с характером взаимодействия между молекулами компонентов и вновь образованными продуктами и, с другой стороны, с уменьшением концентрации свободных молекул каждого из веществ при распределении в нем другого вещества. Влияние всех этих факторов усиливается с ростом концентрации, а их количественный учет представляет очень трудную задачу. Поэтому заслуживают внимания крайне разбавленные растворы, для образования которых $\Delta H \cong 0$ и $\Delta V \cong 0$. В таком растворе частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние можно исключить, а растворитель практически не меняет своих свойств;

растворы приближаются к идеальным и изучение их упрощается; становятся и более простыми уравнения, описывающие свойства таких растворов.

Ниже рассмотрены четыре свойства разбавленных растворов.

Будем считать, что из раствора при соответствующем изменении температуры будет выделяться только один из компонентов (растворитель) и что растворенное вещество не является электролитом*.

1. Давление пара

В результате естественного процесса испарения над жидкостью образуется пар, давление которого можно измерить с помощью манометра, предварительно удалив из сосуда воздух (рис. 53). Эндотермический процесс испарения обратим: одновременно с ним протекает

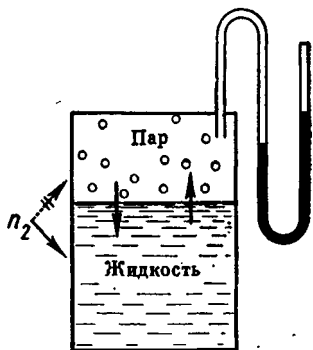


Рис. 53. Равновесие жидкость — пар (схема)

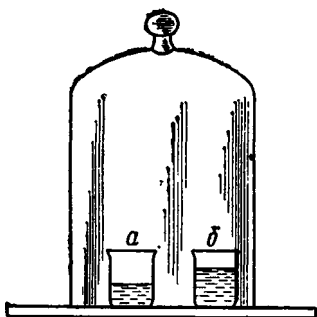


Рис. 54. Перенос растворителя:

a — сосуд с растворителем; б — сосуд с раствором

экзотермический процесс конденсации. При определенных условиях устанавливается равновесие ($\Delta G = 0$). Равновесное состояние при данной температуре характеризуется *давлением насыщенного пара*.

Представим себе, что в равновесную систему «жидкость — пар» введено нелетучее вещество**. Его переход

* Растворам электролитов посвящены гл. III и IV.

** Нелетучим можно считать вещество, у которого температура кипения примерно на 150° отличается от температуры кипения растворителя.

в паровую фазу исключен; оно попадает только в жидкость. Но превращение растворителя в раствор будет означать нарушение равновесия ($N_1 < N_1^0$). В соответствии с принципом Ле Шателье возникает процесс, стремящийся ослабить эффект воздействия, т. е. конденсация. Это означает падение давления пара. Таким образом, мы пришли к выводу, что давление пара над раствором (P_1) меньше, чем над чистым растворителем (P_1^0).

Иллюстрацией сказанному может служить такой легко осуществимый опыт (рис. 54). Под стеклянный колапак ставят стакан *a* с чистым растворителем и другой стакан *b* с таким же количеством раствора. Спустя некоторое время, уровень жидкости в стакане *a* понижается, а уровень раствора повышается, что обусловлено более низким давлением пара над раствором. В данном случае происходит перенос растворителя.

Теперь перейдем к количественной стороне явления. Очевидно, понижение давления будет тем значительнее, чем больше введено растворенного вещества, иными словами, давление пара над раствором P_1 будет пропорционально концентрации растворителя N_1 :

$$P_1 = K_1 N_1.$$

Для раскрытия смысла коэффициента пропорциональности K_1 в этом уравнении применим его для все более и более разбавленных растворов. В пределе, когда $N_1 = 1$, получим $P_1 = P_1^0$. Следовательно, это уравнение может быть записано так:

$$P_1 = P_1^0 N_1, \quad (IV.4)$$

т. е. *давление насыщенного пара над раствором равно его давлению над чистым растворителем, умноженному на мольную долю растворителя.*

Уравнению (IV.4) можно придать и несколько иной вид. В соответствии с (IV.1) $N_1 = 1 - N_2$. Отсюда $P_1 = P_1^0 (1 - N_2) = P_1^0 - P_1^0 N_2$ или $P_1^0 - P_1 = P_1^0 N_2$. Разделив последнее равенство на P_1^0 , получим

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2. \quad (IV.5)$$

Следовательно, *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.*

Мы привели здесь два варианта формулировки *первого закона Рауля* (1886).

2. Температуры кипения и отвердевания

В прямой зависимости от давления насыщенного пара раствора нелетучего вещества находится температура кипения раствора.

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению (при $P=1$ атм 100°C для воды, 80°C для бензола и т. д.). Следует обратить внимание на важное отличие раствора от чистого вещества. Температура кипения раствора отвечает его равновесию с первым пузырьком пара (начало кипения). Действительно, в силу нелетучести растворенного вещества утрата раствором даже ничтожно малого количества испарившейся жидкости приводит к увеличению концентрации раствора. Она будет отличаться от первоначальной и поэтому свойства раствора станут иными.

Вернемся к рис. 53. Понижение давления пара в результате растворения означает необходимость повышения температуры раствора для восстановления нарушенного равновесия. Тогда давление насыщенного пара будет доведено до первоначального (например, атмосферного). Таким образом, температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя.

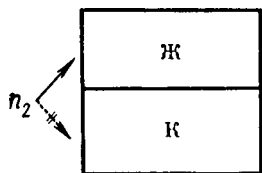


Рис. 55. Равновесие кристаллы — жидкость (схема)

С понижением давления пара над раствором связано понижение температуры отвердевания последнего по сравнению с чистым растворителем (температура отвердевания — это температура, при которой давление пара над жидкостью становится равным давлению пара над твердой фазой). В связи с этим рассмотрим теперь систему при более низкой температуре, когда в равновесии находятся твердая и жидкая фазы (например, лед и вода или кристаллический и жидкий бензол) (рис. 55). Если в такую систему внести растворимое вещество, не переходящее в твердую фазу (например, сахар в первом случае и нафталин — во втором), то равновесие нарушится. Это нарушение связано с конденсацией избытка парообразной фазы, протекающей с выделением тепла. Чтобы восстановить равновесное состояние, необходимо в соответствии с принципом Ле Шателье понизить температуру. Следовательно, температура отвердевания

раствора ниже температуры отвердевания чистого растворителя.

Здесь также надо обратить внимание на важное в данном случае отличие раствора от чистого растворителя. Температура отвердевания раствора отвечает выделению из него первого кристаллика твердой фазы (начало отвердевания), так как выпадение из него даже ничтожно малого количества растворителя приведет к изменению (увеличению) концентрации раствора.

Так как для разбавленных растворов понижение давления пара пропорционально концентрации, то и *повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания разбавленных растворов пропорционально их концентрации*. В данном случае (в отличие от закона Рауля) концентрацию принято выражать моляльностью. Таким образом

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m \quad (IV.6)$$

и

$$\Delta T_{\text{отв}} = K m. \quad (IV.7)$$

Коэффициенты пропорциональности называются соответственно *эбулиоскопической* E (лат. *ebullio* — выкипаю) и *криоскопической* K (греч «криос» — холод) *константами*.

Воспользоваться тем же приемом, с помощью которого мы выяснили физический смысл константы уравнения (IV.4), здесь не представляется возможным. Действительно, хотя математически $E = \Delta T_{\text{кип}}$ и $K = \Delta T_{\text{отв}}$ при $m=1$, однако концентрация $m=1$ столь далека от большого разбавления (342 г тростникового сахара на 1 л воды!), что уравнения (IV.6) и (IV.7) становятся несправедливыми. Чтобы найти численные значения E или K , надо результаты измерения для очень разбавленных растворов пересчитать на 1 моль растворенного вещества. Таким образом, E и K являются *экстраполяционными* и постоянными.

Обе они не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель*. Их зна-

* Можно показать, что

$$E = \frac{R (T_{\text{кип}}^{\circ})_1^2}{1000 \frac{(\Delta H_{\text{пар}}^{\circ})_1}{M_1}} \quad \text{и} \quad K = \frac{R (T_{\text{отв}}^{\circ})_1^2}{1000 \frac{(\Delta H_{\text{отв}}^{\circ})_1}{M_1}},$$

где R — универсальная газовая постоянная. Таким образом, в эти уравнения входят только характеристики растворителя!

Эбуллиоскопические E и криоскопические K константы некоторых растворителей (град/моль)

| Растворитель | E | K |
|----------------------------|-------|------|
| Вода | 0,516 | 1,86 |
| Бензол | 2,57 | 5,12 |
| Уксусная кислота | 3,1 | 3,9 |
| Нитробензол | 5,27 | 6,9 |

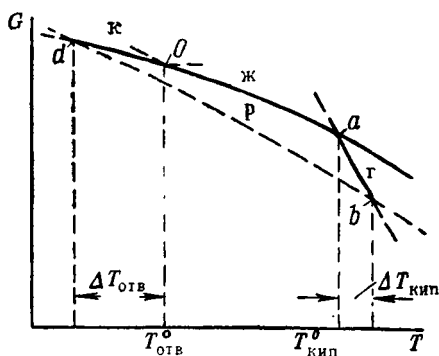


Рис. 56. Зависимость энергии Гиббса G от температуры T над чистым растворителем в различных его агрегатных состояниях и над раствором (схема):

кривые do , oa и ab отвечают чистому растворителю соответственно в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях; кривая db отвечает раствору; $\Delta T_{отв}$ — понижение температуры отвердевания и $\Delta T_{кип}$ — повышение температуры кипения раствора (по сравнению с чистым растворителем)

ны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы.

Связь между повышением температуры кипения и понижением температуры отвердевания можно показать и с помощью рис. 56. На нем представлены четыре кривые, изображающие температурную зависимость энергии Гиббса четырех фаз — твердого, жидкого и газообразного растворителя и раствора. Точка a отве-

чения для некоторых растворителей приведены в табл. 13.

Поскольку $\Delta T_{кип}$ и $\Delta T_{отв}$ изменяются пропорционально числу грамм-молекул, а каждая грамм-молекула содержит одинаковое число молекул ($6,024 \cdot 10^{23}$), то эти характеристики раствора зависят только от числа частиц растворенного вещества. Отсюда второй закон Рауля: *повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания растворов пропорциональ-*

чает кипению, точка o — отвердеванию растворителя; точки b и d — соответственно кипению и отвердеванию раствора. В каждой из этих точек в соответствии с общими критериями равновесия соблюдается равенство энергий Гиббса сосуществующих фаз.

3. Осмотическое давление

Представим себе, что в сосуд a (рис. 57) с чистым растворителем опущен цилиндр b , нижняя половина которого изготовлена из материала, свободно пропускающего молекулы растворителя, но непродоходимого для частиц растворенного вещества (полупроницаемая перегородка)*. В цилиндре свободно может передвигаться запирающий раствор поршень $в$. Это неравновесная система, так как если в растворителе $N_1 = 1$, то в растворе $N_1 < 1$. Поэтому в системе начнется самопроизвольный процесс выравнивания концентраций (он обусловлен той же причиной, что и процесс растворения; см. стр. 142 сл.). При этом молекулы растворителя будут переходить в цилиндр с раствором (обратный переход растворенного вещества исключен). Это явление напоминает перенос растворителя в опыте, описанном на стр. 157, где роль своеобразной полупроницаемой перегородки играла газовая фаза. Процесс самопроизвольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*.

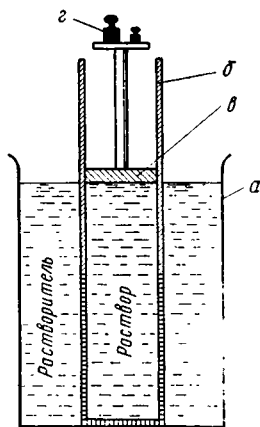


Рис. 57. Схема опыта, поясняющего осмотическое давление:

a — сосуд с растворителем; b — сосуд с раствором; $в$ — поршень; $г$ — груз

* В качестве полупроницаемых перегородок для водных растворов применяются пленки растительного или животного происхождения, а также полученные искусственным путем (пергамент, целлофан). Для изготовления прочных сосудов с полупроницаемыми стенками применяют керамические изделия, поры которых заполняются железистосинеродистой медью $Cu_2 [Fe(CN)_6]$.

В результате осмоса объем жидкости в цилиндре увеличится и поршень поднимется. Чтобы предотвратить возрастание объема с разбавлением раствора и остановить осмос, необходимо извне создать давление на раствор. Для этого на поршень устанавливаются грузики g . Внешнее давление вызывает обратный процесс — выход растворителя из раствора. При определенной нагрузке наступит динамическое равновесие между скоростями входящих в цилиндр и выходящих из него частиц растворителя. Поршень при этом займет первоначальное положение. Давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился, называется осмотическим давлением*.

Изучение осмотического давления для разбавленных растворов показало, что оно не зависит от природы компонентов и возрастает пропорционально концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре, причем коэффициент пропорциональности оказался универсальной константой, численно равной газовой постоянной R . Таким образом,

$$P_{\text{осм}} = cRT. \quad (\text{IV.8})$$

Выражая концентрацию числом молей растворенного вещества в единице объема, вместо (IV.8) получим

$$P_{\text{осм}}V = n_2RT. \quad (\text{IV.9})$$

Уравнение (IV.9) по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа, что позволило голландскому физико-химику Вант-Гоффу (1887), обратившему на это внимание, прийти к выводу, что осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало тот же объем, который занимает раствор (принцип Вант-Гоффа).

Необходимо вновь подчеркнуть, что аналогия, установленная Вант-Гоффом между газообразным и растворенным состоянием вещества, является формальной, так как механизм газового и осмотического давления совершенно различен. Ведь движение молекул в газах хаоти-

* Было бы неправильным в описанном выше опыте снять противодавление (полагая, что в результате подъема уровня раствора создается столб жидкости, вес которой не будет определять осмотическое давление). Ведь переход растворителя в цилиндр понизит концентрацию раствора, т. е. вес столба будет соответствовать осмотическому давлению не первоначально взятого раствора.

ческое, в то время как в растворах, подобно жидкостям, существует ближний порядок, и их структура при низких температурах ближе к строению жидких и твердых тел, чем к «бесструктурному» газовому состоянию.

4. Определение молекулярного веса растворенного вещества

Уравнения, приведенные в трех предыдущих параграфах, позволяют рекомендовать четыре метода определения молекулярного веса.

Придав уравнению (IV.5) вид

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}}, \quad (\text{IV.10})$$

можно определить молекулярный вес растворенного вещества M_2 , зная его навеску g_2 , навеску растворителя g_1 и молекулярный вес растворителя M_1 и измерив при данной температуре P_1 и P_1^0 (последнюю величину можно заимствовать из справочника).

Введя согласно определению в (IV.6) и (IV.7) величину

$$m = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{1000}},$$

после преобразования получаем

$$M_2 = \frac{E g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кпп}} g_1} \quad (\text{IV.11})$$

и

$$M_2 = \frac{K g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{отв}} g_1}. \quad (\text{IV.12})$$

Эти уравнения позволяют найти M_2 подстановкой значений соответствующих величин.

Заменяя в (IV.9) величину n_2 отношением g_2/M_2 , после преобразования находим уравнение

$$M_2 = \frac{g_2 R T}{P_{\text{осм}} V}, \quad (\text{IV.13})$$

позволяющее определить M_2 по навеске g_2 , зная температуру и объем раствора и измерив его осмотическое давление.

5. Некоторые выводы

Естественно, что существует связь не только между $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{отв}}$ (рис. 56), но и связь между последними и ΔP (см. рис. 58). Кривая кипения (конденсации) OA ,

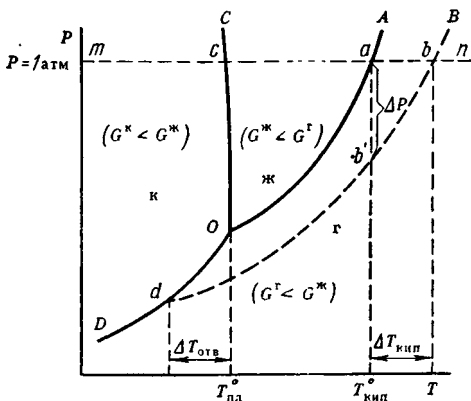


Рис. 58. Взаимосвязь между температурой T и давлением P при равновесии различных фаз (схема):

OA — равновесие жидкость — пар (в каждой точке $G^{\text{ж}} = G^{\text{г}}$); OD — равновесие кристалл — пар ($G^{\text{к}} = G^{\text{г}}$); OC — равновесие кристалл — жидкость ($G^{\text{к}} = G^{\text{ж}}$); dB — равновесие раствор — пар ($G^{\text{р}} = G^{\text{г}}$); O — равновесие кристалл — жидкость — пар ($G^{\text{к}} = G^{\text{ж}} = G^{\text{г}}$); d — равновесие кристалл — раствор — пар ($G^{\text{к}} = G^{\text{р}} = G^{\text{г}}$); $\Delta T_{\text{отв}}$ — понижение температуры отвердевания; $\Delta T_{\text{кип}}$ — повышение температуры кипения; ΔP — понижение давления пара раствора (по сравнению с чистым растворителем)

вдоль которой сосуществуют кипящая жидкость и сухой насыщенный пар и в каждой точке которой $G^{\text{ж}} = G^{\text{г}}$, выражает взаимосвязь между температурой кипения и давлением (пара) над чистым жидким растворителем. Кривая сублимации DO , вдоль которой сосуществуют сублимирующийся твердый растворитель и сухой насыщенный пар ($G^{\text{к}} = G^{\text{г}}$), выражает взаимосвязь между

температурой сублимации и давлением пара над чистым твердым растворителем. Эти кривые смыкаются в тройной точке O , где в равновесии находятся все три фазы — твердая, жидкая и парообразная ($G^k = G^j = G^g$). Из точки O вверх (почти вертикально) идет кривая плавления OC , т. е. сосуществования твердой и жидкой фаз ($G^k = G^j$). Она выражает взаимосвязь между температурой и давлением при плавлении. Кривая Bd относится к раствору; вдоль нее сосуществуют кипящий раствор и сухой насыщенный пар. Она выражает температурную зависимость давления пара над раствором ($G^p = G^g$). Эта кривая в соответствии с первым законом Рауля (стр. 157) располагается ниже кривой OA . Внизу кривая dB заканчивается в новой тройной точке d ($G^k = G^p = G^g$) сосуществования раствора с твердым и парообразным растворителем.

Если данному (например, атмосферному) давлению отвечает горизонталь mn , то абсцисса точки a равна температуре кипения растворителя, а абсцисса точки b — температуре кипения раствора, т. е. $\Delta T_{\text{кип}} = |ab|$. Опустив из точки a перпендикуляр на кривую dB , получим точку b' ; ее ордината равна давлению пара над раствором, т. е. понижение давления пара под раствором $\Delta P = |ab'|$. Наконец, расстояние между абсциссами точек O и d равно понижению температуры отвердевания $\Delta T_{\text{отв}}$. Из рис. 58 ясно видно, что чем концентрированнее раствор, т. е. чем ниже будет пунктирная кривая, тем больше будут значения ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{отв}}$.

Графика, иллюстрирующего одновременно все четыре рассмотренных свойства, не может быть, так как последнее (осмотическое давление) в отличие от остальных трех относится к неравновесной системе.

Изучение свойств разбавленных растворов представляет не только теоретический, но и практический интерес. Достаточно напомнить о возможности определения молекулярного веса и о том, что нередко приходится иметь дело с растворами плохо растворимых веществ, которые сама природа сделала очень разбавленными. Кроме того, хотя уравнения (IV.4), (IV.6), (IV.7) и (IV.9), отражающие предельные законы, как и закон Генри, относятся к разведенным (строго говоря, к бесконечно разведенным) растворам, однако с некоторой погрешностью ими можно пользоваться и при умеренном разбавлении. Для концентрированных же растворов, где они совершенно неприменимы, ими можно воспользоваться для грубой ориентировки, что тоже небесполезно.

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих последнее соображение.

Уравнение (IV.4) позволяет понять, почему гигроскопичные вещества (например, $MgCl_2$) на воздухе распыляются, а некоторые, наоборот, выветриваются.

На основании уравнения (IV.6) легко ориентироваться в выборе веществ для получения бани с возможно бóльшей температурой кипения. Надо подобрать вещество, максимально растворимое в растворителе, который в свою очередь отвечал бы двум требованиям: обладал бы наибольшей температурой кипения и наименьшей удельной теплотой парообразования*.

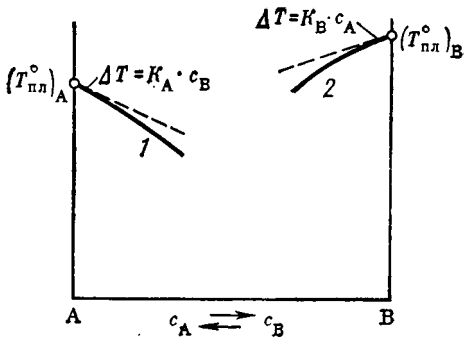


Рис. 59. Понижение температуры отвердевания одного вещества в результате растворения в нем другого вещества (схема):

1 — В растворено в А; 2 — А растворено в В (отрезок АВ принят за 100%; вертикали А и В отвечают чистым компонентам)

Уравнение (IV.9) делает понятным все еще существующий разницей в значениях точек плавления некоторых веществ: ничтожная примесь сильно уменьшает температуру плавления веществ (особенно тугоплавких)*. Оно также позволяет осмыслить следующее обстоятельство: вопреки тому, что температура окружающей среды ниже температуры отвердевания вещества, оно нередко остается жидким. Этот парадоксальный факт объясняется гигроскопичностью. Например, уксусная кислота ($t_{пл} = 16,7^\circ C$) и глицерин ($t_{пл} = 19^\circ C$) не отвердевают даже при сравнительно низкой температуре в помещении. На снижении температур отвердевания раствора по сравнению с чистым растворителем основано действие соли, которой посыпают лед и снег (при небольшом морозе) для их таяния.

Очевидно, с уравнением (IV.7) можно связать и получение легкоплавких сплавов, и действие флюсов.

Явление осмоса играет очень важную роль в жизнедеятельности животных и растений. Оболочки клеток представляют собой перепонки, легко проницаемые для воды, но почти непроницаемые для веществ, растворенных в клеточном соке. Поэтому пресноводные рыбы не могут жить в соленой воде (где $P_{осм} \cong 28$ атм), а морские рыбы — в пресной. Этим же объясняется и то, что когда мы ныряем

* См. подстрочное примечание на стр. 159.

в реке, открыть глаза больно, в то время как в море, где концентрация солей выше и приближается к концентрации солей в клетках роговицы, эта боль ощущается гораздо слабее. Физиологический раствор (0,9%-ный водный раствор NaCl) на человека и теплокровных животных оказывает благотворное действие, так как его осмотическое давление (~ 7 атм) и солевой состав близки к осмотическому давлению и солевому составу плазмы крови.

Для очистки веществ весьма перспективным является так называемый обратный осмос — разделение раствора за счет приложения к нему давления, превышающего осмотическое. Расчеты показывают, что этот метод значительно дешевле традиционных способов разделения (например, вымораживанием, дистилляцией и др.). Его применение особенно целесообразно для смесей сходных веществ (например, изомеров).

Вновь подчеркнем, что все рассмотренные уравнения справедливы лишь для разбавленных растворов. Поэтому, например, прямые, отвечающие уравнению (IV.7), в общем случае будут распространяться на очень небольшую концентрационную зону. Она может оказаться и значительной. Но затем эти линии в ту или иную сторону искривляются (рис. 59; см. стр. 257 сл., 266 сл.).

ГЛАВА III

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Описанные в гл. II закономерности и, в частности, уравнения (IV.4), (IV.6), (IV.7) и (IV.9) справедливы лишь для очень разбавленных растворов нелетучих веществ при условии, что размеры их частиц в чистом состоянии и в растворе одинаковы (неэлектролиты).

Сохранив первые два условия, рассмотрим теперь растворы электролитов.

Электропроводность металлов в твердом и в расплавленном состоянии обуславливается тем, что между их частицами осуществляется металлическая связь за счет свободно перемещающихся электронов электронного газа (*проводники первого рода*).

Почти все чистые жидкости, газы и большинство твердых неметаллических тел электрический ток не проводят (непроводники). Но в растворенном или расплавленном состоянии многие неметаллические вещества тоже проводят электрический ток. Их проводимость существенно отличается от проводимости металлических проводников: прохождение тока через растворы и расплавы сопровождается разложением вещества — *элек-*

тролизом. Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток при одновременном протекании химического процесса, называются *электролитами* (*проводники второго рода*).

1. Электропроводность

Электропроводность растворов электролитов значительно ниже электропроводности металлов и зависит от концентрации раствора. Опытным путем обычно определяют не электропроводность, а сопротивление прохождению тока. Электропроводность раствора является величиной, обратной сопротивлению:

Эквивалентная электропроводность λ ($\text{см}^2/\text{ом}$) от разбавления V (л/г-экв) для водных растворов некоторых электролитов при $t=25^\circ\text{C}$

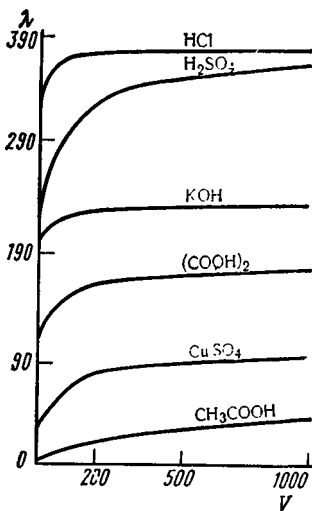


Рис. 60. Зависимость эквивалентной электропроводности λ ($\text{см}^2/\text{ом}$) от разбавления V (л/г-экв) для водных растворов некоторых электролитов при $t=25^\circ\text{C}$

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1}.$$

Электропроводность столбика раствора между двумя отстоящими друг от друга на 1 см электродами, каждый из которых имеет площадь 1 см^2 , называется *удельной электропроводностью* κ . С разбавлением раствора она уменьшается, так как уменьшается относительное количество электролита. Электропроводность раствора, содержащего 1 г-экв растворенного вещества, весь объем которого заключен между двумя параллельно расположенными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см, называется *эквивалентной электропроводностью* λ . Очевидно,

$$\lambda = \kappa V, \quad (\text{IV.14})$$

где V — объем (см^3), занимаемый грамм-эквивалентом растворенного вещества.

В отличие от удельной эквивалентности электропроводность растет с увеличением разбавления, стремясь к некоторому пределу (рис. 60).

Таковы факты. Прежде чем обратиться к их толкованию и количественным выводам, рассмотрим основные положения теории электролитической диссоциации.

2. Основы теории электролитической диссоциации

Еще в начале прошлого века, излагая свою теорию электролиза, профессор Юрьевского (ныне Тартуского) университета Ф. И. Гротгус (1805) высказал мнение, что в растворе под действием тока растворенное вещество распадается на противоположно заряженные частицы, которые нейтрализуются на электродах. Позже Фарадей (1833) назвал подобные заряженные частицы ионами (от греч. «ион» — идущий). В 1878 г. петербургский профессор Р. Э. Ленц, исследуя электропроводность растворов, высказал предположение, что молекулы веществ уже при растворении могут распадаться на ионы. Все эти и подобные высказывания оставались предположениями и тогда, когда шведский ученый Аррениус (1887) занимался исследованиями электропроводности растворов. Закономерности в изменениях эквивалентной электропроводности с концентрацией указывали на то, что в растворе молекулы электролита, очевидно, распадаются на ионы. Из хода кривых на рис. 60 вытекает, что сначала распадается часть электролита, а по мере разбавления раствора диссоциация увеличивается, что и ведет к росту λ .

К этому времени Вант-Гофф (1887) установил, что в растворах солей, кислот и оснований изменение осмотического давления превышает вычисленное по уравнению (IV.9). Подобные отклонения измеренных величин от вычисленных по соответствующим уравнениям наблюдаются в сторону повышения для температуры кипения и в сторону понижения для температуры отвердевания этих растворов. Так, например, молекулярный вес газообразного NaCl равен 58,5, а на основании криоскопических измерений (стр. 163) он оказался равным примерно 30.

Не зная, чем можно объяснить эти отклонения, но стремясь сделать соответствующие уравнения пригодными для этих растворов, Вант-Гофф ввел в них поправочный множитель i , названный *изотоническим коэффициентом*

том *. Подстановка коэффициента Вант-Гоффа i в уравнение осмотического давления и в уравнения закона Рауля делает их пригодными для разбавленных растворов всех веществ, в том числе и для растворов солей, кислот и оснований. Коэффициент i вводится в соответствующие уравнения как множитель. Для растворов электролитов вместо (IV.4), (IV.6), (IV.7) и (IV.9) получим, соответственно,

$$\Delta P = ic, \quad (IV.15)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEm, \quad (IV.16)$$

$$\Delta T_{\text{отв}} = iKm, \quad (IV.17)$$

$$P_{\text{осм}} = icRT, \quad (IV.18)$$

где $i > 1$. Таким образом,

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P}, \quad (IV.19)$$

$$i = \frac{\Delta T'_{\text{кип}}}{\Delta T_{\text{кип}}}, \quad (IV.20)$$

$$i = \frac{\Delta T'_{\text{отв}}}{\Delta T_{\text{отв}}}, \quad (IV.21)$$

$$i = \frac{P'_{\text{осм}}}{P_{\text{осм}}}, \quad (IV.22)$$

где $\Delta P'$, $\Delta T'_{\text{кип}}$, $\Delta T'_{\text{отв}}$ и $P'_{\text{осм}}$ — измеренные величины понижения давления пара, повышения температуры кипения, понижения температуры отвердевания и осмотического давления, а ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{отв}}$ и $P_{\text{осм}}$ — те же величины, вычисленные соответственно по уравнениям (IV.4), (IV.6), (IV.7) и (IV.9).

Аррениус нашел, что соли, кислоты, основания и другие вещества, для которых $i > 1$, являются электролитами. Он установил, что подобно изменению эквивалентной электропроводности для растворов этих веществ коэффициент i растет с разбавлением (для неэлектролитов $i = 1$).

Эти отклонения нельзя было объяснить ничем иным, кроме как увеличением числа растворенных частиц, т. е. диссоциацией молекул электролита в растворе на более мелкие частицы.

Установив, что величины коэффициентов i , получен-

* Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими.

ные измерением понижения точки отвердевания, совпадают с подсчитанными им самим на основании его данных из электропроводности, т. е. что растворы электролитов ведут себя аналогично и при пропускании электрического тока, и в его отсутствие, Аррениус окончательно убедился, что диссоциация молекул растворенных электролитов на ионы происходит уже при самом растворении; независимо от того, пропускают через раствор электрический ток или нет. Такой распад электролитов на ионы под действием растворителя получил название *электролитической диссоциации*. Благодаря этому процессу в растворе увеличивается число частиц, что и ведет к повышению осмотического давления и к значению $i > 1$. Все это означает, что на рис. 56 и 58 кривые растворов при одной и той же концентрации расположатся для электролитов ниже, чем для неэлектролитов.

Тщательное изучение коэффициента i показало, что лишь в некоторых случаях он имеет близкое к целому числу значение. Так, например, если в разбавленном растворе KCl величина $i \cong 1,85$, а для $SrCl_2$ $i \cong 2,5$, то для уксусной кислоты CH_3COOH $i \cong 1,05$. Из этого можно заключить, что не все электролиты полностью диссоциируют в растворе на ионы. Если бы происходила полная диссоциация, тогда и для KCl, и для CH_3COOH коэффициент i должен был бы равняться двум, поскольку каждая из молекул этих соединений может диссоциировать на два иона.

О неполной диссоциации на ионы многих электролитов в растворе говорит также и возрастание эквивалентной электропроводности с разбавлением. При повышении концентрации, наоборот, эквивалентная электропроводность уменьшается. Поэтому процесс электролитической диссоциации можно считать обратимым.

В подобных равновесных системах часть молекул остается недиссоциированной на ионы. Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул электролита при данных условиях пользуются понятием *степени диссоциации*. *Степень электролитической диссоциации α равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул.* (Подобной величиной мы пользовались и ранее: см. стр. 77).

Можно предположить, что эквивалентная электропроводность растворов электролитов пропорциональна

степени их электролитической диссоциации в растворах:

$$\lambda = K\alpha. \quad (IV.23)$$

Из рис. 60 следует, что при очень большом разбавлении электролиты полностью распадаются на ионы, т. е. в этих условиях $\alpha = 1$ (см. также стр. 184). Таким образом, воспользовавшись приемом, аналогичным приему нахождения константы уравнения (IV.4), приходим к выводу, что

$$K = \lambda_{\infty},$$

где λ_{∞} — эквивалентная электропроводность при очень большом (бесконечном) разбавлении. Подставляя это значение K в (IV.23), получим

$$\lambda = \lambda_{\infty}\alpha,$$

откуда

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (IV.24)$$

т. е. степень электролитической диссоциации равна отношению эквивалентной электропроводности при данном разбавлении к эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении. Удобно определять α также с помощью коэффициента i , который сравнительно легко находится эбульно- или криоскопическим методом.

Рассмотрим раствор, содержащий, например, одну грамм-молекулу электролита, т. е. N_0 молекул. Если каждая из них распадается на m ионов, то при степени диссоциации α в растворе образуется $N_0 m \alpha$ ионов. Число недиссоциированных молекул составит $N_0 - N_0 \alpha = N_0(1 - \alpha)$. Общее число частиц (молекул и ионов) после растворения будет равно $N_0 m \alpha + N_0(1 - \alpha)$. Отношение этого числа к числу растворенных молекул и даст изотонический коэффициент:

$$i = \frac{N_0 m \alpha + N_0(1 - \alpha)}{N_0} = \frac{N_0 [(m - 1)\alpha + 1]}{N_0} = (m - 1)\alpha + 1,$$

откуда

$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1} \quad (IV.25)$$

В водном растворе к сильным электролитам относятся почти все соли, многие неорганические кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , HBr , HI и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электро-

литами средней силы являются водные растворы некоторых органических и неорганических кислот (щавелевой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, муравьиной HCOOH , сернистой H_2SO_3 , фосфорной H_3PO_4 и др.). К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как растворы H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , гидроксиды многих *d*-элементов [$\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.], а также водные растворы некоторых солей [HgCl_2 , $\text{Mg}(\text{CN})_2$, CdCl_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и др.].

Все вышеизложенное и составило основу теории электролитической диссоциации Аррениуса. В ней не учитывается взаимодействие между ионами в растворе и между ионами растворенного вещества и растворителем. Поэтому в том виде, в котором излагал ее Аррениус, эта теория охватывала лишь крайне разбавленные растворы слабых электролитов.

3. Образование растворов

Сказанное на стр. 137 и сл. относилось к растворам вообще, а поэтому в частности и к растворам электролитов. Теперь мы остановимся на последних подробнее, по-прежнему имея в виду главным образом водные растворы (о неводных растворах см. гл. V).

Особенность растворов электролитов обусловлена, во-первых, тем, что в них находятся заряженные частицы, во-вторых, что эти частицы имеют заряд разного знака. Основная составляющая взаимодействий в таких растворах — это взаимодействие между ионами и молекулами растворителя. Ион оказывает значительное поляризующее влияние — индуцируемый им дипольный момент в молекулах растворителя соизмерим с дипольным моментом молекул даже такого полярного растворителя, каким является вода (поэтому введение в воду первых порций электролита вызывает особенно большое возмущающее действие).

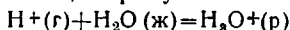
Однако было бы неправильным считать, что все сводится к взаимодействию заряженных частиц со средой, к действию электростатических сил. Так, может происходить частичный или полный перенос электронов от ионов к молекулам растворителя, приводящий к перераспределению заряда между ионом и его сольватной оболочкой. При больших концентрациях растворенного вещества, а для растворителя с низкой диэлектрической проницаемостью и при сравнительно небольших его

концентрациях, в результате усиления влияния заряженных частиц друг от друга могут образоваться ионные пары и более сложные группировки, содержащие как ионы, так и молекулы.

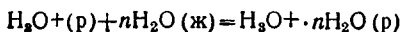
Характер и интенсивность взаимодействия между всеми этими частицами определяются природой компонентов. Так, в водных растворах она различна для ионов H^+ , ионов с s -оболочкой, с незавершенной d -оболочкой и т. д.

Ион в растворе резко отличается по свойствам от нейтрального атома этого же элемента. Объясняется это тем, что химические свойства атома обуславливаются способностью нейтральной частицы отдавать или принимать электроны с образованием химической связи. Например, атом калия вступает в химическую реакцию с водой, отдавая ей свой электрон. Ион калия валентного электрона не имеет и поэтому с водой химически не взаимодействует. Атом хлора способен принимать электрон, в то время как ион хлора этой способностью не обладает. Поэтому связь иона с молекулами растворителя может осуществляться разнообразными силами, начиная со слабых дисперсионных, водородных, электростатических и кончая донорно-акцепторными. Чисто ковалентная и ионная связи обычно не реализуются. Поэтому-то растворы нельзя назвать истинными химическими соединениями. Однако прочность связи между компонентами раствора иногда достигает больших величин. Ионы всегда сольватированы. Так, в воде нет ионов Cu^{2+} , а существуют комплексные ионы $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Об этом можно судить по тому, что безводная соль $CuSO_4$ бесцветна, в то время как ее раствор окрашен в голубой цвет. Аналогично образуются гидратированные ионы $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и др. Многие из них довольно прочны и при испарении воды выделяются в виде кристаллогидратов. Примерами могут служить $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Особый характер носит гидратация иона водорода. Сначала протон H^+ вступает в химическую реакцию с одной молекулой воды, образуя ион гидроксония:

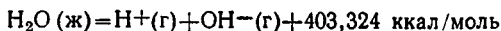


затем последний (в котором все протоны равноценны) может гидратироваться с некоторым числом молекул воды:

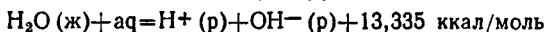


наиболее устойчивой является конфигурация $H_9O_4^+$ ($H_3O^+ \cdot 3H_2O$) *. Такая схема обосновывается термодинамическими расчетами теплоты гидратации иона водорода.

Разложение воды на свободные газообразные ионы происходит по реакции



Диссоциации воды в растворе с образованием гидратированных ионов соответствует уравнение



Теплота гидратации ионов воды будет равна

$$\Delta H_{\text{гидр}} = 13,335 - 403,324 = -390,0 \text{ ккал/моль}$$

Следовательно, теплоты гидратации ионов очень велики и имеют порядок величины теплот химических реакций. Хотя последний из рассмотренных процессов протекает с возрастанием числа частиц, однако для него $\Delta S < 0$ ($-19,35$ э. е.). Это объясняется значительным упорядочивающим влиянием молекул воды в результате сольватации ими ионов.

Ввиду того, что негидратированные ионы в растворе отсутствуют, свойства растворов определяются составом гидратированных ионов. Так, свойства водных растворов Cr^{3+} обусловлены свойствами аквакомплекса $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, а кислая реакция $CrCl_3(р)$ — его диссоциацией, например $[Cr(H_2O)_6]^{3+} = [Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$.

Под влиянием поля ионов меняется и строение растворителя.

В непосредственной близости от иона располагается структурированный растворитель. Число его частиц, находящихся в этом сольватном слое, называется *координационным числом сольватации*. Для большинства катионов оно равно 4, 6 или 8. При записи различных уравнений (электролитической диссоциации, взаимодействия между ионами) обычно координационная сфера ионов не указывается.

Гидратированный ион не представляет собой заряженный шарик, облепленный некоторым количеством молекул воды. Он входит в структуру жидкого раствора как полноправный ее участник. Известно, что вода обладает ближним порядком, т. е. представляет собой как

* Поэтому запись $H^+(р)$ является условной.

бы размытую легко деформируемую кристаллическую структуру, напоминающую структуру льда. Каждая молекула ее связана с четырьмя соседними, образуя тетраэдрическую ячейку. Внутри этой ячейки имеется пустота, размер которой превышает размер молекулы

воды (рис. 61). Попадая в такую структуру, простейший небольшой ион благородногазового типа может занять место любой из молекул воды. При этом силами электростатического притяжения или другого вида взаимодействия он плотно свяжется с ближайшим окружением из молекул воды. В простейшем случае при этом наблюдается выделение первичной теплоты растворения. Более сложные ионы могут вовлечь в сферу своего действия и отдаленные слои молекул воды. В этом случае и само взаимодействие усложняется. Выделяемая при этом энергия называется вторичной теплотой гидратации.

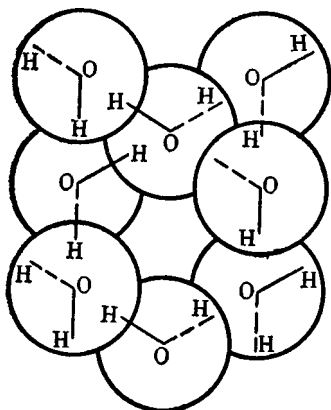


Рис. 61. Элемент структуры воды

Крупные ионы (например, UO_2^{2+} и др.) попадают в тетраэдрические пустоты и связываются с большим числом молекул воды. В этом случае благодаря большому размеру иона может произойти значительное нарушение структуры воды и растворенное вещество резко изменит свойства растворителя.

Ионы в растворе могут, меняясь местами с окружающими молекулами воды, перемещаться из одного тетраэдра в другой (трансляционное движение). Этим обуславливаются и электропроводность, и теплопроводность растворов, а также и многие другие их свойства.

Как мы уже отмечали, ориентирующее влияние ионов на молекулы воды очень велико. Поэтому оно, по-видимому, распространяется за пределы первой гидратной сферы, т. е. между упомянутым слоем и молекулами воды, характеризующимися собственной (неискаженной) структурой растворителя, располагается промежуточная сфера «возбужденных» молекул воды. Все три структур-

ные зоны растворителя находятся в равновесии между собой. Таким образом, эффект внедрения иона в растворитель можно расчленить на две составляющие — непосредственное связывание ионом молекул растворителя и его воздействие на первичную структуру последнего. Благодаря уплотнению молекул растворителя вокруг иона процесс сольватации обычно сопровождается сжатием раствора.

С возрастанием концентрации электролита зона неискаженной и частично искаженной структуры воды сокращается. При концентрации, отвечающей связыванию всех молекул растворителя в первичные сольватные оболочки, достигается *граница полной сольватации*. Понятие об этой границе было введено К. П. Мищенко и А. М. Сухотиным. Ей отвечает такая концентрация раствора, которой соответствует сумма координационных чисел катионов и анионов, т. е. отсутствие свободного растворителя и наибольшая удаленность ионов друг от друга. При дальнейшем увеличении содержания растворенного вещества начинается борьба за молекулы растворителя. В этой конкуренции одерживают верх ионы, обладающие меньшим размером и бóльшим зарядом. В результате происходит либо образование кристалло-сольвата, либо, например, в случае водного раствора хлористого водорода, формирование недиссоциирующих летучих молекул растворенного вещества.

Сольватация существенным образом меняет и свойства иона, так как диполи молекул воды оказывают большое деформирующее действие на ион; это приводит к образованию новой электронной системы с собственным уровнем энергии, резко отличающимся от уровня энергии «невозмущенного» иона.

Все это приводит к выводу, что общепринятая наглядная трактовка процесса растворения — она приведена ниже — представляет собой лишь весьма упрощенную схему.

К ионам на поверхностном слое кристалла притягиваются противоположно заряженными концами полярные молекулы растворителя (рис. 62). При сближении молекул с ионами потенциальная энергия уменьшается и ионы переходят в раствор. По мере накопления ионов в растворе усиливается обратный процесс — кристаллизация. При выравнивании их скоростей наступает равновесие: раствор становится насыщенным.

Диссоциация и ионизация полярных молекул протекают аналогично растворению ионных кристаллов по схеме, приведенной на рис. 63.

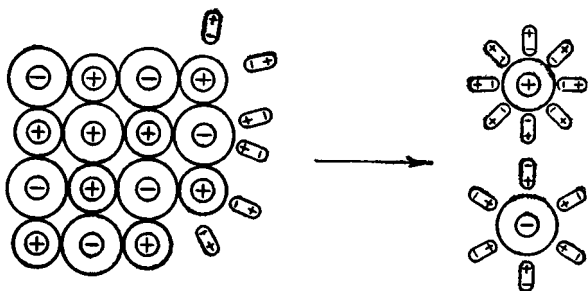
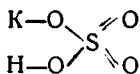


Рис. 62. Механизм процесса диссоциации кристаллического вещества на ионы (схема)

Вещества, в молекулах которых частицы связаны различными видами химической связи, распадаются на ионы сначала по ионным связям, а затем по полярным. Так, например, бисульфат калия



легко диссоциирует по ионной связи $\text{K}-\text{O}$, труднее по полярной связи $\text{H}-\text{O}$ и практически не распадается на ионы по малополярным связям серы с кислородом.

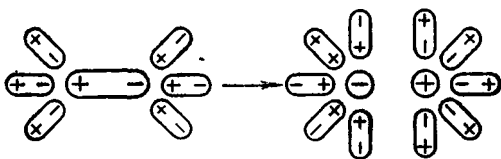


Рис. 63 Механизм диссоциации полярной молекулы в растворе на ионы (схема)

Велики трудности создания математически разработанной теории растворов электролитов. Было бы очень просто, если бы можно было рассматривать такую систему, как совокупность заряженных шариков-ионов в растворителе, представляющем собой непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ . Такая

модель не может дать согласия с опытом. Ведь надо учесть совокупное действие ряда факторов: изменение ϵ растворителя в зависимости от природы ионов и их концентрации, влияние собственного объема ионов, влияние концентрации несвязанного растворителя, возможность формирования сложных (тройных и др.) частиц, изменение энергии сольватации ионов с концентрацией раствора, неполноту диссоциации электролита, изменение структуры раствора с его концентрацией. Обилие этих факторов и различный их вклад (в зависимости от природы компонентов раствора, его концентрации и температуры) делают невозможным их строгий количественный учет во всей совокупности. Современный уровень квантовомеханического и электростатического подходов совершенно недостаточен для этого.

Учитывая интенсивное взаимодействие даже в разбавленных растворах электролитов, уравнение

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{сольв}}, \quad (\text{IV.26})$$

предусматривающее суммирование изменения энтальпии при взаимном удалении ионов от расстояния в кристаллической решетке до бесконечности [например, $K^+A^- = K^+(г) + A^-(г)$] с изменением энтальпии в результате сольватации катионов и анионов [например, $K^+(г) + A^-(г) \xrightarrow{aq} K^+(р) + A^-(р)$], следует считать справедливым лишь для очень разбавленных (теоретически бесконечно разбавленных) растворов.

Первое слагаемое в (IV.26) представляет собой энтальпию разрушения кристаллической решетки. Это большая эндотермическая величина. Второе слагаемое — это примерно равновеликая ей экзотермическая величина. Так, для $MgCl_2$ энергия кристаллической решетки равна 595, а теплота растворения — 37 ккал/моль. Следовательно, по уравнению (IV.26) получаем $\Delta H_{\text{сольв}} = -632$ ккал/моль, т. е. величину порядка тепловых эффектов химических процессов. Поэтому $\Delta H_{\text{раств}}$ по абсолютной величине обычно невелико (от 20 до —40 ккал) и нередко близко к нулю (см. табл. 5). Следовательно, в подобных случаях небольшая погрешность в определении одного из двух слагаемых может привести к качественно неверным результатам (относительно знака величины $\Delta H_{\text{раств}}$, а поэтому и характера влияния

температуры на растворимость*). Для других концентраций $\Delta H_{\text{реш}}$ должна отвечать удалению ионов до среднего расстояния между ними в растворе, а $\Delta H_{\text{сольв}}$ должна учитывать и образование ионных пар, и недиссоциированных молекул, и новых продуктов их взаимодействия с растворителем и т. д.

Теплоты растворения электролитов в органических жидкостях более экзотермичны, чем в воде. Кроме того, экзотермичность $\Delta H_{\text{раств}}$ с температурой в неводных растворах падает; в водных же растворах наблюдается обратное явление — нагревание приводит к более отрицательным значениям $\Delta H_{\text{раств}}$.

Уравнение

$$\Delta S_{\text{раств}} = \Delta S_{\text{реш}} + \Delta S_{\text{сольв}}, \quad (\text{IV.27})$$

аналогичное (IV.26), справедливо и для энтропии растворения.

Чтобы найти теплоту гидратации индивидуальных ионов, надо

$$\Delta H_{\text{сольв}} = (\Delta H_{\text{сольв}})_{\text{K}^+} + (\Delta H_{\text{сольв}})_{\text{A}^-} \quad (\text{IV.28})$$

разделить на составляющие для катионов и анионов. Для этой цели необходимо знать теплоту гидратации хотя бы одного иона. Эта задача может быть решена допущением равенства теплот гидратации изоэлектронных ионов цезия и иода. Разделив суммарную величину теплоты гидратации CsI , определяют ее значение для ионов Cs^+ и I^- , которые используют затем для вычисления ионных теплот гидратации остальных ионов. Величины вычисленных таким образом теплот гидратации отдельных ионов близки к тепловым эффектам химических реакций (см. также стр. 175). Например, $\Delta H_{\text{Cl}^-} = -84$ ккал/г-ион, $\Delta H_{\text{Na}^+} = -101$ ккал/г-ион, $\Delta H_{\text{S}_2^-} = -320$ ккал/г-ион, $\Delta H_{\text{Ca}^{2+}} = -386$ ккал/г-ион. Зная теплоты гидратации отдельных ионов и энергии кристаллических решеток электролитов, можно производить вычисления теплот растворения и, наоборот, по теплотам растворения и теплотам гидратации ионов определять энергию кристаллических решеток (см. рис. 10).

* Имея в виду для температурной зависимости растворимости $\Delta H_{\text{раств}}$ в насыщенном растворе.

Изучение ионных теплот гидратации показало, что их величины зависят от радиусов ионов (рис. 64). Теплота гидратации с ростом радиусов уменьшается; уменьшается и число молекул растворителя, связанных с ионом. Этим объясняется наблюдаемое уменьшение электропроводности растворов от Cs^+ к Li^+ и, наоборот, рост ее в этом порядке в расплавах их солей, где сольватация отсутствует.

Теплоты гидратации ионов возрастают примерно пропорционально квадрату заряда. Приблизительно так же меняются и энтропии гидратации; так, для Э^+ и Э^{2+} последние равны соответственно ~ -15 и -55 э. е. Из этих данных следует, что для малозарядных катионов, учитывая к тому же небольшие, как правило, значения температур, величинами $T\Delta S_{\text{раств}}$ можно пренебречь.

Интенсивность взаимодействия растворителя с ионом зависит от целого ряда факторов: к ним относится и потенциал ионизации I атомов-ионообразователей. Поэтому с I связаны и теплоты, и энтропии сольватации. В растворах многозарядных ионов структурирование растворителя становится столь значительным, что они приобретают свойства, присущие кристаллосольватам. Наоборот, ионы, обладающие деструктурирующим действием (K^+ , NO_3^- и др.), оказывают разрыхляющее влияние на прионную зону сольватов. В последнем случае обычно $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$. Мыслимы и случаи, когда в результате двустороннего переноса заряда между ионами и соприкасающимися с ними молекулами растворителя происходит полный переход электронов, т. е. окислительно-восстановительный процесс, приводящий к коренным изменениям природы раствора. Последнее делает понятным отсутствие высокозарядных ионов в водных растворах. Так, растворение солей Co^{3+} не

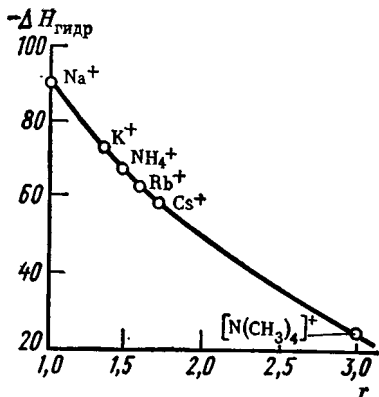


Рис. 64. Зависимость теплоты гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$ (ккал/г-ион) некоторых одновалентных катионов от их радиуса r (Å) при $t=25^\circ\text{C}$

приводит к образованию $\text{Co}^{3+}(\text{p})$ — происходит окислительно-восстановительный процесс, сопровождающийся выделением кислорода.

Располагая значениями $\Delta H_{\text{солев}}$ и $\Delta S_{\text{солев}}$, легко вычислить $\Delta G_{\text{солев}}$. Для этого можно также воспользоваться уравнением Борна*:

$$-\Delta G_{\text{солев}} = \frac{N(ze)^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (\text{IV.29})$$

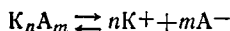
где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя. Это уравнение дает грубо приближенный результат (его вывод не учитывает ни изменения ϵ вокруг ионов, ни их структуру). Однако для больших ионов с небольшими зарядами погрешность вычисления не очень велика. В то же время (IV.29) отвечает примерной пропорциональности $\Delta G_{\text{солев}}$ квадрату заряда ионов (см. выше). Не приходится говорить о качественном согласии с экспериментом: чем больше ϵ , тем значительно $\Delta G_{\text{солев}}$, тем лучше растворяется ионное соединение.

Большое значение ϵ имеют растворители с сильно полярными молекулами. Поэтому электролиты хорошо растворяются (и диссоциируют) в H_2O ($\epsilon=81$), CH_3COOH (57), хуже в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (21), плохо в бензоле (2,5) и в других неполярных жидкостях.

ГЛАВА IV

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Как указывалось выше, электролитическая диссоциация — обратимый процесс. Поэтому для диссоциации растворенных веществ на ионы справедливы общие законы равновесия. Так, для процесса



величина константы равновесия связана со стандартными изменениями энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при реакции равенством (II.20) и уравнение, выражающее константу равновесия, запишется так:

* Вывод (IV.29) можно найти в пособии М. Х. Карапетьянца и С. И. Дракина «Строение вещества». М., «Высшая школа», 1970.

$$K = \frac{[K^+]^n [A^-]^m}{[K_n A_m]} \quad (IV.30)$$

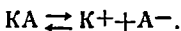
Ионную концентрацию находят умножением мольной концентрации электролита на степень диссоциации α и на число n , показывающее, сколько ионов данного вида образуется при распаде одной молекулы.

Закон действующих масс в виде (IV.30) справедлив лишь для слабых электролитов в их разбавленных растворах. При его применении к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать поправочные коэффициенты (см. стр. 185 и сл.).

Ниже основное внимание уделяется применению уравнений (II.20) и (IV.30) к различным типам ионных равновесий — диссоциации слабых электролитов (в том числе воды и плохо растворимых солей, комплексных ионов) и гидролизу. Во всех случаях, если это не оговорено специально, подразумевается, что константа равновесия относится к 25° С.

1. Равновесие в растворах слабых электролитов

При растворении слабого бинарного электролита KA в растворе установится равновесие



Применяя к нему закон действующих масс, можно написать:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} \quad (IV.31)$$

Если растворен 1 моль электролита, у которого степень электролитической диссоциации равна α , то

$$[KA] = \frac{1-\alpha}{V}, \quad [K^+] = \frac{\alpha}{V} \quad \text{и} \quad [A^-] = \frac{\alpha}{V},$$

где V — объем раствора. Подставляя эти величины в уравнение (IV.31), получим

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c, \quad (IV.32)$$

где c — мольная концентрация. Это уравнение называется *законом разбавления* (Оствальд, 1888). Оно выра-

жает не изменение K в зависимости от c (для данного электролита при постоянной температуре $K = \text{const}$), а зависимость α от c .

Чем больше K , тем значительнее диссоциация электролита. Так, увеличение K в ряду кислот $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$, обусловленное отталкиванием электронов от связи OH электроотрицательным атомом хлора, означает вместе с тем и рост α в этом ряду.

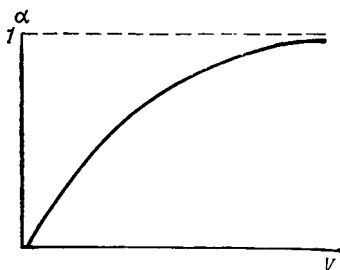


Рис. 65. Изменение степени электролитической диссоциации α с разбавлением V (схема)

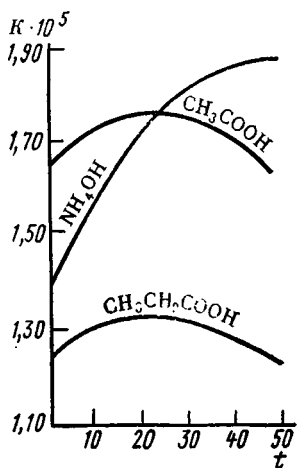


Рис. 66. Зависимость константы диссоциации K некоторых слабых электролитов в водных растворах от температуры t ($^{\circ}\text{C}$)

Согласно (IV.32) степень электролитической диссоциации слабого электролита с разбавлением раствора растет. Так, в растворе, содержащем 1 моль CH_3COOH в 1 л H_2O , $\alpha = 0,0038$ (0,38%), возрастая при стократном разбавлении до 0,041 (4,1%), а при десятикратном — до 0,306 (30,6%).

Схематически эта зависимость представлена на рис. 65. При очень большом разбавлении α достигает предела. Естественно, что рис. 65 подобен рис. 60. Иногда уравнению (IV.32) придают иной вид. Подставляя в него значение α из уравнения (IV.24), получим

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)V} \quad (\text{IV.33})$$

С помощью этого уравнения можно вычислить константу

электролитической диссоциации на основании измерений электропроводности.

Константа электролитической диссоциации K является характерной величиной для данного электролита и растворителя и зависит лишь от температуры. Повышение температуры оказывает различное влияние на K (рис. 66). Для многих веществ K проходит через максимум. В соответствии с принципом Ле Шателье это объясняется переменной знака $\Delta H_{\text{раств}}$, связанной с различным влиянием температуры на электролитическую диссоциацию молекул и на гидратацию ионов.

2. Растворы сильных электролитов

Строго говоря, закон действующих масс применим лишь к идеальным газам и идеальным растворам, поскольку при его выводе не учитываются силовые поля частиц. Опыт показывает, что он применим и к разбавленным растворам слабых электролитов и неэлектролитов. Так, например, константа электролитической диссоциации уксусной кислоты с изменением концентрации остается величиной постоянной. Но даже для очень разбавленных растворов сильных электролитов уравнение (IV.30) неприменимо — вопреки уравнению (II.20)

$$K = f(c)$$

Можно предположить, что сильные электролиты в растворах полностью распадаются на ионы. Спектральные и оптические исследования подтверждают отсутствие в растворе сильных электролитов нейтральных молекул, в то время как в растворах слабых электролитов недиссоциированные молекулы обнаруживаются. Но тогда следовало бы ожидать, что для раствора NaCl $i=2$. Однако этого не наблюдается. Только в предельно разбавленных растворах поваренной соли значение i приближается к двум.

Эквивалентная электропроводность растворов сильных электролитов не остается постоянной при изменении концентрации, как этого можно ожидать при полной диссоциации, а увеличивается с ростом разбавления. В то время как подобные факты для растворов слабых электролитов хорошо объяснимы с помощью представления о степени диссоциации, для растворов сильных

электролитов многое остается непонятным. Таким образом, нельзя отрицать факт полной диссоциации в растворах сильного электролита на ионы и в то же время трудно просто объяснить многие их свойства. Причина некоторого сходства свойств растворов сильных электролитов со слабыми заключается, очевидно, в следующем. Ионы сильного электролита в растворе взаимодействуют друг с другом благодаря наличию значительных электростатических сил, действующих между ними. Это взаимодействие усиливается с ростом концентрации, т. е. с уменьшением расстояния между ионами. При этом каждый ион в растворе окружается ближайшими противоположно заряженными ионами, в то время как ионы одноименного знака располагаются дальше. Так каждый ион окружается роем других ионов. В системе создаются условия для равномерного размещения ионов подобно их положению в кристаллах, но на более удаленном друг от друга расстоянии. При этом ионы сольватируются, что также отражается на их свойствах и свойствах растворителя.

Такое взаимодействие ионов друг с другом и растворителем отражается на скорости их движения в электрическом поле, что ведет к понижению электропроводности с концентрацией.

Кроме описанных явлений, в растворах сильных электролитов при повышенных концентрациях может происходить *ассоциация ионов*. Так, в водных растворах, например, установлено образование ионов BaCl^+ , AgCl_2^- , LiCl_2^- и др. При разбавлении эти частицы диссоциируют. Поэтому с повышением концентрации сильных электролитов даже при полной их диссоциации происходят изменения свойств раствора, аналогичные тому, как если бы при этом уменьшалась степень диссоциации электролита. Ясно, что эти изменения не связаны с изменением истинной степени диссоциации, как это имеет место у слабых электролитов, а обуславливаются проявлением кажущейся степени диссоциации. Последняя, в свою очередь, не отражается концентрацией раствора, чем и обуславливается неприменимость закона действующих масс при подстановке в него истинных концентраций растворов электролитов.

Формальный выход из положения был предложен американским ученым Льюисом (1907). Он ввел поня-

тие о кажущейся концентрации, которую назвал активностью (a). Активность — это величина, подстановка которой вместо концентраций в уравнение закона действующих масс делает его справедливым (для всех электролитов и неэлектролитов) при любых концентрациях. Она выражает активную концентрацию вещества и, не представляя какого-либо реального его свойства, отражает суммарно все возможные процессы в растворе. Поэтому введение активности не раскрывает механизма процессов взаимодействия ионов и растворителя. Это лишь удобный прием, позволяющий находить свойства любых растворов. Активность связана с концентрацией уравнением

$$a = \gamma c, \quad (\text{IV.34})$$

где γ — коэффициент активности. Последний характеризует отличие свойств растворов сильных электролитов и вообще реальных растворов от идеальных растворов.

Для предельно разбавленных растворов, где отсутствуют силы взаимодействия ионов из-за их отдаленности друг от друга, $a = c$, т. е. $\gamma = 1$. Величину γ часто рассматривают как «кажущуюся» степень диссоциации сильных электролитов. Активность ионов, так же как и концентрация, выражается в г-ион/л и является как бы их эффективной концентрацией.

Активность и коэффициент активности можно определить на основании экспериментальных данных (по повышению точек кипения и понижению точек отвердевания растворов, а также по давлению пара над раствором и другими методами).

3. Диссоциация кислот, оснований и солей в воде

Кислоты в воде диссоциируют на ионы водорода (гидроксония) и на анион*. В табл. 14 приведены значения констант диссоциации некоторых электролитов в воде.

Максимальное число ионов водорода, образующихся из одной молекулы кислоты, определяет ее основность. В зависимости от разбавления и других условий многоосновные кислоты могут диссоциировать ступенчато, по-

* Более общее определение понятий «кислота» и «основание» см. в гл. V.

следовательно отщепляя один ион водорода за другим. Так, для ортофосфорной кислоты константы диссоциации каждой ступени при 25° С равны:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,11 \cdot 10^{-3},$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,34 \cdot 10^{-8},$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,4 \cdot 10^{-13}.$$

Подобная картина характерна и для других многоосновных кислот: первый ион водорода отрывается от молекулы легче, последующие все труднее, так как возрастает отрицательный заряд кислотного остатка. Поэтому обычно в растворе фосфорной кислоты ионов PO_4^{3-} очень мало.

Таблица 14

Константы ионизации K некоторых веществ и ионов в воде при $t=25^\circ \text{C}$

| Формула | K | Формула | K |
|--------------|----------------------|-------------|----------------------|
| CH_3COOH | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | H_2CO_3 | $3,6 \cdot 10^{-7}$ |
| HCN | $4,9 \cdot 10^{-10}$ | H_2O_2 | $2,4 \cdot 10^{-12}$ |
| HCO_3^- | $4,7 \cdot 10^{-11}$ | $H_2PO_4^-$ | $6,34 \cdot 10^{-8}$ |
| HF | $6,8 \cdot 10^{-14}$ | H_2S | $1,1 \cdot 10^{-7}$ |
| HPO_4^{2-} | $4,4 \cdot 10^{-13}$ | H_2SO_3 | $3,0 \cdot 10^{-2}$ |
| HS^- | $1,3 \cdot 10^{-13}$ | H_3PO_4 | $7,11 \cdot 10^{-3}$ |
| HSO_4^- | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | NH_4OH | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |

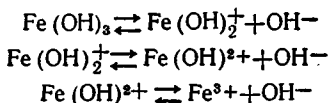
Способность многоосновных кислот диссоциировать ступенчато объясняет их склонность к образованию кислых солей.

Как мы уже отмечали, константа диссоциации в отличие от степени диссоциации не меняется с разбавлением раствора. Поэтому она является важной характеристикой слабого электролита.

Если на силу бескислородных кислот $H_n\bar{Э}$ влияет природа $\bar{Э}$, то сила кислородсодержащих кислот $\bar{Э}^{2m+n}O_m(OH)_n$ зависит как от природы $\bar{Э}$, так и от зна-

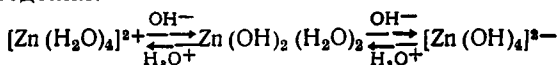
чений m и n . Правда, ввиду большой электроотрицательности атома кислорода он оттягивает электроны от связей $O-H$; поэтому влияние n не является существенным. О сказанном можно судить по значениям первой константы диссоциации кислородсодержащих кислот в водных растворах: $Cl(OH)$, $B(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $Te(OH)_6$ ($m=0$) являются слабыми кислотами (для них $K_1 < 10^{-8}$); $NO(OH)$, $SO(OH)_2$, $IO(OH)_5$ ($m=1$) — значительно сильнее (для них $K_1 = 10^{-5} \div 10^{-2}$); $NO_2(OH)$, $SO_2(OH)_2$ ($m=2$) — сильные кислоты.

Подобно многоосновным кислотам, основания многозарядных катионов могут диссоциировать ступенчато. Например,



Этим объясняется способность оснований многовалентных металлов образовывать основные соли, например $Fe(OH)Cl_2$, $Cu_2(OH)_2CO_3$ и др.

Гидроксиды многих металлов в водных растворах могут диссоциировать и по кислотному, и по основному типам. Примером служит гидроксид цинка. Вот схема его поведения:



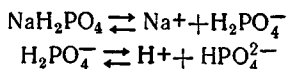
При этом в кислой среде равновесие сдвигается влево, в щелочной — вправо. Это находится в соответствии с законом действующих масс. Оба процесса приводят к образованию очень слабого электролита H_2O .

Соединения, которые в зависимости от условий проявляют как кислотные, так и основные свойства, называются амфотерными или амфолитами (от греч. «амфотерос» — обоюдный, в смысле — двусторонний). К амфотерным электролитам относятся: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Ga(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_2$ и многие другие. Амфотерность проявляется и у соединений, содержащих большие атомы неметаллов, например у NOI . Борная кислота H_3BO_3 при взаимодействии с более сильной фосфорной кислотой H_3PO_4 проявляет основные свойства, давая соль BPO_4 .

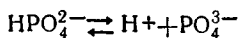
Солями называются электролиты, которые при электролитической диссоциации образуют катионы металлов или сложных групп и одноатомные или многоатомные

анионы. Соли бывают средние (нейтральные) [например, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], кислые (CaHPO_4), основные [$\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$], смешанные [$\text{CaCl}(\text{OCl})$], комплексные [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$], двойные (KMgF_3). Двойными называются те комплексные соли, которые в растворе почти полностью распадаются на ионы солей, из которых они образовались.

Кислые соли диссоциируют ступенчато, легко отщепляя вначале ионы металлов, а затем ионы водорода. Например,

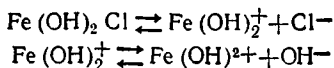


и

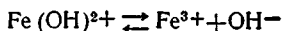


В последних двух ступенях равновесие сдвинуто влево; поэтому ионов H^+ в растворе очень мало.

Основные соли также диссоциируют ступенчато, легко отделяя кислотный остаток, а затем гидроксид-ион OH^- . Например,

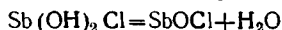


и

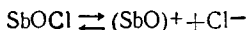


Поэтому при растворении основной соли среда очень слабо щелочная.

Некоторые гидроксосоли, легко отщепляя воду, переходят в оксосоли. Вот один пример:



Оксосоли диссоциируют на оксониевый катион и анион кислоты. В указанном примере



(см. также стр. 209—210).

4. Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабых электролитов

Мы установили (стр. 183), что на состояние динамического равновесия электролитической диссоциации слабого электролита влияет разбавление раствора. Сместить равновесие можно также изменением концентрации одного из находящихся в растворе ионов. Так, для раствора уксусной кислоты



и в соответствии с уравнением

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (\text{IV.35})$$

прибавление хорошо диссоциирующей ее соли (например, CH_3COONa) увеличит концентрацию ионов CH_3COO^- , что поведет к значительному сдвигу равновесия влево и к понижению кислотности среды.

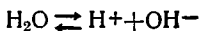
Подобным же образом уменьшается концентрация ионов OH^- при прибавлении к водному раствору аммиака какой-нибудь аммонийной соли. Следовательно, введение в раствор слабого электролита одноименных ионов уменьшает его диссоциацию.

5. Диссоциация воды

Применим закон действующих масс и к воде. Судя по ее электропроводности, она хотя и весьма незначительно, но все же диссоциирует на ионы:



для простоты вместо иона гидроксония по-прежнему будем писать негидратированный ион H^+ , тем более, что это не отразится на выводах *. Итак,



Следовательно, вода является самым типичным амфотерным электролитом, т. е. она может действовать в равной степени и как кислота, и как основание.

Для диссоциации воды на ионы $\Delta H_{298}^\circ = 13,335$ ккал/моль и $\Delta S_{298}^\circ = -19,35$ э. е. (стр. 175). Поэтому в соответствии с уравнением (II.20)

$$-4,576 \cdot 298,2 \cdot \lg K = 13,335 + 19,35 \cdot 298,2,$$

откуда

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Из значения этой величины видно, что вода является очень слабым электролитом. Так как ее степень диссоциации чрезвычайно мала, то пренебрежимо мала и

* Эта замена совершенно условна, так как протонов в воде не может быть (по расчетам существование одного протона требует объема 10^{76} л); см. стр. 174.

концентрация распавшихся молекул по сравнению с концентрацией диссоциированных молекул, поэтому последнюю можно считать величиной постоянной и равной

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18,016} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Подстановка этой величины в выражение константы диссоциации H_2O дает

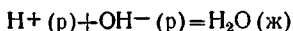
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1,008 \cdot 10^{-14} \cong 10^{-14}.$$

Произведение концентраций водородных и гидроксид-ионов, являющееся при данной температуре постоянной величиной, называется *ионным произведением воды* (K_w). Итак, при 25°C

$$K_w \cong 10^{-14}.$$

Это означает, что увеличение концентрации водородных ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации гидроксид-ионов, и наоборот. Равновесие между ионами H^+ и OH^- существует не только в воде, но и во всех водных растворах. Поэтому указанное соотношение может характеризовать кислотность и основность различных сред.

Для процесса



$\Delta H_{298}^\circ = -13,335$ ккал/моль, т. е. диссоциация воды связана с большой затратой энергии. Отсюда в соответствии с принципом Ле Шателье температура будет оказывать значительное влияние на K_w (рис. 67).

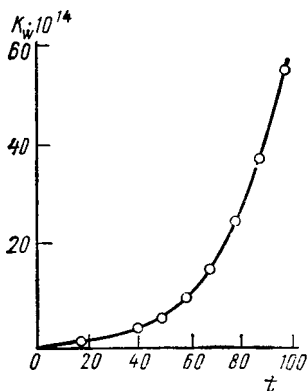


Рис. 67. Зависимость константы диссоциации воды K_w от температуры t ($^\circ\text{C}$)

Так как $K_w \neq 0$, то не может быть водного раствора, в котором величина $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ равнялась бы нулю. Следовательно, в любом водном растворе всегда присутствуют совместно ионы $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$. Для нейтральной среды

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

В кислой среде $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ и $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$; в щелочной среде, наоборот, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ и

$[\text{OH}^-] > 10^{-7}$. Можно пользоваться любой из этих величин, так как

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{и} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Обычно кислотность и щелочность среды принято характеризовать концентрацией водородных ионов.

Строго говоря, постоянство ионного произведения воды справедливо лишь в том случае, если истинные концентрации ионов заменены их активностями. Это особенно важно для водных растворов сильных кислот и оснований, так как для малых $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ значения концентрации и активности практически совпадают.

Для удобства при оценке кислотности и щелочности среды пользуются не концентрацией водородных ионов, а величиной *водородного показателя* рН; он равен отрицательному десятичному логарифму концентрации водородных ионов:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]. \quad (\text{IV.36})$$

Если, например, $[\text{H}^+] = 10^{-5}$, то $\text{pH} = -\lg 10^{-5} = 5$. В нейтральной среде, где $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, $\text{pH} = 7$; в кислой среде, где $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, $\text{pH} < 7$; в щелочной среде, где $[\text{H}^+] < 10^{-7}$, $\text{pH} > 7$. Чем выше концентрация водородных ионов, тем меньше рН. В качестве примера рассчитаем рН раствора, в котором $[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-7}$. В соответствии с (IV.36) получаем $\text{pH} = -\lg 2 + 7 = 6,7$. Водородный показатель может быть больше 14, а также может принимать отрицательные значения (в очень кислой среде).

Водородный показатель измеряется различными методами. Сравнительно грубое, но быстрое определение рН можно произвести с помощью специальных реактивов — *индикаторов*, окраска которых меняется в зависимости от концентрации водородных ионов. Свойства некоторых индикаторов приведены в табл. 15.

Окраска индикатора в области перехода меняется постепенно. Поэтому с помощью различных индикаторов можно определить значение рН. Так, если исследуемый раствор краснеет при прибавлении лакмуса и желтеет от метилового оранжевого, то рН его лежит в пределах от 4,4 до 5,0 (табл. 15). Если далее один из этих индикаторов прибавить к одинаковым количествам испытуемого раствора и эталонного, концентрация водородных

Свойства некоторых индикаторов

| Индикатор | Интервал рН пере- хода окраски | Окраска | |
|--------------------------|--------------------------------------|----------------|-------------------|
| | | в кислой среде | в щелочной среде |
| Метилвиолет | 0—3 | Желто-зеленый | Фиолетово-голубой |
| Метилоранжевый | 3,1—4,4 | Красный | Желтый |
| Лакмус | 5—8 | » | Синий |
| Фенолфталеин | 8,3—10,0 | Бесцветный | Красный |
| Индигокармин | 12—14 | Голубой | Желтый |

ионов для которого известна, то путем сравнения окраски можно установить довольно точное значение рН (колориметрический метод).

6. Буферные растворы

Получить очень разбавленные растворы кислот или щелочей с постоянным значением рН путем разбавления сильных кислот или оснований невозможно, так как незначительные количества CO_2 из воздуха, щелочей из стекла или загрязнений в дистиллированной воде могут заметно изменить реакцию таких растворов. Тем не менее, в лабораторной практике часто требуется иметь раствор с вполне определенным и устойчивым значением рН. Такие растворы готовят смешиванием слабых кислот или слабых оснований с их солями.

Рассмотрим в качестве примера раствор, содержащий уксусную кислоту и ацетат натрия. Из уравнения (IV.35) следует, что

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}. \quad (\text{IV.37})$$

При введении в раствор хорошо диссоциирующего ацетата натрия диссоциация кислоты подавляется. В результате этого концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH становится почти равной общей концентрации кислоты, а концентрация CH_3COO^- — общей концентрации соли. Тогда (IV.37) можно записать так:

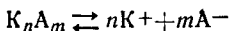
$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}. \quad (\text{IV.38})$$

Так как K — постоянная величина, то концентрация водородных ионов в таком растворе будет определяться отношением концентрации кислоты к концентрации соли. Разбавление этого раствора практически не изменит его рН. Даже добавление некоторого количества сильной кислоты не повлияет заметно на рН такого раствора, так как введенные ионы H^+ свяжутся с избытком анионов в недиссоциирующие молекулы слабой кислоты. Почти не изменится рН и при добавлении щелочи. Растворы слабой кислоты и ее соли (или слабого основания и его соли), концентрация водородных ионов в которых почти не меняется при введении в них сильной кислоты или сильного основания, называются *буферными растворами*. Они играют большую роль в регулировании жизненных процессов в организмах животных и растений.

Легко прийти к аналогичным выводам, рассмотрев раствор, содержащий слабое основание и его соль.

7. Произведение растворимости

Примем закон действующих масс к равновесной системе, состоящей из кристаллов плохо растворимого вещества и его ионов в насыщенном растворе (рис. 68):



При установившемся равновесии в единицу времени в раствор переходит столько ионов, сколько их вновь возвращается в осадок (вследствие ничтожно малой растворимости считаем, что $\alpha = 1^*$). Для этой системы, согласно сказанному на стр. 187,

$$K = \frac{a_{K^+}^n + a_{A^-}^m}{a_{K_n A_m}}$$

Для трудно растворимого электролита активность ионов равна их концентрации, поскольку раствор получается очень разбавленным. Следовательно, это уравнение можно заменить (IV.31); но знаменатель правой части

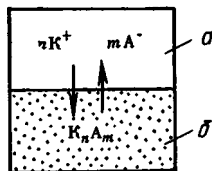


Рис. 68. Равновесие в системе осадок — раствор (схема):

a — насыщенный раствор; b — осадок

* Полная диссоциация плохо растворимого вещества вытекает из уравнения (IV.32), так как s очень мало, а K сравнительно велико.

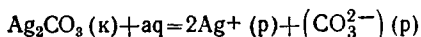
последнего есть величина постоянная. Поэтому

$$[K^+]^n [A^-]^m = K [K_n A_m] = \text{const.}$$

Следовательно, в насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов при данной температуре есть величина постоянная. Она называется произведением растворимости

$$ПР = [K^+]^n [A^-]^m. \quad (IV.39)$$

Для расчета ПР можно воспользоваться уравнением (II.20). Покажем это на примере Ag_2CO_3 :



Из табл. 1 и 4 $\Delta H_{298}^\circ = 9,58$ ккал/моль; из табл. 6 $\Delta S_{298}^\circ = -19,0$ э. е. Следовательно,

$$-RT \ln c_{Ag^+}^2 + c_{CO_3^{2-}} = \Delta G_T^\circ = 9580 + 19,0T \text{ (кал/моль),}$$

откуда при $25^\circ C$

$$K_c = ПР = 6,71 \cdot 10^{-12}.$$

Чем меньше величина ПР, тем труднее в соответствии с уравнением (II.20) осуществляется переход веществ в раствор.

Произведения растворимости некоторых солей приведены в табл. 16. (Справочник химика. «Химия», 1952).

Таблица 16

Произведение растворимости ПР некоторых малорастворимых в воде веществ при $t=25^\circ C$

| Вещество | ПР | Вещество | ПР |
|----------|-----------------------|------------|----------------------|
| AgBr | $5,0 \cdot 10^{-13}$ | CdS | $7,1 \cdot 10^{-23}$ |
| AgCNS | $1,16 \cdot 10^{-12}$ | CoS | $1,9 \cdot 10^{-27}$ |
| AgCl | $1,8 \cdot 10^{-10}$ | CuS | $3,5 \cdot 10^{-42}$ |
| AgI | $8,1 \cdot 10^{-17}$ | Cu_2S | $2,0 \cdot 10^{-47}$ |
| Ag_2S | $4,0 \cdot 10^{-52}$ | HgS | $3,0 \cdot 10^{-54}$ |
| $BaCO_3$ | $4,9 \cdot 10^{-9}$ | $Mg(OH)_2$ | $5,5 \cdot 10^{-12}$ |
| $BaSO_4$ | $1,08 \cdot 10^{-10}$ | NiS | $1,1 \cdot 10^{-27}$ |
| $CaSO_4$ | $6,3 \cdot 10^{-5}$ | ZnS | $6,9 \cdot 10^{-28}$ |

Даже из этих отрывочных данных можно сделать ряд выводов, в частности, о падении растворимости в рядах $AgCl - AgBr - AgI$, $CaSO_4 - SrSO_4 - BaSO_4$, $ZnS - CdS - HgS$, $CuS - Cu_2S$, о близости свойств одно-

типных соединений кобальта и никеля, о ничтожно малой растворимости HgS и т. д.

Располагая величинами ПР , можно вычислить концентрацию ионов и соли в насыщенном растворе. Например, для системы



где

$$[\text{Ag}^+] = [\text{CNS}^-], \text{ПР}_{\text{AgCNS}} = [\text{Ag}^+][\text{CNS}^-] = 1,16 \cdot 10^{-12},$$

откуда

$$[\text{Ag}^+] = [\text{CNS}^-] = \sqrt{1,16 \cdot 10^{-12}} = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л};$$

следовательно, $[\text{AgCNS}] = 1,08 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

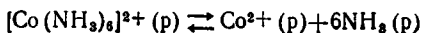
Зная произведение растворимости, можно предвидеть, выпадет или не выпадет данная соль в осадок. Так, в миллимольном растворе CaSO_4 осадок не выпадет: величина $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,001 \cdot 0,001 = 10^{-6}$ меньше $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 63 \cdot 10^{-6}$ (см. табл. 16). Следовательно, этот раствор будет ненасыщенным. Поэтому его соприкосновение с кристаллами соли вызовет их растворение. Если же $[\text{K}^+]^n [\text{A}^-]^m > \text{ПР}$, то раствор окажется пересыщенным и из него будет выпадать осадок.

Так как $\text{ПР} = \text{const}$, то введение одноименного иона будет смещать равновесие в сторону образования осадка. Так, при прибавлении хорошо растворимого BaCl_2 к насыщенному раствору BaSO_4 концентрация ионов Ba^{2+} возрастает. Это приведет к связыванию ионов SO_4^{2-} , т. е. к образованию осадка (произведение концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} должно остаться неизменным). Чем больше ПР , тем легче добиться растворения осадка. Если AgI ($\text{ПР} = 8,1 \cdot 10^{-17}$) не растворим в NH_3 , то AgCl ($\text{ПР} = 1,8 \cdot 10^{-10}$) растворим в NH_3 . При этом образуется аммиачный комплекс (см. § 8).

8. Диссоциация комплексных ионов

Теперь применим закон действующих масс к диссоциации комплексов.

В растворе комплексные ионы всегда несколько диссоциируют; так,



Обычно такое равновесие сильно сдвинуто влево. Действительно, для данного процесса

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = 7,8 \cdot 10^{-6}.$$

Поэтому и здесь, как и в случаях диссоциации слабого электролита (§ 2), воды (§ 6) и плохо растворимого вещества (§ 7), концентрация ионов в растворе очень мала. Это и позволяет во всех этих случаях применить закон действующих масс в виде одноптипных простых выражений, содержащих концентрации соответствующих частиц.

Величина $K_{\text{н}}$ называется *константой нестойкости* *. Чем больше она, тем легче распадается комплексный ион на составные части и, следовательно, тем менее он устойчив.

В зависимости от прочности связи между центральным ионом и лигандами значения констант нестойкости для разных ионов различны, но в большинстве случаев невелики (табл. 17).

Таблица 17

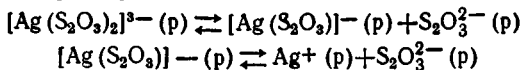
Константы нестойкости некоторых водных комплексных ионов при 25° С

| Формула | $K_{\text{н}}$ | Формула | $K_{\text{н}}$ |
|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ | $8 \cdot 10^{-23}$ | $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $5,2 \cdot 10^{-29}$ |
| $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ | $5 \cdot 10^{-39}$ | $[\text{FeCNS}]^{2+}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $1,4 \cdot 10^{-17}$ | $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ | $7,8 \cdot 10^{-29}$ |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $7,8 \cdot 10^{-6}$ | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $1,8 \cdot 10^{-9}$ |
| $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $1,3 \cdot 10^{-17}$ |
| $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $4 \cdot 10^{-42}$ | $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $3,5 \cdot 10^{-10}$ |

Большая устойчивость цианида никеля по сравнению с его аммиакатом обусловлена более прочной связью между комплексообразователем и лигандами, образованной с использованием внутренних d -орбиталей; у аммиаката реализуется внешняя гибридизация (как известно, в ряду лигандов, расположенных в порядке убывания силы кристаллического поля, CN^- стоит впереди NH_3).

* Величина, обратная константе нестойкости, называется константой устойчивости комплекса.

Комплексные ионы, как правило, диссоциируют ступенчато, например,



Каждая ступень характеризуется своей константой. В данном случае $(K_{\text{H}})_1 = 2,3 \cdot 10^{-5}$ и $(K_{\text{H}})_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$.

При многоступенчатой диссоциации часто пользуются общей константой нестойкости, которая равна произведению констант нестойкости по всем ступеням диссоциации:

$$K_{\text{H}} = (K_{\text{H}})_1 \cdot (K_{\text{H}})_2 \dots$$

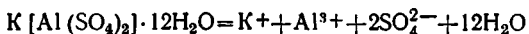
причем $(K_{\text{H}})_1 > (K_{\text{H}})_2 > \dots$

К диссоциации комплексного иона применимо правило сдвига равновесия с изменением концентрации одноименного иона (см. § 4). Так, для диссоциации иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}$$

Если увеличить концентрацию ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (например, введением в раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), то равновесие сместится влево, так как при возрастании числителя дроби должен возрасти и знаменатель (условие постоянства значения K_{H}). Следовательно, должна увеличиться и концентрация нераспавшегося комплексного иона. Наоборот, удаление тиосульфатного иона из раствора вызывает разложение комплекса.

Комплексные соединения с большим значением константы нестойкости относят к двойным солям (см. стр. 190). Например, калиево-алюминиевые и другие квасцы в растворе почти полностью диссоциируют на составляющие их ионы и воду по реакции



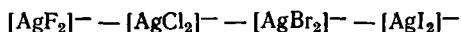
К ним, как и к растворам других сильных электролитов, закон действующих масс в его обычной форме неприменим.

Образование комплексного соединения из простых веществ обусловлено уменьшением энергии Гиббса в процессе комплексообразования. Следовательно, константа нестойкости также связана с энергией Гиббса, т. е. с изменением и энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) факторов. По количеству теплоты, выделившемуся при реакции комплексообразования, и по изменению энтро-

нии при этом определяется устойчивость комплексного соединения.

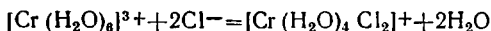
Энтальпийный фактор обусловлен величиной энергии связи. Если связь между лигандами и комплексообразователем близка к чисто электростатической, то ее энергия растет с увеличением заряда и с уменьшением радиусов взаимодействующих частиц. В этом направлении растет и прочность комплексного соединения. Например, ион Al^{3+} образует более устойчивый комплекс с небольшими F^- -ионами, чем с большими Cl^- -ионами: $(K_{н})_{[AlF_4]^-} < (K_{н})_{[AlCl_4]^-}$. Большой однозарядный ион ClO_4^- проявляет очень малую склонность к комплексообразованию с металлами.

Если связь между центральным атомом металла и лигандами преимущественно ковалентная, то прочность ее растет с ростом способности лиганда принимать электроны от металла, т. е. при соединении с лигандами, имеющими свободные d -орбитали, или с лигандами, способными отдавать электронные пары на свободные d -орбитали металлов. Так, прочные комплексы образуют переходные металлы VII, VIII и I групп, т. е. d -элементы середины больших периодов, и анионы или полярные молекулы, склонные к образованию донорно-акцепторной связи. В ряду



прочность комплексного иона повышается за счет увеличения степени ковалентности связи $Ag - \Gamma$ при переходе от F^- к I^- . Легко объяснить и понижение устойчивости комплекса в ряду $[Au(CN)_2]^- - [Ag(CN)_2]^- - [Cu(CN)_2]^-$ (см. табл. 17).

Энтропийный фактор также играет большую роль в устойчивости комплексного соединения. С ростом энтропии протекает процесс комплексообразования, в котором положительный ион, взаимодействуя с отрицательными лигандами, образует комплекс с более низким зарядом. Например, в водном растворе может идти реакция



Сольватация с понижением заряда ослабляется; в данном случае изменение энтропии происходит благодаря усилению неупорядоченности в слабее сольватированной системе.

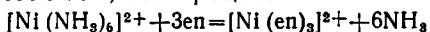
Энтропийный эффект проявляется также и в случае замены лигандов, занимающих по одному координационному месту во внутренней сфере, на лиганды, каждый из которых способен занимать по два и больше мест (хелаты). Аммиак NH_3 , например, занимает одно координационное место в комплексе, а этилендиамин (en) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ — два. Несмотря на то что по количеству теплоты, выделяющейся при реакциях комплексообразования, две молекулы NH_3 эквивалентны одной молекуле en, комплексы этилендиамина значительно устойчивее аналогичных комплексов аммиака. Так, если

$$(K_{\text{H}})_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = 1,8 \cdot 10^{-9},$$

то

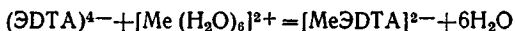
$$(K_{\text{H}})_{[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}} = 7,8 \cdot 10^{-20}.$$

Это объясняется тем, что процесс



протекает с увеличением числа частиц, а это ведет к росту энтропии.

В еще бóльшей степени возрастает прочность комплекса при замене обычных лигандов на этилендиаминтетраацетатный ион (ЭДТА), занимающий три или шесть координационных мест. Это используется в аналитической химии для получения очень прочных комплексных соединений щелочноземельных, редких и других металлов по реакции



9. Обменные реакции

Реакции обмена между ионами протекают обычно с большой скоростью и большей частью без разрушения образовавшихся при растворении ионов.

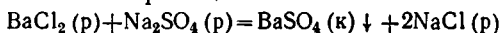
Несмотря на разноименность зарядов, ионы одного и того же электролита, благодаря их сольватации, лишь в некоторой степени снова соединяются между собой. Соединившиеся ионы могут вновь распадаться. В равновесной системе число соединяющихся ионов равно числу распадающихся за то же время ионов.

Если прибавляемый к раствору электролит образует ионы, резко отличающиеся по свойствам от присутствующих, тогда между противоположно заряженными ионами различных электролитов может произойти взаимодействие. В этом случае протекает химическая реак-

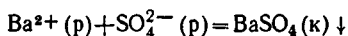
ция и появляется новое соединение за счет образования прочной связи между ионами. Оно отличается от исходных тем, что либо является менее растворимым и удаляется из раствора в виде осадка или газа, либо в меньшей степени диссоциирует на составляющие его ионы. Все эти процессы сопровождаются убылью энергии Гиббса.

В соответствии со сказанным рассмотрим четыре типичных случая обменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в сторону образования продуктов реакции.

Реакции, идущие с образованием осадка. При сливании, например, растворов хлорида бария и сульфата натрия образуется осадок сульфата бария. Молекулярное уравнение этой реакции запишется так:

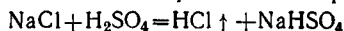


Сущность этого процесса выражает ионное уравнение

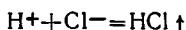


(Плохо растворимое вещество, будучи весьма скудным поставщиком ионов, может быть изображено в молекулярном виде). Уравнение показывает, что ионы взаимодействуют между собой как неделимые частицы и что только эти два иона в данной системе образуют молекулы нового вещества. Поскольку последнее выпадает в осадок и не участвует в обратной реакции, то и равновесие рассматриваемого процесса сильно смещено вправо, т. е. реакция практически идет до конца ($\Delta G^\circ = -14,32$ ккал/моль).

Реакции, сопровождающиеся образованием газообразных (легколетучих) веществ. При взаимодействии концентрированных растворов хлорида натрия и серной кислоты выделяется газообразный хлористый водород:



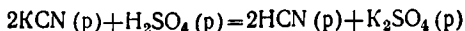
или



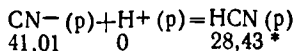
Равновесие этой реакции смещено вправо. Путем нагревания можно почти полностью удалить HCl из раствора, добиваясь значительного смещения равновесия. Действительно, так как в подобного рода процессах $\Delta S > 0$, то в соответствии с уравнением (II.10) повышение температуры приведет к еще более отрицательным значениям ΔG .

Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов. Если к раствору цианида кальция прибавить,

например, раствор серной кислоты, то произойдет обменная реакция:



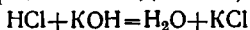
или



В результате получается малодиссоциирующее соединение (HCN). Поэтому равновесие сместится почти полностью вправо ($\Delta G_{298}^\circ = -12,58$ ккал/моль), т. е. реакция практически дойдет до конца.

Обобщая этот пример, можно сделать вывод, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей (аналогично сильные основания вытесняют слабые основания).

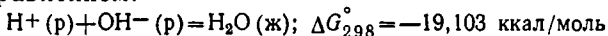
К обменным ионным процессам относятся также реакции нейтрализации, в результате которых образуется слабый электролит — вода. Так, например,



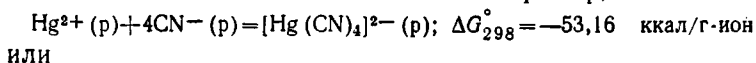
или



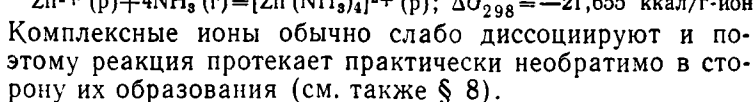
Реакции нейтрализации любых других сильных кислот и оснований протекают аналогично. Поскольку соль полностью диссоциирует на ионы, реакция в любом случае протекает лишь между ионами H^+ и OH^- , т. е. процесс нейтрализации в общем виде выражается одним и тем же уравнением:



Реакции, идущие с образованием комплексных ионов. Часто ионы различных электролитов, соединяясь между собой или с молекулами растворителя, образуют новые, более сложные комплексные ионы. Например,



или

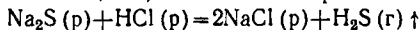


Из рассмотренных примеров можно заключить, что обменные реакции в растворах электролитов являются обычно реакциями между ионами. Реакции обмена в

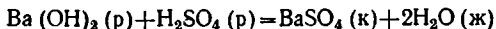
* Под формулами веществ здесь и далее указаны значения ΔG_{298}° .

растворах электролитов практически идут необратимо и до конца в тех случаях, когда в качестве продуктов получаются либо малорастворимые вещества (осадки и газы), либо малодиссоциирующие соединения (слабые электролиты или комплексные ионы) (*правило Бертолле*).

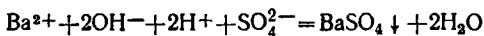
Часто приходится сталкиваться с процессами, в которых реализуется не один из четырех рассмотренных типов обменных реакций, а та или иная комбинация их. Так, многие обменные реакции в растворах электролитов сопровождаются одновременным образованием и малорастворимых веществ, и слабых электролитов. Если в процессе



образуется малорастворимое газообразное вещество (H_2S), являющееся одновременно и очень слабым электролитом ($K_{\text{H}_2\text{S}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$), то в реакции

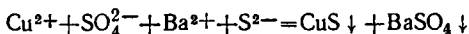
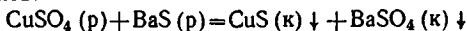


или



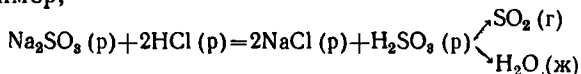
одновременно образуются и труднорастворимые, и малодиссоциирующие вещества.

В некоторых реакциях все ионы участвуют в образовании различных осадков:

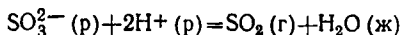


Во всех подобных случаях равновесие сильно смещено в сторону прямой реакции. Действительно, в первом из этих примеров $\Delta G_{298}^\circ = -52,526$ ккал/моль, а во втором $-\Delta G_{298}^\circ = -63,2$ ккал/моль.

Некоторые практически необратимые ионные реакции сопровождаются образованием непрочных соединений, распадающихся на малодиссоциирующие или малорастворимые вещества, или на те и другие одновременно, например,

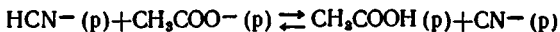


или

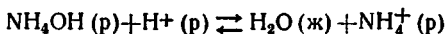


В данном случае образуются очень слабый электролит и газ. Оба продукта смещают равновесие вправо ($\Delta G_{298}^\circ = -12,115$ ккал/моль). Повышение температуры будет способствовать течению этой реакции ($\Delta S > 0$).

Часто встречаются процессы, при которых слабые электролиты или малорастворимые соединения имеются и в числе исходных веществ, и в числе конечных продуктов реакции. Например, в процессах



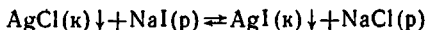
и



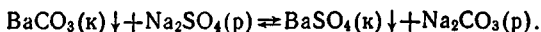
слабые электролиты есть и в левой, и в правой частях уравнений реакций.

Равновесие обратимого процесса в этих случаях смещается в сторону образования вещества, обладающего меньшей константой диссоциации. В первой реакции равновесие смещено влево ($K_{\text{HCN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$), во второй сильно сдвинуто вправо ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$; $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Это отвечает значениям $\Delta G^\circ = -10,29$ и -20 ккал/моль соответственно для первой и второй реакции.

Примерами процессов, в которых слева и справа имеются труднорастворимые вещества, могут служить реакции

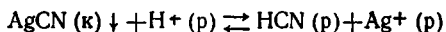


и



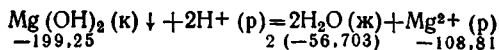
Равновесие в таких системах смещается в сторону образования менее растворимого соединения. В первой реакции оно смещено вправо, так как $\text{ПР}_{\text{AgI}} < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$; здесь $\Delta G_{298}^\circ = -12,7$ ккал/моль. Во втором процессе равновесие лишь несколько сдвинуто в сторону образования BaSO_4 ($\text{ПР}_{\text{BaCO}_3} = 4,9 \cdot 10^{-9}$; $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,08 \cdot 10^{-10}$); здесь $\Delta G_{298}^\circ \cong 0$.

Нередко встречаются процессы, в уравнениях которых с одной стороны равенства стоит труднорастворимое соединение, а с другой — слабый электролит. Так, равновесие в системе



значительно смещено вправо ($\Delta G_{298}^\circ = -10,9$ ккал/моль), поскольку ион CN^- более прочно связывается в молекулу очень слабого электролита, чем в молекулу труднорастворимого вещества. Поэтому осадок цианида серебра растворяется при добавлении азотной кислоты.

Аналогичной причиной обуславливается растворение гидроксидов многих металлов в присутствии кислот. Так, например, гидроксид магния полностью растворяется при прибавлении к раствору азотной кислоты:

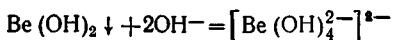


Здесь ионы OH^- связываются в малодиссоциирующие молекулы воды полнее, чем в гидроксид магния. Это видно из сопоставления следующих величин:

$$\text{PR}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 5,5 \cdot 10^{-12}; K_w = 10^{-14}.$$

Действительно, в данном случае $\Delta G_{298}^\circ = -22,966$ ккал/моль.

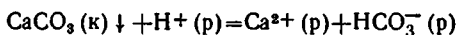
Подобными же причинами обусловлено растворение амфотерных гидроксидов в растворах щелочей. Примером может служить процесс



В этом случае введение ионов OH^- среды способствует образованию малодиссоциирующих гидроксокомплексов; равновесие смещается вправо.

Вышеприведенные примеры объясняют причину растворения в кислотах и щелочах многих веществ, которые в воде практически не растворимы. Они объясняют также влияние среды на направление процесса.

Некоторые труднорастворимые соли многоосновных кислот растворяются в присутствии избытка этой же кислоты благодаря образованию малодиссоциирующего кислого аниона. Вот один пример:



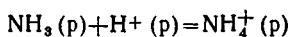
Эта реакция ($\Delta G_{298}^\circ = -2,58$ ккал/моль) обуславливает наличие временной жесткости в природных водах.

Многие хорошо растворимые комплексные соединения можно разрушить действием других электролитов или растворителя, если в результате этого образуются малорастворимые осадки или новые комплексные ионы, диссоциация которых меньше диссоциации комплексного иона исходного вещества. Например, прибавлением к раствору $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ сульфида натрия можно полностью разрушить комплексное соединение, осаждая ион серебра в виде труднорастворимого осадка Ag_2S . Это происходит благодаря тому, что произведение растворимости Ag_2S значительно меньше константы нестойкости комплексного цианид-иона ($\text{PR}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 4,0 \cdot 10^{-52}$, $(K_{\text{н}})_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 8 \cdot 10^{-23}$ *). При образовании осадка ионы

* Только при большой диспропорции значений PR и $K_{\text{н}}$ можно сделать бесспорное заключение, так как это — различные характеристики, и поэтому несравнимые между собой.

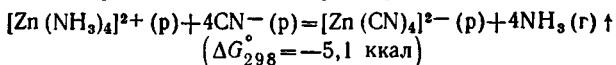
серебра более полно удаляются из раствора, чем при связывании их в комплексный ион.

Действием сильных кислот можно разрушить аммиакаты, так как молекулы аммиака связываются водородными ионами в прочный ион аммония. Например, HNO_3 разрушает комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, связывая аммиак по реакции



($\Delta G_{298}^\circ = -12,6$ ккал/моль); этому способствует также одновременное осаждение ионов серебра в виде AgCl .

Разрушение комплекса может произойти и в том случае, если к раствору комплексного соединения прибавить вещество, которое с комплексообразователем образует более прочный ион. Например,



Образующийся цианид-ион значительно прочнее аммиаката, так как сила поля лиганда, а поэтому и энергия расщепления для CN^- больше, чем для NH_3 ; этому отвечает и различие в значениях констант нестойкости:

$$(K_{\text{н}})_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 3,5 \cdot 10^{-10}; (K_{\text{н}})_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}} = 1,3 \cdot 10^{-17}.$$

Аналогичное превращение одного комплексного иона в другой происходит и при попадании комплексного соединения в растворитель, молекулы которого образуют с комплексообразователем более прочную связь, чем связь лигандов с центральным ионом растворенного комплекса. Так, при растворении $\text{Cu}[(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в жидком аммиаке образуется ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

10. Гидролиз

Обменные реакции между растворителем и растворенным веществом, которые обычно протекают с образованием слабодиссоциирующих или труднорастворимых веществ, представляют особый интерес. Поэтому мы посвятим им отдельный раздел. *Реакции взаимодействия между составными частями растворителя и растворенного вещества называются сольволизом* (для воды — гидролизом) *.

* О сольволизе см. гл. V.

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, эфиры, жиры и т. д. В неорганической химии чаще всего приходится иметь дело с гидролизом солей, т. е. с обменным взаимодействием ионов соли с молекулами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды.

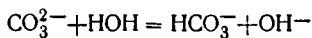
Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой. Чем значительнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз. Для ориентировки можно воспользоваться следующим упрощенным ходом рассуждений.

Катионы связаны с молекулами воды донорно-акцепторной связью; донором являются атомы кислорода, имеющие две свободные электронные пары, акцептором — катионы, имеющие свободные электронные пары, акцептором — катионы, имеющие свободные электронные ячейки. Чем больше заряд иона и чем меньше его размер, тем значительнее будет «катионная доля» поляризующего действия K^{n+} на H_2O . Анионы связаны с молекулами воды водородной связью. Сильное влияние может привести к полному отрыву протона — водородная связь становится ковалентной. Донорная активность A^{n-} будет тем значительнее, чем больше n и меньше r_{A^-} . В зависимости от силы поляризующего влияния K^{n+} и A^{n-} на молекулы H_2O будут получаться различные результаты. Так, катионы элементов побочных подгрупп и непосредственно следующих за ними элементов подвергаются более интенсивному гидролизу, чем другие ионы одинаковых с ними заряда и радиуса, так как ядра первых менее эффективно экранируются d -электронами.

Обычно различают четыре случая действия воды на соли.

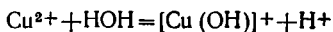
1. Если катионы и анионы имеют небольшие заряды и значительные размеры, то их поляризующее влияние на молекулы воды невелико, т. е. взаимодействия соли с H_2O практически не происходит. Это относится к таким катионам, как K^+ и Ca^{2+} , и к таким анионам, как Cl^- и NO_3^- . Иными словами, соли сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергаются. В этом случае равновесие диссоциации воды в присутствии ионов соли почти не смещается. Поэтому $pH \cong 7$, т. е. растворы таких солей практически нейтральны.

2. Если, как и в предыдущем случае, катионы являются слабыми акцепторами электронов, но анионами служат частицы, обладающие значительной донорной активностью (S^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-}), то происходит *гидролиз по аниону*. Примером будет процесс взаимодействия Na_2CO_3 с H_2O :



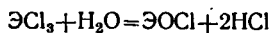
сопровождающийся образованием слабодиссоциирующего бикарбонат-иона. Обобщая этот пример на подобные ему, приходим к выводу, что гидролизу по аниону подвержены соли сильного основания и слабой кислоты (CH_3COOK , KCN , Na_3PO_4 и т. д.). Так как в растворе образуется избыток гидроксид-ионов, то раствор будет иметь щелочную реакцию ($pH > 7$). Чем больше поляризирующее влияние анионов, тем сильнее гидролиз. В соответствии с законом действующих масс это означает, что гидролиз будет тем интенсивнее, чем слабее кислота.

3. Если, наоборот, анионы являются слабыми донорами электронов, а катионы обладают значительным поляризирующим действием (Zn^{2+} , Cu^{2+} и др.), то взаимодействие обусловлено влиянием на молекулы H_2O катионов, т. е. происходит *гидролиз по катиону*. Примером служит процесс

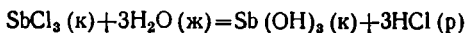


Гидролиз обусловлен образованием плохо диссоциирующих частиц $CuOH^+$. В результате равновесие электролитической диссоциации воды смещается и в растворе появляется избыток водородных ионов; поэтому реакция среды кислая ($pH < 7$). Очевидно, чем слабее основание, тем полнее будет гидролиз. Сделаем обобщение — гидролизу по катиону подвержена соль слабого основания и сильной кислоты (NH_4Br , $PbCl_2$ и т. д.).

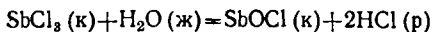
В ряде случаев при гидролизе солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, получаются оксосоли, например, для $\text{Э} = Sb, Bi$:



В результате гидролиза образуются плохо растворимые в воде хлориды антимиона (SbO^+) и висмутила (BiO^+); так, для $SbCl_3$ вместо



протекает реакция



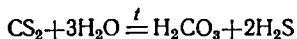
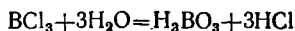
Действительно, если для первого процесса $\Delta G_{298}^\circ = 1,7$ ккал-моль, то для второго — 9,0 ккал/моль. Образование оксосолей при гидролизе, обусловленное прочностью связи Э—О, характерно также для элементов подгруппы титана.

4. Если и катионы и анионы обладают умеренным поляризующим действием, то в процессе обменного разложения воды участвуют те и другие. Происходит гидролиз *по катиону* и *по аниону*. Примером служит процесс

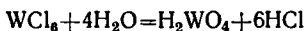


В зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания, растворы солей этого типа могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию, т. е. рН близко к 7. Этот тип гидролиза характерен для солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой.

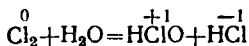
5. Если взаимодействуют с водой вещества типа SiCl_4 , CS_2 , PBr_5 и т. д., т. е. отличающиеся тем, что молекулы содержат частицы с большим поляризующим влиянием ($\overset{+4}{\text{Si}}$, $\overset{+5}{\text{P}}$ и т. д.), то в отличие от всех ранее рассмотренных случаев при гидролизе образуются две кислоты — это признак гидролиза галогенангидридов и тиоангидридов. Само название последних свидетельствует об особенностях процесса и его продуктах. Вот три примера:



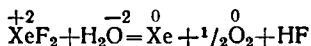
и



К рассмотренным процессам можно было бы присоединить реакции вида



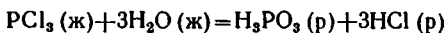
и



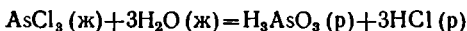
отличающиеся от предыдущих тем, что их протекание связано с изменением степени окисления.

Следует подчеркнуть, что, связывая гидролиз с по-

ляризирующим влиянием ионов соли, с акцепторной способностью катионов и донорной способностью анионов, мы имеем в виду лишь качественную сторону явления. К количественным или полуколичественным результатам такой подход привести пока не может. Иное дело рассмотрение гидролиза с энергетических позиций. Так, для реакций

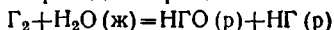


и



получаем ΔG_{298}° , равные соответственно $-66,5$ и $-12,7$ ккал/моль, что отвечает большей необратимости первой из этих процессов. Другими словами, гидролиз в ряду $\text{PCl}_3 - \text{AsCl}_3 - \text{SbCl}_3$ будет ослабевать; то же заключение относится, например, и к ряду $\text{GeCl}_2 - \text{SnCl}_2 - \text{PbCl}_2$.

Закономерность в интенсивности гидролиза и положении элементов в периодической системе видна из следующего примера: для процессов



$\Delta G_{298}^\circ = 6,16$ (Cl_2), $12,15$ (Br_2) и $20,63$ ккал/моль (I_2), т. е. равновесие взаимодействия Г_2 в ряду $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ с водой смещается влево. И еще

один пример. Как видно из рис. 69, гидролиз в ряду $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 - \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ослабляется, а для перхлоратов элементов подгруппы цинка он не только сильнее, но и меняется немонотонно. Аналогичный ход по подгруппам имеет сумма двух первых ионизационных потенциалов; следовательно, здесь проявляется вторичная периодичность. Чем больше энергия взаимодействия между гидратируемым ионом и молекулами воды, тем больше деформация электронных оболочек молекул воды, что создает больше возможностей увеличения кислотности раствора.

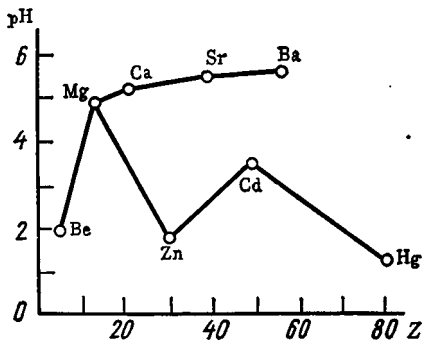
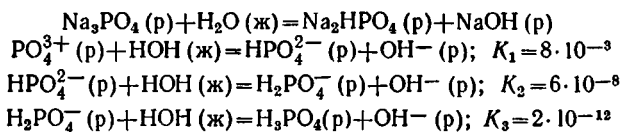


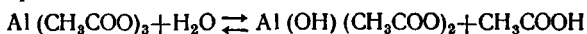
Рис. 69 Зависимость pH водных растворов перхлоратов элементов II группы от порядкового номера элемента Z при $m=1$ и $t=25^\circ\text{C}$

Ступенчатый гидролиз. Если соль содержит однозарядный катион (анион) и многозарядный анион (катион), то возможен ступенчатый гидролиз. Так, образующиеся в результате первой ступени гидролиза по аниону кислые соли могут подвергаться дальнейшему взаимодействию с водой. Однако вторая и последующие ступени гидролиза выражены менее сильно. Это обусловлено уменьшением константы диссоциации при переходе от K_1 к K_2 , от K_2 к K_3 и т. д. (см. стр. 188). Так, поскольку ион HCO_3^- диссоциирует слабее, чем H_2CO_3 ($K_2 < K_1$; см. табл. 14), то он и образуется в первую очередь. В качестве другого примера укажем на гидролиз фосфата натрия:

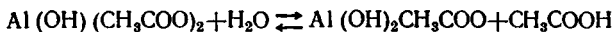


Таким образом, гидролизом солей слабых многоосновных кислот по второй и третьей ступеням можно пренебречь. При гидролизе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ вторая ступень практически отсутствует, так как образовавшийся $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} = 12$) подавляет гидролиз.

Процесс ступенчатого гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты, образованной многозарядным катионом и однозарядным анионом, может иллюстрироваться реакциями



или



Степень гидролиза. Количественно гидролиз характеризуется *степенью гидролиза* α_r и *константой гидролиза* K_r . Первая величина представляет собой отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул, т. е.

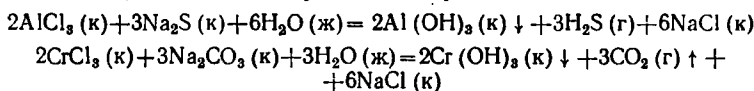
$$\alpha_r = \frac{c_r}{c} \quad (\text{IV.40})$$

где c_r — концентрация гидролизованной части вещества; c — общая концентрация растворенного вещества.

В растворах умеренных концентраций степень гидролиза при комнатной температуре невелика; для солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, она практически равна нулю; для солей, образованных

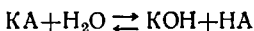
слабым основанием и сильной кислотой или сильным основанием и слабой кислотой, она составляет около 1%. Для солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, степень гидролиза может приближаться к 100%, а для галогенангидридов достигает 100%. Так, для NH_4Cl при концентрации в 0,01 М $\alpha_r = 0,01\%$; для 0,1 н. раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \sim 0,5\%$; для растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ она равна соответственно 77 и 99%.

Если в результате гидролиза образуется осадок или газообразный продукт, т. е. одно из веществ удаляется из сферы реакции, гидролиз может происходить практически необратимо. Поэтому при взаимодействии солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} с растворами сульфидов и карбонатов в осадок выпадают не сульфиды и карбонаты этих катионов, а соответствующие гидроксиды:



Действительно, для этих процессов имеем соответственно $\Delta G_{298}^\circ \cong -229$ и -98 ккал.

Константа гидролиза. Реакцию гидролиза для соли КА в общем виде можно представить уравнением



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\text{КОН}][\text{НА}]}{[\text{КА}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как $[\text{H}_2\text{O}]$ в разбавленных растворах можно считать величиной постоянной, то и произведение $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ также будет постоянным. Эту величину называют *константой гидролиза*. Таким образом,

$$K_r = \frac{[\text{КОН}][\text{НА}]}{[\text{КА}]}$$

В случае гидролиза по аниону (например, для KCN) это уравнение примет вид

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{НА}]}{[\text{A}^-]}$$

или

$$K_r = \frac{[\text{НА}] K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{НА}}};$$

обобщая, получаем

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл}}}. \quad (\text{IV.41})$$

Аналогично для гидролиза по катиону (например, для NH_4Cl)

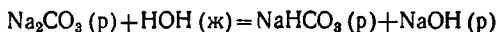
$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{осн}}}. \quad (\text{IV.42})$$

Для гидролиза и по катиону, и по аниону, очевидно,

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}. \quad (\text{IV.43})$$

Эти уравнения служат количественным подтверждением сделанного ранее вывода: чем слабее кислота (основание), соль которой (которого) подвергается гидролизу, тем полнее он протекает.

Влияние условий на степень полноты гидролиза. С уменьшением концентрации растворов гидролиз усиливается. Рост степени гидролиза с разбавлением на примере процесса



иллюстрируется рис. 70. Экспериментальным подтверждением этого обстоятельства может служить помутнение растворов некоторых солей (например, нитрата висмута) по мере их разведения. Прибавление воды приводит к переходу $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в плохо растворимый нитрат висмута.

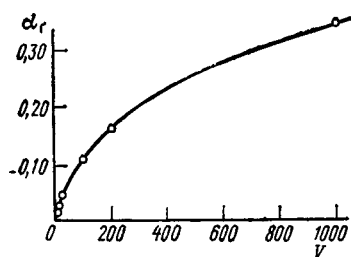
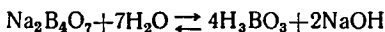


Рис. 70. Зависимость степени гидролиза α_r водного раствора соды от разбавления V (л/моль) при $t=20^\circ\text{C}$

Поскольку при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то в соответствии с законом действующих масс можно сместить это равновесие в ту или иную сторону за счет введения в раствор кислоты или основания.

Этим часто пользуются для усиления или подавления процесса гидролиза, в частности, с целью поддержания постоянной концентрации ионов водорода в растворе. Прибавление кислоты вызывает усиление гид-

ролиза по аниону (смещение равновесия вправо в результате связывания ионов H^+ в воду); гидролиз по катиону усиливается в присутствии щелочи. Так, если к раствору буры ($Na_2B_4O_7$) добавить кислоту, т. е. связать гидроксид-ионы, то гидролиз



усилится; если же добавить основание, то равновесие сдвинется влево — гидролиз будет подавлен.

Константа диссоциации воды увеличивается с температурой в большей степени, чем константы диссоциации продуктов гидролиза слабых кислот и оснований. Поэтому при нагревании степень гидролиза возрастает. К этому выводу легко прийти и иначе: так как реакция нейтрализации экзотермична, то гидролиз, будучи противоположным ей процессом, эндотермичен; поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает усиление гидролиза. На примере процесса

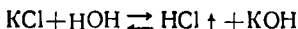


влияние температуры на гидролиз иллюстрируется рис. 71.

Нагревание вызывает уменьшение влияния комплексобразования на гидролиз, так как константа нестойкости комплексов с повышением температуры увеличивается.

При высоких температурах гидролизу могут быть подвержены и соли сильных оснований и сильных кислот.

Так, при сильном нагревании водного раствора хлорида калия рН растет, так как равновесие процесса



вследствие улетучивания HCl смещается вправо.

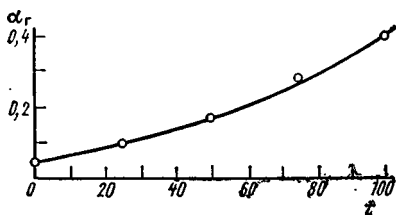
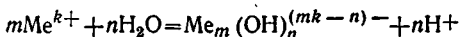


Рис. 71. Зависимость степени гидролиза α_r водного раствора $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ от температуры t (°C)

Процесс гидролиза солей в ряде случаев (особенно если соль представляет собой сложное соединение) может быть очень сложным. Поэтому простые уравнения реакции гидролиза в общепринятой записи являются в

общем случае условными. Решить вопрос о продуктах гидролиза можно лишь на основании их аналитического исследования. Установлено, что очень часто в тех случаях, когда гидролизу подвергаются комплексные соединения (или гидратированные ионы), продуктами гидролиза могут быть многоядерные комплексы. Так, если в растворах Hg^{2+} есть только одноядерные комплексы, то в растворах Fe^{3+} , помимо комплексов $[\text{FeOH}]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, содержится двухъядерный комплекс $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$; в растворах Be^{2+} в основном образуются многоядерные комплексы состава $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$; в растворах Sn^{2+} образуются комплексные ионы $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, SnOH^+ ; в растворах Bi^{3+} наряду с $[\text{BiOH}]^{2+}$ находятся комплексные ионы состава $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$.

Реакции гидролиза, приводящие к образованию полиядерных комплексов, в общем виде можно представить уравнением

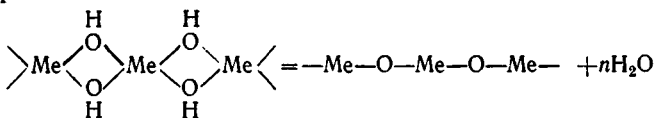


где m колеблется от 1 до 9, а n может принимать значения от 1 до 15. Протекание такого рода реакций в настоящее время установлено более чем для 30 катионов. Чем сильнее гидролиз, тем вероятнее образование полиядерных гидрооксокомплексов. Было найдено, что каждому заряду в большинстве случаев отвечает определенная форма комплекса. Так, для ионов Me^{2+} характерна форма димеров $[\text{Me}_2(\text{OH})]^{3+}$, для ионов Me^{3+} — $[\text{Me}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, а для Me^{4+} — форма $[\text{Me}_2(\text{OH})_3]^{5+}$ и более сложные, например $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}$.

При высоких температурах и больших значениях pH образуются и оксокомплексы:



или

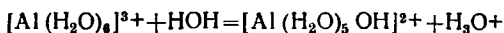


Структурно полиядерные комплексы можно представить в виде октаэдров, соединенных между собой по вершине ($k=2$), ребру (3) или грани (4) посредством различных мостиков (O, OH и др.).

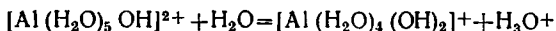
Сложный состав имеют и продукты гидролиза карбонатов ряда металлов. Так, при взаимодействии растворимых солей Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и т. д. с раствором соды образуются не средние карбонаты, а соответствующие гидрокарбонаты, например, $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. В частности, можно назвать реакцию



Наиболее распространенным случаем гидролиза по катиону является гидролиз солей, образованных многозарядным катионом и однозарядным анионом, например AlCl_3 . В растворах этих солей наименее диссоциированное соединение образуется за счет присоединения первого гидроксид-иона к иону металла. Необходимо учитывать, что ион Al^{3+} в растворе гидратирован. Поэтому первая стадия гидролиза выражается уравнением



При обычной температуре гидролиз этих солей практически ограничивается этой стадией. При нагревании, а также при разбавлении раствора происходит гидролиз по второй ступени с образованием однозамещенных основных солей:



Таким образом, кислая реакция водного раствора соли объясняется тем, что гидратированный катион теряет протон и аквагруппа превращается в гидроксогруппу. В рассмотренном случае могут образоваться и более сложные комплексы, например $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, а также комплексные ионы вида $[\text{AlO}(\text{OH})_4]^{3-}$ и $[\text{AlO}_2(\text{OH})_2]^{3-}$, что связано с большим сродством алюминия к кислороду.

В случае гидролиза аммиаков кислотность среды можно объяснить течением процесса



ГЛАВА V

ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

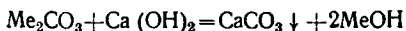
Теория кислот и оснований уже в течение нескольких столетий является одним из важнейших разделов химии. Существовавшие в этой области представления за последние десятилетия подверглись основательному пересмотру в связи с успехами многостороннего исследования неводных растворов и развитием химии комплексных соединений. Здесь возникли новые понятия и теории, которые в настоящее время стали неотъемлемой частью химической науки.

1. Краткая история вопроса

Первой стала известна людям уксусная кислота, которая образуется при скисании вина. Этот процесс был им знаком задолго до начала нашей эры. Более тысячи лет винный уксус оставался единственной известной кислотой. Это получило отражение в терминологии — по латыни *acetum* — уксус, *acidum* — кислота.

Также в глубине веков теряется открытие веществ, имеющих в растворе щелочную реакцию, — соды Na_2CO_3 и поташа K_2CO_3 . Сода иногда встречается в природе (содовые озера), поташ содержится в зобе растений.

Серную, соляную и азотную кислоты получили алхимики приблизительно в VII в. нашей эры; точную дату получения этих веществ установить не удастся. Арабские алхимики научились повышать едкость поташа и соды, добавляя к их растворам известь:



Так были приготовлены щелочи, вернее их растворы. В твердом виде NaOH и KOH были выделены только в 1792 г. петербургским акад. Т. Е. Ловицем. Алхимики ввели понятие «соль», которое играло важную роль в их представлениях. Они называли солью всякое твердое и растворимое вещество.

Представления о взаимных отношениях кислот, оснований и солей сформировались в XVII—XVIII вв.

В середине XVII в. Бойль отметил, что все кислоты имеют ряд общих свойств, в том числе способность энергично растворять различные вещества и изменять цвет некоторых растительных красок. Органические соединения, изменяющие свою окраску от действия кислот и оснований, применяются и в настоящее время в качестве индикаторов (см. стр. 193—194).

Вполне четкая формулировка понятий «кислота», «основание» и «соль» была дана в работах французского химика Руэля (1744). Он предложил называть солью любое вещество, образованное соединением минеральной или органической кислоты с веществом, которое служит основанием (*base*) и сообщает соли твердость. Руэль ввел понятия «средняя соль» и «кислая соль».

Примерно с этого времени теория кислот и оснований становится одним из кардинальных вопросов химической науки.

В 1778 г. Лавуазье была выдвинута *кислородная теория кислот*.

Установив, что в состав серной, фосфорной, азотной, угольной и других кислот входит кислород, Лавуазье стал считать, что кислород является обязательной составной частью всех кислот, что общие свойства кислот обусловлены наличием в них кислорода (отсюда кислород и получил свое название).

Лавуазье полагал, что все кислоты состоят из двух простых, далее неразложимых веществ — кислорода и кислотного радикала. Так, например, серная кислота, согласно его взглядам, состоит из кислорода и серы (в то время не было еще установлено различие между кислотой и ее ангидридом)*.

Теория Лавуазье объяснила большое число реакций образования

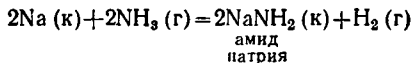
* Отголоском этих представлений является термин «углекислота», который и сейчас иногда употребляется для обозначения двуокси углерода CO_2 .

кислот и солей. Она получила широкую поддержку со стороны химиков того времени и интенсивно разрабатывалась в течение нескольких десятилетий.

Однако эта теория сразу же встретилась с затруднениями. Так, в соляной кислоте не удалось обнаружить кислород. Лавуазье считал, что со временем это будет сделано. Он предположил, что соляная кислота является кислородным соединением некоторого радикала, названного им мурием (*muria* — старинное латинское название поваренной соли). Тем не менее тщательные исследования состава синильной и сероводородной кислот, выполненные Бертолле, и дальнейшее исследование состава соляной кислоты, проведенное Гей-Люссаком и Тенаром (Франция) и Дэви (Англия), показали, что кислород в этих веществах не содержится. То же самое было установлено для фтороводородной, иодоводородной и бромоводородной кислот. Эти факты находились в непреодолимом противоречии с кислородной теорией Лавуазье. Кроме того, эта теория не объясняла, почему оксиды металлов, которые тоже содержат кислород, обладают не кислотными, а основными свойствами.

В 1814 г. Дэви обнаружил, что соединение иода с кислородом (теперь это соединение называется иодноватый ангидрид) проявляет кислотные свойства только при присоединении к нему воды. При замещении в образовавшемся соединении водорода на металл получались соли. Так впервые была установлена разница между ангидридом и кислотой. На основании результатов этого исследования Дэви предположил, что носителем кислотных свойств является не кислород, а водород. Этот взгляд был развит и обоснован на большом экспериментальном материале Дюлонгом и особенно Либихом. Кислородную теорию заменила *водородная теория кислот*.

Либиху принадлежит определение кислоты, которое и сейчас можно встретить в учебниках: «кислота — водородное соединение, в котором водород может быть заменен на металл». Это определение не отражает наиболее существенного свойства кислот, благодаря которому эти вещества были выделены в особый класс соединений, — способности вступать в реакцию нейтрализации с основаниями. Кроме того, согласно этому определению к кислотам следует причислить такие вещества, как аммиак, который легко реагирует со щелочными и щелочноземельными металлами, например:



(для этой реакции $\Delta G_{298}^{\circ} = -20,2$ ккал).

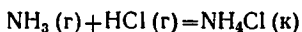
В 1887 г. Аррениусом была предложена теория электролитической диссоциации (см. гл. III, § 2), которая по-новому решила вопрос о природе кислот и оснований. Согласно этой теории кислота — это вещество, диссоциирующее в растворе с образованием ионов H^+ . Все общие свойства кислот — кислый вкус, действие на металлы, индикаторы и т. п. являются свойствами ионов водорода. Основание — это вещество, диссоциирующее с образованием ионов OH^- . Реакция нейтрализации сводится к взаимодействию водородных и гидроксид-ионов,

приводящему к образованию недиссоциированных молекул воды.

Однако несмотря на то что теория электролитической диссоциации полностью подтвердилась, представления о кислотах и основаниях, возникшие в начале развития этой теории, не удовлетворяют современному состоянию химической науки по следующим соображениям.

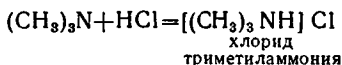
1. Кислоты и основания могут реагировать между собой и не будучи диссоциированы на ионы. Например, газообразный хлористый водород легко реагирует с твердой щелочью. То же относится к изменению окраски индикаторов. Например, хлористый водород, растворенный в бензоле, совершенно не диссоциирует на ионы (для бензола $\epsilon=2,3$); однако если к такому раствору добавить индикатор, он покажет кислую реакцию.

2. Известно много реакций образования солей, аналогичных реакции нейтрализации, однако происходящих без участия ионов H^+ или OH^- . Простейшим примером является

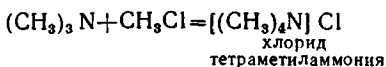


Аммиак, играющий в этой реакции роль основания, не содержит группы OH^- .

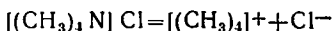
Аналогично аммиаку реагирует его органическое производное триметиламин:



Триметиламин может реагировать не только с хлористым водородом, но и с хлористым метилом:



Получающийся хлорид тетраметиламмония обладает всеми свойствами соли — это кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и в растворе полностью диссоциирующее на ионы:



В данном примере соль образуется из веществ, не содержащих ни ионов H^+ , ни ионов OH^- .

3. Как уже указывалось, нейтрализация, согласно теории Аррениуса, сводится к образованию молекул воды из ионов H^+ и OH^- . Однако возникает вопрос, ка-

кие основания имеются для того, чтобы одно вещество — воду — выделить среди всех существующих в природе соединений и вещества, содержащие ионы, из которых состоит вода (H^+ и OH^-), отнести к особым классам — кислотам и основаниям. Исключительное значение воды связано только с тем, что ее на Земле очень много.

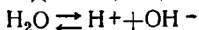
Подводя итог, можно сказать, что теория кислот и оснований Аррениуса полностью применима лишь при условии, что вещества реагируют в водном растворе. Поэтому детальное изучение процессов, протекающих без участия растворителя, а также реакций в неводных средах потребовало существенного дополнения и обобщения этой теории. Естественно, что любая более общая теория кислот и оснований должна включать теорию Аррениуса как частный случай.

В настоящее время используются и разрабатываются несколько обобщенных теорий кислот и оснований. Наиболее широко применяются три — *теория сольвосистем*, начало которой положили работы американских химиков Кэди и Франклина, опубликованные в 1896—1905 гг.; *протонная теория кислот и оснований*, выдвинутая в 1923 г. независимо датским ученым Бренстедом и английским ученым Лоури; *электронная теория*, предложенная в 1923 г. американским физико-химиком Льюисом. Хотя эти теории исходят из разных предпосылок, они не противоречат друг другу. В них рассматривают проблему с различных точек зрения; каждая из этих теорий анализирует те особенности кислотно-основного взаимодействия, которых другая теория не касается. Это три различных инструмента познания природы. Вопрос о том, какую из перечисленных теорий использовать, следует решать, исходя из конкретных условий поставленной научной или технической задачи.

В разработке современных представлений о кислотах и основаниях значительная роль принадлежит советским ученым — А. Н. Саханову, В. А. Плотникову, Н. А. Измайлову, А. И. Шатенштейну, М. И. Усановичу и др.

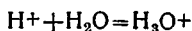
2. Теория сольвосистем

Вспомним реакцию диссоциации воды:



Ионы H^+ и OH^- , как и все прочие ионы, в водном растворе гидратируются. Гидратация иона водорода

отличается от гидратации других ионов. Имеется много фактов, свидетельствующих о том, что ион водорода интенсивно взаимодействует с одной молекулой воды:

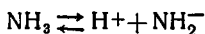


Соединения, содержащие ион гидроксония H_3O^+ , могут быть выделены в кристаллическом состоянии. Например, рентгеноструктурное исследование гидрата хлорной кислоты $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показало, что это вещество представляет собой перхлорат гидроксония $[\text{H}_3\text{O}]^+(\text{ClO}_4)^-$. Таким образом, собственная диссоциация воды может быть выражена уравнением

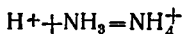


В 1905 г. появилась работа Франклина, который детально исследовал реакции различных веществ в среде жидкого аммиака. (Аммиак превращается в жидкость при -33°C .) Жидкий NH_3 растворяет многие неорганические соединения; эти растворы хорошо проводят ток, что свидетельствует об электролитической диссоциации. В исследованиях Франклина, которые затем были продолжены многими другими учеными, была обнаружена глубокая аналогия между реакциями электролитов в водной среде и в среде жидкого аммиака.

Выяснилось, что аммиак, хотя и в ничтожной степени, диссоциирует на ионы:



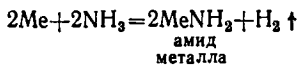
Ион водорода в растворе сольватирован; очевидно, наиболее интенсивно он будет взаимодействовать с одной молекулой растворителя:



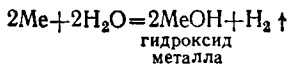
В результате получится ион аммония — аналог иона гидроксония — прочный комплекс, который давно известен химикам. Таким образом, собственная диссоциация жидкого аммиака запишется совершенно аналогично диссоциации воды:



Как известно, в жидком аммиаке хорошо растворяются щелочные и щелочноземельные металлы; при этом образуются растворы синего цвета, обладающие металлической проводимостью. Однако эти растворы неустойчивы, в них постепенно происходит реакция

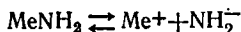


Если принять во внимание реакцию собственной диссоциации аммиака, то станет ясно, что взаимодействие щелочного металла с аммиаком аналогично его взаимодействию с водой:



Получающиеся в результате реакции с аммиаком амиды металлов содержат отрицательный ион NH_2^- , образующийся при собственной диссоциации аммиака. Это аналог иона OH^- , получающегося при собственной диссоциации воды. Таким образом, амиды металлов являются аналогами гидроксидов. Эта аналогия усиливается тем, что ионы OH^- и NH_2^- , а также молекулы H_2O и NH_3 изоэлектронны.

Указанная аналогия не является формальной, она проявляется во множестве свойств. Подобно водным растворам щелочей, аммиачные растворы амидов хорошо проводят электрический ток, что обусловлено диссоциацией

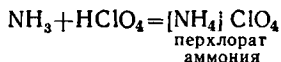


Фенолфталеин в этих растворах окрашивается в красный цвет, при прибавлении кислот происходит их нейтрализация. Даже растворимость амидов изменяется в той же последовательности, что и растворимость гидроксидов: LiNH_2 — нерастворим, NaNH_2 — трудно растворим, KNH_2 , RbNH_2 и CsNH_2 — хорошо растворимы.

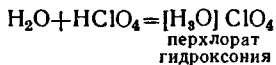
На основании изложенного можно сделать вывод, что амиды металлов в среде жидкого аммиака ведут себя как сильные основания, хотя эти вещества не содержат группу OH^- .

Рассмотрим поведение кислот в растворе жидкого аммиака.

При добавлении к аммиаку какой-либо кислоты, например хлорной, сразу произойдет реакция образования аммонийной соли:

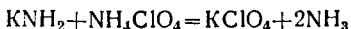


Аналогичный процесс имеет место и в водном растворе:

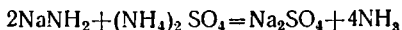


Очевидно, если растворить в жидком NH_3 соль аммония, то получится тот же результат, что и при растворении соответствующей кислоты — и в том и в другом случае образуется раствор аммонийной соли.

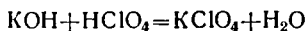
Франклин установил, что соли аммония, растворенные в жидком аммиаке, реагируют с амидами металлов как типичные кислоты:



или



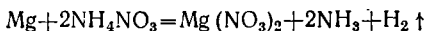
Сравните:



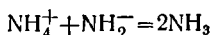
или



Активные металлы вытесняют водород из растворов аммонийных солей в жидком аммиаке:



Таким образом, в растворе жидкого аммиака кислотами являются аммонийные соли. Реакция нейтрализации в жидком аммиаке сводится к взаимодействию



приводящему к образованию недиссоциированных молекул растворителя.

Рассмотренные закономерности были обобщены в новой теории кислот и оснований — теории сольвосистем.

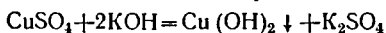
Согласно этой теории, кислотой является вещество, дающее в растворе те положительные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя. Основанием теория сольвосистем называет вещество, дающее в растворе те отрицательные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя.

Теория сольвосистем в некоторых чертах сходна с кислородной теорией Лавуазье, в частности, наличие водорода в составе молекулы не считается необходимым признаком кислоты.

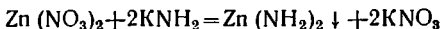
Разберем теорию сольвосистем сначала на примере реакций в жидком аммиаке, которые в настоящее время

изучены очень подробно, а затем кратко рассмотрим некоторые другие неводные растворители. Везде, где это возможно, будем указывать на аналогию с реакциями в водных растворах.

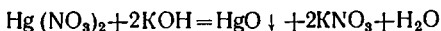
Жидкий аммиак. Как известно, при действии щелочей на соли тяжелых металлов в водном растворе выпадают осадки нерастворимых гидроксидов; например



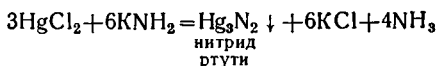
В жидком аммиаке происходит выпадение в осадок нерастворимых амидов (растворимы в жидком NH_3 только амиды K , Rb и Cs); например,



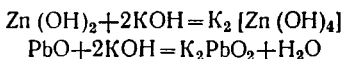
В водном растворе в ряде случаев выпадают не гидроксиды, а оксиды металлов, например,



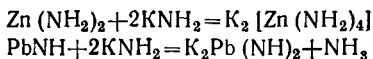
Аналогичное явление имеет место и в жидком аммиаке — в осадок выпадают имиды или нитриды:



Ряд гидроксидов в водном растворе проявляет амфотерные свойства; они растворяются в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов. Например,

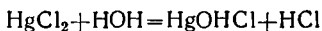


Аналогичное растворение с образованием амидных комплексов наблюдается для соответствующих соединений в жидком аммиаке:



Амфотерность среди амидов гораздо более распространена, чем среди гидроксидов. Например, амфотерны $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ и AgNH_2 — аналоги неамфотерных $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и Ag_2O . Даже NaNH_2 — аналог NaOH — проявляет признаки амфотерности.

Гидролизу в водных растворах соответствует происходящий в среде жидкого аммиака *аммонолиз*:



и



или



и



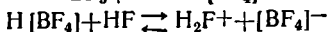
Реакции, аналогичные гидролизу, происходят и в других неводных растворителях; для их обозначения употребляется общее название — *сольволиз*.

Поскольку NH_3 диссоциирует на ионы в значительно меньшей степени, чем H_2O , многие соединения, гидролизуемые водой, не подвергаются сольволизу в присутствии аммиака. Эту особенность NH_3 используют в тех случаях, когда необходимо избежать сольволиза. Так, например, чистый безводный K_2S получают взаимодействием калия с серой в среде жидкого NH_3 , после чего удаляют аммиак нагреванием. Выделяемый из водных растворов кристаллогидрат $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обезвожить нагреванием не удастся, так как при этом происходит гидролиз и получаемый продукт загрязнен значительным количеством KOH .

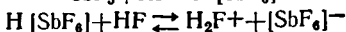
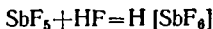
Жидкий фтороводород. Собственная диссоциация растворителя:



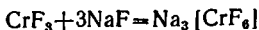
Молекула HF изоэлектронна H_2O , а ион F^- — иону OH^- . Согласно теории сольвосистем, основаниями в безводном HF являются фториды щелочных металлов: при их диссоциации увеличивается концентрация ионов F^- . Кислотами являются вещества, образующие прочные комплексы с ионами фтора — BF_3 , SbF_5 и др.; при их растворении в HF возрастает концентрация ионов H_2F^+ :



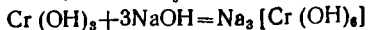
или



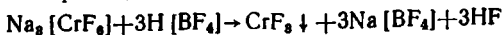
Имеются и амфотерные соединения в среде жидкого HF . К их числу относятся фториды алюминия и хрома. Например,



сравните эту реакцию с идущей в водном растворе:



С другой стороны,



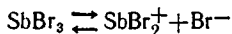
Эта реакция аналогична процессу, проходящему в водной среде:



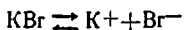
В среде жидкого HF кислота $\text{H}[\text{SbF}_6]$ растворяет многие металлы, например, медь.

Интересно, что сила кислот в ряду $\text{H}[\text{PF}_6] - \text{H}[\text{AsF}_6] - \text{H}[\text{SbF}_6]$ в безводной HF возрастает, тогда как в соответствующем ряду кислородсодержащих кислот в водных растворах она падает.

Расплавленный бромид сурьмы. Собственная диссоциация растворителя ($t_{\text{пл}} = 97^\circ \text{C}$)



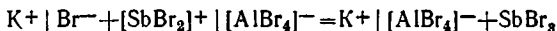
Основаниями в этом растворителе являются бромиды щелочных металлов и NH_4Br , так как при их диссоциации образуются ионы брома:



AlBr_3 будет кислотой, потому что

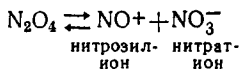


Реакция нейтрализации:



В результате образуются недиссоциированные молекулы растворителя.

Жидкая четырехокись азота. Это соединение превращается в жидкость при $21,15^\circ \text{C}$. Ее собственная диссоциация такова:



Этот растворитель реагирует со многими металлами; реакция идет по схеме



Сравните:



Реакция металлов с безводной N_2O_4 широко используется в настоящее время для получения безводных нитратов, которые приготовить другими методами не удастся. Так получают безводные нитраты цинка, меди, бериллия и др.

Реакция металла с N_2O_4 часто сильно тормозится образующейся на поверхности пленкой нитрата — соли трудно растворимы в N_2O_4 , так как этот растворитель имеет низкое значение ϵ . Для ускорения реакции разбавляют N_2O_4 растворителями с высоким значением ϵ — нитрометаном или этилацетатом — или берут для реакции не металл, а его карбонил, например,



В настоящее время детально изучено много растворителей, в которых протекают реакции, описываемые теорией сольвосистем. Исследование этих реакций выявило огромное количество новых соединений, подчас весьма не похожих на «обычные» вещества, с которыми привыкли иметь дело химики. Таким образом, если неорганическая химия XIX в. была в основном химией водных растворов, но теперь мы уже имеем множество различных «химий», каждая из которых обещает выявить по крайней мере такое же многообразие соединений, как то, с которым оперировала неорганическая химия прошлого. Эти результаты имеют важное значение как для развития теоретических представлений, так и для решения многих прикладных задач; об этом подробнее будет сказано в конце данной главы.

Хотя теория сольвосистем дает единую схему для большого числа реакций в неводных растворах, она не охватывает всех особенностей кислотно-основного взаимодействия. Ограниченность этой теории сводится в основном к следующему.

1. Теория сольвосистем подразделяет вещества на кислоты и основания, исходя из собственной диссоциации растворителя. Однако для реакции кислоты с основанием во многих случаях не требуется какой-либо среды. Так, например, аммиак реагирует с хлористым водородом как в газовой фазе, так и в среде неполярных растворителей (бензол и др.), где не происходит распада веществ на ионы и образования сольвосистемы с растворителем.

2. Поскольку в теории сольвосистем всякая реакция нейтрализации сводится к образованию недиссоциированных молекул растворителя, важнейший результат взаимодействия кислоты с основанием — получение соли — рассматривается как какой-то побочный процесс.

От первого из указанных недостатков свободна протонная теория кислот и оснований.

3. Протонная теория

Выше указывалось, что нет никаких причин считать воду совершенно исключительным веществом среди других химических соединений. Однако один из ионов, входящий в состав воды, — ион водорода — может быть выделен среди всех остальных: это единственный ион,

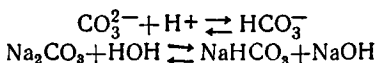
не имеющий электронных оболочек. Протон примерно в 10 000 раз меньше остальных ионов. Он обладает целым рядом совершенно особых свойств — исключительной подвижностью, способностью глубоко внедряться в электронные оболочки других ионов и молекул, осуществлять химическую связь (водородная связь) и т. д.

Поскольку выделены в особый класс реакции, в которых осуществляется переход электронов, — реакции окисления — восстановления (см. часть II, гл. V), целесообразно также отнести в отдельный класс процессы, происходящие с участием другой элементарной частицы — протона.

Эти обстоятельства вызвали появление протонной теории кислот и оснований.

Согласно этой теории кислотой является всякая частица (молекула или ион), отдающая протон. Основанием является частица (молекула или ион), присоединяющая протон.

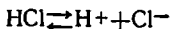
Данные определения могут показаться несколько непривычными, поскольку в число кислот и оснований включаются не только нейтральные молекулы, но и ионы. Например, согласно протонной теории, основанием является карбонат-ион, так как в водном растворе легко происходит реакция



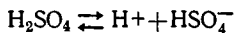
Однако вспомним, что соду и едкий натр химики научились различать сравнительно недавно и этот факт наложил отпечаток на терминологию: Na_2CO_3 — сода, NaOH — каустическая сода.

Согласно протонной теории кислоты могут быть трех типов:

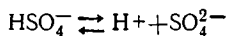
1) нейтральные кислоты — нейтральные молекулы, например,



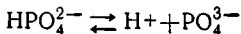
и



2) анионные кислоты — отрицательные ионы, например,



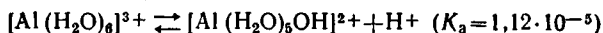
и



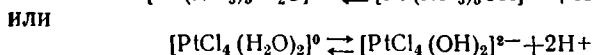
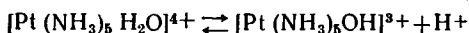
3) катионные кислоты — положительные ионы, например,



К числу катионных кислот относятся также гидратированные ионы многовалентных металлов, например гидратированный ион алюминия. Как мы знаем (стр. 217), соли алюминия имеют в растворе кислую реакцию; это обусловлено процессом

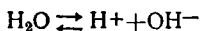


К числу кислот относятся многие комплексы, например

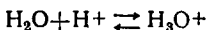


Аналогичная классификация может быть дана и для оснований: нейтральные (H_2O , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), анионные (Cl^- , OH^- , NO_3^-), катионные ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$). Анионы многоосновных кислот являются амфотерными.

Растворители типа воды и жидкого аммиака, согласно протонной теории, также являются амфотерными веществами. Например,



В этом процессе вода отщепляет протон, следовательно, является кислотой. Однако в реакции



молекула воды присоединяет протон; следовательно, она является основанием.

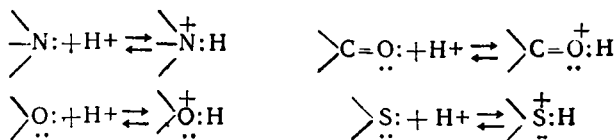
Любая реакция отщепления протона, согласно протонной теории, выражается схемой



Основание и кислота, участвующие в таком процессе, называются *сопряженными*. Так, например, ион HSO_4^- — основание, сопряженное кислоте H_2SO_4 , а ион H_3O^+ — кислота, сопряженная основанию H_2O .

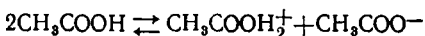
Протонная теория объясняет основной характер таких органических соединений, как амины, эфиры, кетоны и тиоэфиры. Присоединяя при помощи донорно-

акцепторной связи протон, перечисленные соединения образуют так называемые *оний-катионы*, являющиеся сопряженными кислотами:

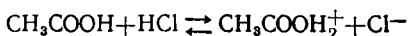
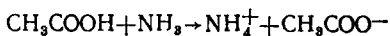


Растворители принято делить на *протолитические* и *апротонные*. Такая классификация основывается на характере их участия в кислотно-основном равновесии.

Протолитические растворители — кислые (HCOOH , CH_3COOH , H_2SO_4 и др.). В результате собственной ионизации они образуют лионий-ионы вида SH^+ , где S — молекула растворителя; например,



Протолитические растворители могут присоединять протоны, но способность отдавать протоны выражена у них значительно сильнее; сравним взаимодействие уксусной кислоты с NH_3 и HCl :



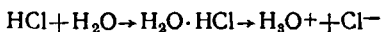
Первая из этих реакций протекает до конца, вторая — обратима.

Апротонные растворители — растворители инертные (бензол, толуол, CCl_4 , дихлорэтан и др.). Способность присоединять или отщеплять протоны у них выражена очень слабо.

Отметим факторы, влияющие на кислотно-основные свойства веществ.

Сила кислоты характеризуется константой ее диссоциации. Обычно приводят не величины K_a , а их логарифмы, взятые с обратным знаком, которые обозначают pK_a (индекс «а» от слова *acidum* — кислота).

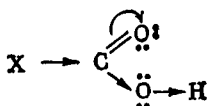
Сила кислот зависит от природы растворителя. Например, хлористый водород, растворенный в бензоле, почти не проводит электрического тока, в то время как водный раствор HCl — сильная кислота. Вода в отличие от бензола интенсивно ионизирует молекулы хлористого водорода. Доказано, что ионизации в растворе подвергаются не сами кислоты, а продукты их взаимодействия с растворителем, например,



Вопрос о влиянии растворителя на силу кислот и оснований будет рассмотрен ниже (стр. 238—240).

Кислотно-основные свойства веществ зависят также от структуры молекулы и взаимного влияния атомов и групп атомов в молекуле.

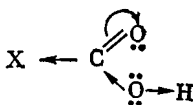
Взаимное влияние атомов и групп атомов в молекуле, вызывающее перераспределение электронной плотности, называют *индукционным эффектом* (обозначается $\pm I$ -эффект). Заместители, обладающие $+I$ -эффектом, отталкивают связывающую их электронную пару к водороду, что понижает способность иона H^+ к отщеплению. Так, для карбоновых кислот смещение электронной плотности под воздействием заместителя X , обладающего $+I$ -эффектом, можно представить записью



где стрелки показывают смещение электронов. $+I$ -эффект проявляют атомы N, O, S. При этом наибольший $+I$ -эффект проявляет N, наименьший — S.

Чем больше метильных групп у атома углерода, тем сильнее заместитель проявляется $+I$ -эффект, он увеличивается в ряду $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$. Это можно проследить на примере кислот (в скобках указаны pK_a в водном растворе): $H-COOH$ (3,7), CH_3-COOH (4,7), CH_3CH_2-COOH (4,9), $(CH_3)_3C-COOH$ (6,0).

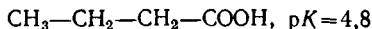
Заместители, обладающие $-I$ -эффектом, оттягивают электронные облака других атомов, что облегчает отщепление иона водорода:



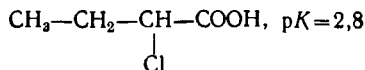
Заместители X тем сильнее притягивают электроны, чем выше их электроотрицательность. В частности, галогенуксусные кислоты значительно сильнее, чем уксусная кислота (в скобках — pK в водном растворе): CH_3COOH (4,7), FCH_2COOH (2,7), $ClCH_2COOH$ (2,9), $BrCH_2COOH$ (2,9), ICH_2COOH (3,0).

Затухание влияния индукционного эффекта при отдалении атома галогена от карбоксильной группы можно проследить на сравнении силы хлормасляных кислот:

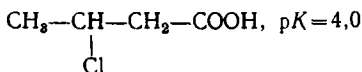
Масляная кислота



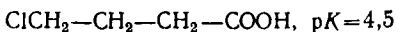
α -Хлормасляная кислота



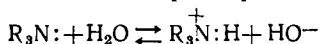
β -Хлормасляная кислота



γ -Хлормасляная кислота



В водном растворе сила основания R_3N определяется степенью сдвига слева направо равновесия



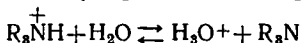
Щелочные свойства раствора основания обусловлены образующимися HO^- -ионами. Для приведенной реакции можно записать выражение константы равновесия (или константы основности):

$$K_B = \frac{[R_3\overset{+}{N}H] [HO^-]}{[R_3N]}$$

(индекс «в» от слова base — основание; в формулу не включена равновесная концентрация воды, поскольку H_2O присутствует в большом количестве и концентрация ее постоянна).

На практике обычно пользуются не величинами K_B оснований, а значениями pK_B , которые численно равны $-\lg K_B$. Основание тем сильнее, чем меньше значение pK_B .

Силу основания можно оценивать и величиной pK_a , рассматривая при этом равновесие отщепления протона от атома, который его удерживает, например,



Здесь

$$K_a = \frac{[H_3O^+] [R_3N]}{[R_3\overset{+}{N}H]}$$

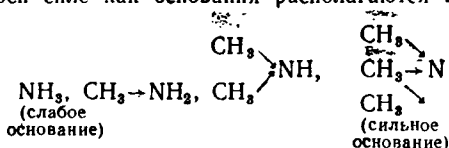
Для водных растворов величины pK_a и pK_B связаны с величиной ионного произведения воды ($pK_S = 14,00$ при $25^\circ C$) уравнением

$$pK_a + pK_B = 14,00.$$

Аналогичные соотношения справедливы и для неводных растворов.

Основные свойства аминов зависят от того, какую орбиталь занимает неподеленная пара электронов, образующая донорно-акцепторную связь. При одинаковой пространственной доступности

неподеленной пары электронов сила основания уменьшается в ряду
 >N: (sp^3 -орбиталь), >N: (sp^2 -орбиталь), =N: (sp -орбиталь).
 В среде нейтрального растворителя, например хлороформа, метиламины по своей силе как основания располагаются в ряд:



Стрелками обозначен индукционный эффект метильной группы. Указанный порядок может измениться, когда происходит интенсивное взаимодействие растворителя с веществом. Так, в водном растворе молекулы воды сильно взаимодействуют с атомами водорода аминогруппы, образуя водородные связи. Это приводит к изменению основности перечисленных аминов (в скобках — pK_b): NH_3 (4,75), CH_3NH_2 (3,36), $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (3,23) и $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (4,20).

Важное значение в протонной теории имеет *собственная диссоциация* растворителя, происходящая с отщеплением протона. Запишем эту реакцию для нескольких веществ, учитывая, что образующийся ион водорода — протон — ввиду своих чрезвычайно малых размеров будет сразу же внедряться в электронные оболочки молекулы растворителя, давая ион типа гидроксония — ион *лиония*; образующийся отрицательный ион называется *лиата*.

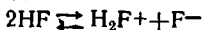
Вода:



Жидкий аммиак:



Жидкий фтороводород:



(с этими реакциями мы уже встречались при рассмотрении теории сольвосистем).

Уксусная кислота:



Серная кислота:



Количественной мерой собственной диссоциации (ионизации)* растворителя является *константа автопро-*

* «Ионизация» — более строгий термин, поскольку диссоциация может быть не электролитической.

толиза (другое название — ионное произведение автопротолиза). Как известно, для воды произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов при данной температуре является величиной постоянной — это ионное произведение воды (см. стр. 192). Учитывая, что ион водорода в водном растворе существует в виде иона H_3O^+ , формулу ионного произведения воды следует записывать так:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w.$$

Естественно, что аналогичное соотношение, вытекающее из закона действующих масс, будет соблюдаться и для всех других растворителей:

$$[\text{лионий}][\text{лиата}] = K_s;$$

K_s — константа автопротолиза растворителя.

Величина K_s может быть найдена из измерения электропроводности растворителя. Очевидно, чем сильнее собственная ионизация растворителя, тем выше его кислотность. Так же, как в случае констант диссоциации, для констант автопротолиза K_s обычно указывают их логарифмы, взятые с обратным знаком, которые обозначают pK_s . В табл. 18 приведены значения pK_s для некоторых растворителей.

Таблица 18

pK_s некоторых растворителей при 25° С

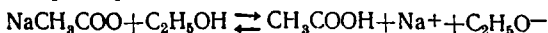
| Вещество | pK_s | Вещество | pK_s |
|------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| H_2O | 14,00 | CH_3OH | 16,7 |
| NH_3 (при —33,4° С) | 22 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 19,1 |
| CH_3COOH | 12,6 | HF | 11,7 |
| HCOOH | 6,2 | CH_3CN | 19,5 |
| H_2SO_4 | 3 | | |

Как известно, собственная ионизация воды является причиной гидролиза веществ в водном растворе (стр. 207 сл.). Например:

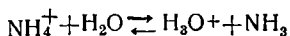


Аналогично этому собственная ионизация неводных растворителей вызывает сольволиз растворенных ве-

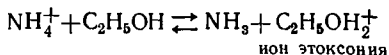
ществ. Например,



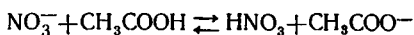
Согласно изложенным выше представлениям, гидролиз иона аммония протекает по уравнению



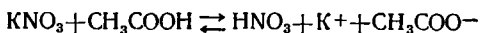
Аналогично происходит его сольволиз в спиртовой среде:



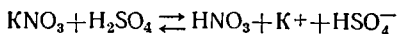
Очевидно, чем сильнее собственная ионизация растворителя — больше константа автопротолиза, — тем в большей степени происходит сольволиз. Например, в водном растворе соли азотной кислоты не подвергаются гидролизу, в растворе же безводной уксусной кислоты идет интенсивный сольволиз:



или



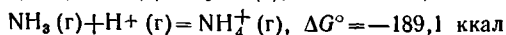
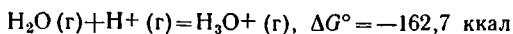
Еще интенсивнее протекает сольволиз солей, растворенных в безводной серной кислоте:



В этой среде все без исключения соли подвергаются далеко идущему сольволизу.

Другой важной характеристикой растворителя в теории Бренстеда является *сродство к протону*. Оно определяется энергией, которая выделяется при сольватации протона в данном растворителе. Чем больше протонное сродство, тем сильнее выражены основные свойства растворителя.

В настоящее время точные значения энергий сольватации протона неизвестны ни для одного растворителя. Поскольку протон наиболее прочно связывается с одной молекулой растворителя, образуя ион лиония, очевидно, что наибольшая доля энергии сольватации падает на этот процесс. Определение этой доли энергии является менее сложной задачей, чем нахождение полной энергии сольватации протона. Для ряда молекул она известна. Так, для реакций



Как видно, молекула аммиака гораздо энергичней взаимодействует с протоном, чем молекула воды.

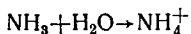
Несмотря на то что абсолютные величины протонного сродства пока неизвестны, порядок их изменения при переходе от одного растворителя к другому установлен довольно точно. Ниже приводится ряд растворителей, расположенных в последовательности, соответствующей уменьшению их сродства к протону: NH_3 , N_2H_4 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCN , H_2S , CH_3COOH , HCOOH , HF , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 .

Следовательно, протонное сродство изменяется приблизительно в порядке, обратном изменению констант автопротолиза. Однако это правило является весьма приблизительным. Например, для бензола C_6H_6 и других углеводородов ионное произведение ничтожно мало — эти вещества не диссоциируют на ионы, но протонное сродство также невелико.

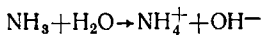
Вещества, легко присоединяющие протоны, называют *протофильными* (NH_3 , N_2H_4 и др.), легко их отщепляющие — *протогенными* (HF , HNO_3 и др.). Соединения, способные как присоединять, так и отщеплять протоны, называют *амфипротонными* (H_2O , CH_3OH и др.).

Приведенный ряд изменения протонного сродства позволяет сделать важные выводы о проявлении кислотных и основных свойств в различных растворителях.

Наибольшим сродством к протону обладает жидкий аммиак. Поэтому при растворении в нем любого вещества, которое может отдавать протоны, произойдет их присоединение к молекуле NH_3 :

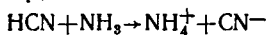


т. е. любое вещество, способное отдавать протоны, будет реагировать в жидком аммиаке как кислота. Например, если растворить в нем воду, то произойдет реакция



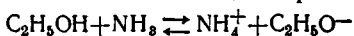
Вода, растворенная в жидком аммиаке, будет вести себя как довольно сильная кислота: ее легко можно оттитровать раствором основания. Вспомним, что основаниями в растворе жидкого NH_3 являются амиды щелочных металлов.

Вещества, которые в водном растворе мы знаем как слабые кислоты, в жидком аммиаке станут сильными кислотами, например,

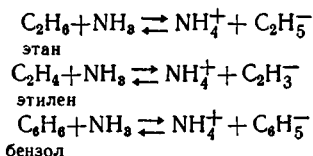


В нем сильными кислотами будут CH_3COOH , H_2S , HF и т. д.

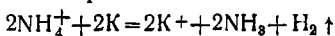
Более того, в среде жидкого NH_3 будут вести себя как кислоты такие вещества, которые в водном растворе не проявляют кислотных свойств, например спирты:



Раствор этилового спирта в жидком аммиаке можно титровать как кислоту амидом калия. Даже углеводороды, растворенные в жидком NH_3 , проявляют слабые кислотные свойства:



Углеводороды можно титровать как кислоты в растворе жидкого аммиака раствором металлического калия; при этом идет реакция



Таким образом, в среде жидкого аммиака кислотные свойства веществ проявляются сильнее, чем в воде. Кислоты, сильные в водном растворе (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и т. п.), останутся сильными и в жидком аммиаке (сила этих кислот при переходе из водной среды в аммиачную даже несколько уменьшится ввиду того, что диэлектрическая проницаемость аммиака меньше, чем воды, и это затрудняет диссоциацию на ионы). С другой стороны, слабые в водном растворе кислоты H_2S , HCN и др. в среде жидкого аммиака станут приблизительно такими же по силе, как H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и т. п. Таким образом, в растворе жидкого аммиака различия в силе кислот сглаживаются; это обусловлено большим сродством аммиака к протону.

Вода также обладает большим сродством к протону (хотя и меньшим, чем NH_3), поэтому в водном растворе тоже сглаживаются различия между кислотами, правда, в меньшей степени, чем в среде жидкого аммиака

В водном растворе HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 и т. д.— почти одинаково сильные кислоты: степень их диссоциации в разбавленных растворах практически равна 100%.

Растворители, в которых сглаживаются различия в силе кислот (или оснований), называются *нивелирующими*.

Нивелирующими растворителями для кислот будут вещества с большим сродством к протону — аммиак и его органические производные, гидразин, вода.

Теперь рассмотрим, что будет происходить с кислотами и основаниями в среде с гораздо меньшим сродством к протону, чем у жидкого аммиака и воды, например в безводной уксусной кислоте.

Таблица 19

Константы диссоциации некоторых кислот в CH_3COOH при 20°C

| Кислота | $K_{\text{дисс}}$ | Кислота | $K_{\text{дисс}}$ |
|-----------------|---------------------|-------------------------|----------------------|
| HClO_4 | $1,6 \cdot 10^{-6}$ | H_2SO_4 | $6 \cdot 10^{-9}$ |
| HBr | $4 \cdot 10^{-7}$ | HNO_3 | $4,2 \cdot 10^{-10}$ |
| HCl | $1,4 \cdot 10^{-9}$ | | |

В уксусной кислоте протон сольватируется очень слабо, поэтому диссоциация кислот в этом растворителе затруднена. Кислоты, сильные в водном растворе, будут слабыми в уксусной кислоте. В табл. 19 приведены константы диссоциации некоторых кислот в среде безводной CH_3COOH .

Все эти кислоты являются слабыми в среде уксусной кислоты, но неодинаково слабыми. В водном растворе HClO_4 и HNO_3 одинаково сильные кислоты, а в безводной CH_3COOH азотная кислота приблизительно в 4000 раз слабее хлорной. Таким образом, в данной среде становятся более заметными различия в силе кислот.

Растворители, в которых в большой степени проявляются различия в силе кислот (или оснований), называются *дифференцирующими*.

Проявление дифференцирующего действия имеет большое практическое значение. Оно дает возможность, подобрав соответствующий неводный растворитель.

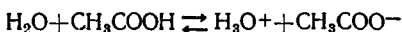
проводить анализ и разделение таких веществ, которые в водном растворе ведут себя практически одинаково.

Дифференцирующими растворителями для кислот являются CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацетон $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ и другие органические растворители, обладающие меньшим сродством к протону, чем вода.

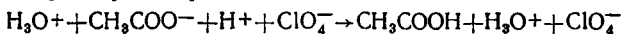
Разберем, как будут вести себя основания в среде безводной уксусной кислоты.

Вследствие большой величины константы автопротолиза этого растворителя все соединения, способные присоединять протон, будут вступать в эту реакцию. Поэтому все основания в безводной уксусной кислоте станут одинаково сильными (хотя и не очень сильными ввиду малой величины ее диэлектрической проницаемости: $\epsilon=6$). Например, аммиак в водном растворе — гораздо более сильное основание, чем гидроксид свинца (IV); в уксусной кислоте различие в их силе будет значительно меньшим.

В среде уксусной кислоты довольно сильным основанием будет вода:



Воду в этом растворителе можно титровать как основание, например, хлорной кислотой:

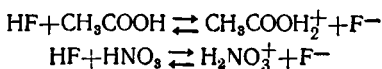


Точку эквивалентности при таком титровании можно установить различными физико-химическими методами, например по изменению электропроводности раствора.

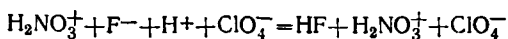
Таким образом, если для кислот безводная уксусная кислота является дифференцирующим растворителем, то для оснований это нивелирующий растворитель.

Рассмотрим поведение оснований и кислот в растворителях с еще меньшим сродством к протону, чем уксусная кислота, — в безводных H_2SO_4 , HF и HClO_4 .

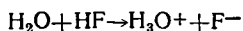
В этих растворителях вообще не может существовать кислот (за исключением хлорной кислоты в H_2SO_4 и в HF). Молекулы этих растворителей не могут оторвать протон от других молекул. Зато в этих растворителях основаниями будут почти все вещества, содержащие водород. Например, в жидком фтороводороде основаниями будут CH_3COOH и HNO_3 :



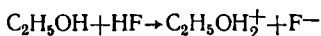
Эти вещества будут реагировать как основания с хлорной кислотой:



В безводном HF сильным основанием будет вода:

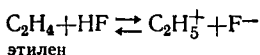


Основаниями, причем довольно сильными, будут спирты, например, этиловый:



Раствор этилового спирта в этой среде хорошо титруется хлорной кислотой.

Даже углеводороды в безводном HF будут основаниями; например,



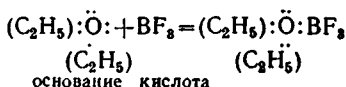
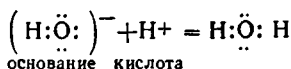
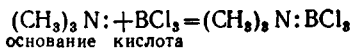
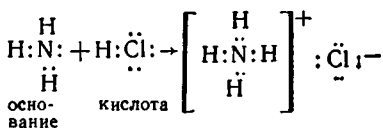
Их можно титровать хлорной кислотой.

Таковы некоторые примеры, иллюстрирующие протонную теорию кислот и оснований. Если теория сольвосистем может рассматриваться как возрождение на более высоком уровне кислородной теории Лавуазье, то протонная теория есть развитие водородной теории кислот Либиха. Из всех теорий кислот и оснований протонная теория наиболее разработана с количественной стороны; значительный вклад в этом направлении внесен советскими учеными, особенно Н. А. Измайловым. Многие химики считают эту теорию наиболее совершенной.

4. Электронная теория

Согласно электронной теории *основание* — это вещество, поставляющее электронные пары для образования химической связи — *донор электронных пар*; *кислота* — вещество, принимающее электронные пары, — *акцептор электронных пар*. Кислотно-основное взаимодействие, согласно электронной теории, заключается в образовании донорно-акцепторной связи. В результате взаимодействия кислоты с основанием образуется солеподобный продукт, который называют *аддиционным соединением*. Обычно аддиционные продукты удается выделить как индивидуальные вещества.

Вот несколько примеров реакций, которые, согласно электронной теории, представляют кислотно-основное взаимодействие:



Электронная пара, осуществляющая донорно-акцепторную связь, может быть в различной степени смещена к одному из атомов. В предельном случае, когда смещение является практически полным, образуется ионное соединение (например, NH_4Cl). Подобное перетягивание электронной пары происходит и при образовании соединений галогенидов алюминия с органическими аминами, например пиридином ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

Таким образом, электронная теория Льюиса рассматривает нейтрализацию в водных растворах, взаимодействие аммиака с галогенидами бора, комплексообразование, реакции ангидридов с водой как сходные процессы. Действительно, согласно теории химической связи, во всех этих процессах взаимодействие между частицами имеет одинаковую природу — образуется донорно-акцепторная связь. Вещества, являющиеся донорами электронных пар, часто называют *основаниями Льюиса*, а акцепторы электронных пар — *кислотами Льюиса* или *L-кислотами*. Большинство катионов является *L-кислотами*, а анионов — *льюисовскими основаниями*. Соли —

типичные кислотно-основные комплексы. Мы видим, что теория Льюиса рассматривает вопрос о кислотах и основаниях более широко, чем другие теории.

Даже в кристаллической решетке соли $MgCl_2$ катион магния можно считать *L*-кислотой. Он окружен шестью хлорид-ионами (основания Льюиса). В разбавленном водном растворе ионы Mg^{2+} окружены шестью молекулами воды (основание), образуя сольватированный ион. В этом же растворителе Cl^- -ионы связаны водородной связью с молекулами воды; гидратированные ионы хлора можно считать аддиционными соединениями, в которых роль кислоты выполняет вода.

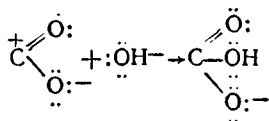
К основаниям Льюиса относятся вещества, содержащие аминный азот (аммиак, алифатические и ароматические амины, пиридин и т. п.), кислородсодержащие соединения общей формулы R_2CO , где R — органический радикал или атом галогена, ионы галогенов.

Кислотами Льюиса являются галогениды бора, алюминия, кремния, олова, фосфора, мышьяка, сурьмы и многих других элементов, ионы-комплексобразователи Ag^+ , Co^{3+} , Cr^{3+} , Pt^{2+} и др.

Многие аддиционные соединения находят практическое применение. Например, широко используемый в промышленности эфират трехфтористого бора получают из газообразного BF_3 ($T_{кип} -99^\circ C$) и диэтилового эфира ($T_{кип} 34,6^\circ C$). Продукт нейтрализации $(C_2H_5)_2O : BF_3$ кипит в интервале $126-129^\circ C$.

Кислоты Льюиса делят на *первичные* и *вторичные*. Первичными называют те, взаимодействие которых с основаниями протекает мгновенно (энергия активации здесь очень мала). В этом случае достаточно первичную кислоту смешать с основанием, чтобы произошла кислотно-основная реакция. Например, сразу же взаимодействуют HCl и NH_3 . Вторичные кислоты Льюиса реагируют с основаниями только в определенных условиях (энергия активации этих процессов имеет большую величину).

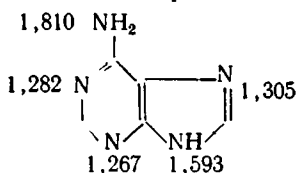
Типичными вторичными *L*-кислотами являются, например, альдегиды, CO_2 и CS_2 . Диоксид углерода при температуре $-60^\circ C$ в растворе этилового спирта мало активен и практически не реагирует с этилатом натрия. Однако при комнатной температуре CO_2 как вторичная кислота Льюиса вступает во взаимодействие с HO^- -ионами, образуя бикарбонат-ион:



Предсказать поведение кислот и оснований Льюиса можно исходя из знаний квантовохимических характе-

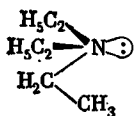
ристик: порядков связи, индексов свободных валентностей и π -электронных зарядов*. Эти характеристики позволяют определить реакционный центр (или центры) молекулы, участвующей в кислотно-основном взаимодействии.

Например, для биологически важного гетероциклического основания аденина по вычисленным методом Хюккеля величинам π -электронных зарядов (указаны около атомов азота) можно определить последовательность участия этих атомов в реакции нейтрализации:

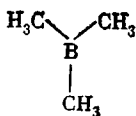


Более основан атом азота, у которого наибольший π -электронный заряд. Этот атом в первую очередь будет реагировать с кислотой.

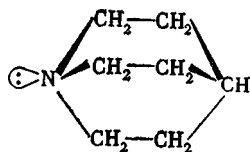
Возможность образования аддиционных продуктов зависит от геометрии молекул (или ионов). Так, основания триэтиламин и хинуклидин одинаково легко реагируют с протонами: малый размер протонов позволяет им беспрепятственно подходить к атомам азота и присоединяться к ним. При замене протона на другую кислоту Льюиса — триметилбор (CH₃)₃B картина взаимодействия меняется. Плоская молекула триметилбора легко образует связь с азотом хинуклидина, но из-за пространственных затруднений она не может прочно присоединиться к азоту в триэтиламине:



триэтиламин
(пирамидальное
окружение азота)



триметилбор
(плоская молекула)



хинуклидин
(пирамидальное
окружение азота)

В отличие от протонной теории в теории Льюиса понятие о силе кислоты относится не к самой кислоте,

* См.: М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. Строение вещества. 2-е изд., М., «Высшая школа», 1970, стр. 202—211.

а к паре кислота — основание. Покажем это на примерах. NH_3 в водных растворах считается, согласно протонной теории, значительно более слабым основанием, чем HO^- -ионы. Это утверждение справедливо в теории Льюиса, если рассматривать реакцию взаимодействия NH_3 и HO^- -ионов с ионами гидроксония. Если же в качестве L -кислоты взять Ag^+ -ионы, то более сильным основанием будет аммиак. Это можно доказать, сопоставляя концентрации ионов серебра, которые поставляют в раствор гидроокись серебра AgOH и комплексный катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ — комплекс менее диссоциирован, чем AgOH . Эти факты объясняются концепцией жестких и мягких кислот и оснований.

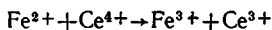
5. Жесткие и мягкие кислоты и основания

Представление о жестких и мягких кислотах и основаниях выдвинул Пирсон (1963). Все кислоты и основания он разделил на два класса — мягкие и жесткие и сформулировал правило: *жесткие кислоты предпочитают связываться (образуют более прочные соединения) с жесткими основаниями, а мягкие кислоты предпочитают связываться с мягкими основаниями.*

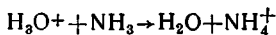
Отличительные свойства мягких и жестких кислот и оснований приведены в табл. 20. Отметим, что одна и та же кислота не обязательно должна обладать всеми перечисленными свойствами. Это же справедливо и для оснований. Понятия жесткий и мягкий нельзя отождествлять с терминами сильный и слабый.

С позиции теории жестких и мягких кислот и оснований рассматривают пять основных типов реакций неорганических и органических соединений:

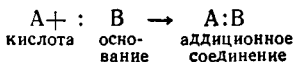
1) перенос электрона, например,



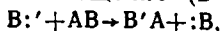
2) перенос протона, например,



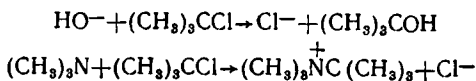
3) реакция между кислотой и основанием в общем виде:



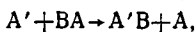
4) нуклеофильное замещение (в общем виде):



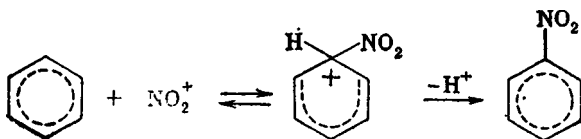
где $B:'$ — нуклеофил-частица (анион или молекула), несущая неподеленную пару электронов, за счет которой образуется новая связь; AB — молекула, испытывающая атаку нуклеофила, $:B$ — уходящая группа. Примерами реакций нуклеофильного замещения могут служить следующие:



5) электрофильное замещение (в общем виде):



где A — электрофильный агент, имеющий незавершенные электронные оболочки (NO_2^+ , SO_3H^+ и др.) и стремящийся заполнить их; BA — молекула, испытывающая атаку электрофила. Примером реакции электрофильного замещения служит реакция нитрования бензола нитроний-ионами (см. стр. 251):



Жесткие кислоты связывают жесткие основания главным образом за счет ионных сил. Мягкие же кислоты связывают мягкие основания главным образом с помощью ковалентных связей. Для осуществления прочного ковалентного связывания атомы должны быть близких размеров и близкой электроотрицательности.

В рядах соединений d -элементов жесткость кислот изменяется в зависимости от степени окисления. Так, Ni^0 в тетракарбониле никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ является мягкой кислотой, $\text{Ni}(\text{III})$ — жесткая кислота, а Ni^{2+} занимает промежуточное положение.

Проиллюстрируем понятие о жестких и мягких кислотах и основаниях на нескольких примерах.

Природа отобрала и хранит в земной коре наиболее устойчивые соединения; так, алюминий встречается в виде оксида, гидроксида и силикатов, кальций — в виде карбоната (жесткие кислоты связаны с жестки-

Важнейшие характеристики и примеры жестких и мягких кислот и оснований

| Основание | | | Кислота | |
|-----------------------------------|---|---|--|--|
| | Характерное свойство | Примеры | Характерное свойство | Примеры |
| Мягкие | Легко поляризуются, низкая электроотрицательность, легко окисляются | $I^{-}, H^{-}, HS^{-}, C_6H_6, CO, C_2H_4, =S$ | Большой размер частицы, малый положительный заряд | $Ag^{+}, Cu^{+}, I_2, Hg^{2+}, Br_2, Pb^{2+}, BH_3$; большинство металлов (Ni, Pt, Pd). Катионы щелочных, щелочноземельных металлов и Mg^{2+} |
| Промежуточные Br^{-}, SO_3^{2-} | | | $Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, B(CH_3)_3$ | |
| Жесткие | Поляризуются с трудом, высокая электроотрицательность, окисляются с большим трудом, электроны акцептировать не способны | $F^{-}, Cl^{-}, NO^{-}, O^{2-}, NH_3, H_2O, CH_3COO^{-}, SO_4^{2-}$ | Малый размер частицы, высокий положительный заряд, не могут быть донорами электронов | $H^{+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, BF_3, Cr^{3+}, Mn^{2+}$ |

ми основаниями), а медь, ртуть и другие *d*-элементы — обычно в виде сульфидов (мягкие кислоты связаны с мягкими основаниями).

Иодид-ионы — основание более мягкое, чем хлорид-ионы, поэтому легко происходит реакция



и далее



Фторид- и хлорид-ионы — жесткие основания, причем по жесткости фторид-ионы превосходят последние. Если к раствору хлорида железа (III), имеющему желтый

цвет, прибавить фторид-ионы, то окраска раствора исчезает ввиду образования бесцветного стабильного гексафтороферрата (III):

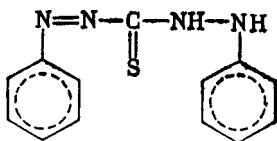


В качестве катализаторов химических процессов часто используют мелко раздробленные *d*-металлы (платину, палладий, никель и др.). Атомы этих металлов — мягкие кислоты, поэтому они катализируют реакции, в которых принимают участие умеренно мягкие основания, например оксид углерода. Другие более мягкие основания — соединения мышьяка и фосфора — являются каталитическими ядами, поскольку они образуют более прочные соединения с этими элементами и блокируют активные центры на металлах-катализаторах.

Оксид углерода CO, соединяясь с Fe (II) гемоглобина крови, более прочно связывается с Fe (II), чем кислород (см. характеристики веществ в табл. 20); этим обусловлена ядовитость CO.

Мягкие кислоты — катионы тяжелых металлов Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и др. — сильные яды для организмов, поскольку, взаимодействуя с —SH группами физиологически важных соединений, блокируют их и исключают участие в жизнедеятельности организма.

Для аналитического обнаружения и определения ультрамалых количеств ионов Pb^{2+} , Hg^{2+} и некоторых других ионов используют дитизон:



С помощью дитизона можно обнаружить в воздухе, морской воде, биологических объектах (кровь, ткань) до 10^{-7} — 10^{-8} г ртути (II). Активный центр молекулы дитизона — атом серы (мягкое основание). Указанные катионы — мягкие кислоты, поэтому дитизон дает окрашенные продукты реакции с катионами Pb^{2+} , Hg^{2+} и другими мягкими кислотами. С дитизоном не реагируют ионы Ca^{2+} и Sr^{3+} , которые являются жесткими кислотами.

6. Значение теории кислот и оснований

У читателя, впервые знакомящегося с различными теориями кислот и оснований, может возникнуть вопрос: зачем применять разнообразные подходы к проблеме кислот и оснований, не являются ли изложенные концепции в какой-то мере схоластическими упражнениями. Не все ли равно, причислять ли данную реакцию к кислотно-основным или нет,— какое это имеет практическое значение?

Необходимость в различных теориях кислот и оснований обусловлена тем, что природа многогранна, каждое даже самое элементарное явление имеет много сторон и особенностей. В одних задачах важны одни детали химического взаимодействия, в других — другие. Теории кислот и оснований, даже в том кратком и элементарном виде, в котором они здесь представлены, полезны для химика потому, что во многих случаях они позволяют предвидеть, какие вещества будут реагировать друг с другом как кислоты и основания. Кислотно-основные реакции имеют ряд специфических черт, которые обуславливают важность и широкое применение этих процессов. Такие реакции, как правило, идут быстро даже при низкой температуре, не сопровождаются побочными процессами, не требуют для своего проведения катализаторов и часто протекают полностью, давая 100% -ный выход продукта. Ясно, что совокупность этих особенностей во многих случаях имеет большое значение. Если какая-либо теория систематизирует подобные процессы и позволяет предвидеть новые, то она полезна.

Как видно из предшествующего изложения, современная теория кислот и оснований является более общей, чем теория Аррениуса, применимость которой по сути дела ограничивается процессами, протекающими только в одном растворителе — воде.

По понятным историческим причинам химики в первую очередь изучили и взяли на вооружение реакции, происходящие в водных растворах. Однако далеко не во всех случаях вода является самым подходящим растворителем; огромное количество веществ вообще не может существовать в водной среде. В последние десятилетия процессы, протекающие в неводных растворах, получили широчайшее применение в промышленности и

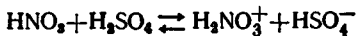
научных исследованиях. Многие из этих процессов являются кислотно-основными.

Одна из важных областей применения реакций в неводных растворах — химический анализ. Здесь широко используются методы *неводного титрования*, позволяющие быстро и точно определять состав таких смесей, которые трудно анализировать при помощи обычной методики. Как мы установили в разделе, посвященном протонной теории, в неводных растворителях кислотные свойства веществ могут резко изменяться. Так, в среде жидкого фтороводорода основаниями будут HNO_3 , CH_3COOH , спирты и даже углеводороды. Наоборот, в жидком аммиаке вода, спирты и углеводороды будут вести себя как кислоты. Эти изменения кислотных свойств используются в неводном титровании. Подбрав подходящий растворитель, можно титровать вещества, инертные в водной среде, например спирты или углеводороды.

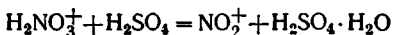
В неводном титровании широко используется дифференцирующее действие растворителей. Так, например, HCl , HNO_3 и HClO_4 в водном растворе являются одинаково сильными кислотами. Если их смесь титровать основанием, то она будет реагировать как одно вещество, и данным методом нельзя определить, сколько в смеси содержится HCl , HNO_3 и HClO_4 . Однако если взять соответствующий дифференцирующий растворитель (например, безводную CH_3COOH), то в нем можно провести отдельное титрование указанных веществ и найти содержание каждого из них. В Советском Союзе начало исследований в области физической и аналитической химии неводных растворов было положено харьковской школой физико-химиков под руководством чл.-корр. АН СССР Н. А. Измайлова; московскую аналитическую школу возглавил проф. А. П. Крешков.

Современная теория кислот и оснований позволяет предсказать особенности поведения веществ в различных растворителях. Она дает истолкование огромного количества реакций органических веществ. Эти вопросы излагаются в курсе органической химии. Здесь можно ограничиться только одним примером — объяснением хорошо известного химикам-органикам нитрующего действия смеси серной и азотной кислот.

В растворе безводной серной кислоты HNO_3 ведет себя как основание (см. стр. 240):



Серная кислота, будучи сильным водоотнимающим агентом, отнимает молекулу H_2O от иона нитроксония H_2NO_3^+



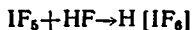
Таким образом, в среде безводной серной кислоты образуется большое количество ионов нитрония NO_2^+ (для H_2SO_4 $\epsilon = 101$), которые имеют положительный заряд и поэтому легко могут заменять ионы водорода в органических веществах, давая нитросоединения.

Широко используются многие продукты кислотно-основных реакций. Так, например, фторид бора, являющийся мощным катализатором ряда органических реакций, неудобно хранить и транспортировать, так как это газообразное соединение. Поэтому BF_3 часто применяют в виде эфирата $\text{F}_3\text{B} : \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; как мы знаем, образование данного вещества представляет типичный случай кислотно-основного взаимодействия по Льюису (см. стр. 243).

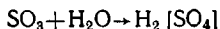
Велико значение теории кислот и оснований в неорганическом синтезе. За последние десятилетия в неводных средах получено колоссальное количество новых неорганических соединений; многие из них весьма своеобразны и не похожи на вещества, существующие в водных растворах.

Одним из процессов, который получил огромное применение за последние десятилетия, является фторирование. Оно широко используется в технологии редких элементов, в производстве синтетических материалов и биологически активных препаратов. В процессе фторирования весьма трудной задачей является подбор растворителя для проведения этой реакции, поскольку фтор разрушающе действует на большинство веществ. Это обстоятельство вызвало появление значительного числа работ по изучению реакций кислот и оснований в безводном HF и других фторсодержащих растворителях. В этих исследованиях было обнаружено большое количество новых, весьма своеобразных соединений. В качестве примеров назовем некоторые из этих веществ.

При растворении пентафторида иода IF_5 в безводном HF происходит реакция

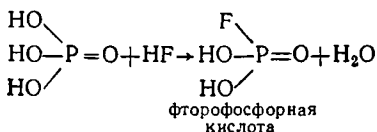


Эта реакция совершенно аналогична хорошо известному взаимодействию ангидридов с водой, например:

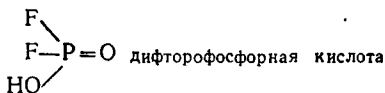


В результате образуется комплексная кислота $\text{H}[\text{IF}_6]$, для которой могут быть получены многие соли. Данное вещество интересно тем, что в его анионе содержатся только атомы галогенов. Эта кислота является фтористым аналогом иодноватой кислоты HIO_3 .

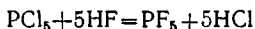
В среде безводного фтороводорода могут быть получены и другие фторзамещенные кислоты. Например, при растворении ортофосфорной кислоты происходит реакция



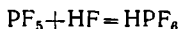
При дальнейшем действии фтороводорода образуется



Можно полностью заменить атомы кислорода в фосфорной кислоте на фтор: в безводном HF растворяют пентахлорид фосфора PCl_5 ; при этом происходит сольволиз:

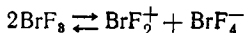


Образующийся пентафторид фосфора PF_5 сразу же присоединяет молекулу фтористого водорода:

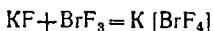


Образуется HPF_6 — аналог HPO_3 ; для этой кислоты известно много солей.

В жидком фториде брома BrF_3 также могут быть получены весьма своеобразные комплексные фториды. Собственная диссоциация этого вещества выражается уравнением

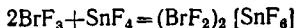


Фторид калия, растворенный в BrF_3 , будет, согласно теории сольвосистем, вести себя как основание:

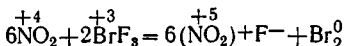


Опять получаем соль, в анионе которой содержатся

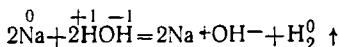
только атомы галогенов. Фторид олова в растворе BrF_3 ведет себя как кислота:



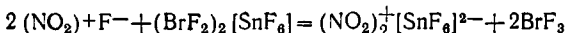
При растворении двуокиси азота в BrF_3 происходит реакция окисления — восстановления, аналогичная взаимодействию металлов с водой:



Сравните эту реакцию с процессом

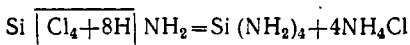


Образующееся вещество NO_2F (фторид нитрония), согласно теории сольвосистем, в растворе BrF_3 является основанием; следовательно, оно будет реагировать с кислотами, давая соли, например:

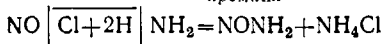


Аналогичным образом можно получить другие соли нитрония: $(\text{NO}_2)\text{BF}_4$, $(\text{NO}_2)\text{AuF}_4$, $(\text{NO}_2)\text{PF}_6$ и т. д.

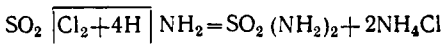
Как уже указывалось, в среде жидкого аммиака также могут быть получены весьма своеобразные соединения. Некоторые из них можно получить только в жидком аммиаке, например, единственным способом получения нитрида ртути Hg_3N_2 является взаимодействие соли ртути с амидами щелочных металлов в жидком аммиаке (см. стр. 225). Аналогично получают нитриды висмута и таллия (Tl_3N и BiN). Иными способами приготовить эти соединения не удастся. Вот несколько примеров аммонолиза, приводящих к образованию весьма своеобразных продуктов:



тетраамид
кремния



нитрозил-
амид



сульфамид

Таковы лишь некоторые, довольно произвольно выбранные примеры, показывающие, какое многообразие новых химических соединений и процессов укладывается в схемы современной теории кислот и оснований.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для изучения свойств соединений часто получают их в чистом состоянии, применяя для этого кристаллизацию, выпаривание, сублимацию, фильтрование, перегонку и другие операции. Это — приемы *препаративного метода* исследования. Использование этого метода ограничено. С его помощью не всегда удается исследовать растворы, сплавы, стекла. Часто встречаются и экспериментальные трудности: например, отделить кристаллы от маточного раствора становится сложным, если он обладает большой вязкостью, а соль разлагается под действием растворителей, служащих для отмывания раствора. Еще труднее отделить твердое вещество от жидкого при высоких температурах или разделить сплав на составные части. Для того чтобы выяснить характер взаимодействия веществ, т. е. узнать, дают ли они между собой механические смеси, растворы или химические соединения, необходимо либо отделить их друг от друга, либо применить другой метод, позволяющий установить природу и состав образующихся в системе соединений, не прибегая к их выделению и анализу, а именно метод *физико-химического анализа*. С его помощью устанавливают зависимость между изучаемым свойством и составом системы и выражают результаты исследования в виде диаграммы состав — свойство. Это целесообразнее, чем воспроизведение результатов опытов в виде таблиц (они недостаточно наглядны и требуют интерполяции) или формул (их составление трудоемко и не всегда осуществимо). А главное — анализ диаграммы состав — свойство позволяет определить число и химическую природу фаз, границы их существования, характер взаимодействия компонентов, наличие соединений, их состав и относительную устойчивость — словом, получить обширную и содержательную информацию.

Физико-химический анализ как метод исследования был предложен М. В. Ломоносовым, широко применен Д. И. Менделеевым в его работах по изучению плотностей растворов и разработан в самостоятельную научную дисциплину Н. С. Курнаковым.

Предметом изучения с его помощью служат более

30 свойств — температура плавления, плотность, вязкость, электропроводность, давление пара и многие другие. Они объединены примерно в 10 групп (тепловые, электрические, оптические, магнитные и др.) *.

1. Термический анализ

Мы ограничимся рассмотрением раздела физико-химического анализа, посвященного изучению зависимости температуры кристаллизации (плавления) исследуемой системы от ее состава (*термический анализ*).

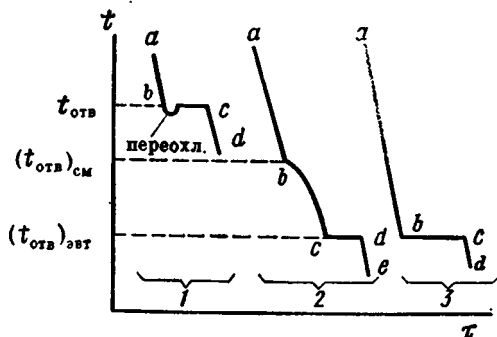


Рис. 72. Кривые охлаждения:

1 — чистая жидкость; 2 — раствор, отличающийся по концентрации от эвтектической смеси; 3 — раствор, состав которого совпадает с составом эвтектической смеси (схема)

Объектами термического анализа служат самые разнообразные системы — различные простые вещества (например, металлы), органические соединения, растворы, смеси солей и т. д. Результатом его проведения является построение *диаграммы плавкости*.

Кривые охлаждения. Пусть происходит охлаждение чистого жидкого вещества. Переход из жидкого состояния в твердое сопровождается выделением теплоты кристаллизации и поэтому, пока вся жидкость не отвердеет, температура системы остается постоянной. Если охлаждать расплавленное вещество, то зависимость между температурой и временем может быть выражена в виде *кривой охлаждения* (рис. 72, 1).

* Иллюстрациями метода физико-химического анализа могут служить рис. 15, 21, 29, 33, 49 и 59.

Участок ab соответствует практически равномерному понижению температуры жидкости. Затем начинается процесс кристаллизации (если не происходит переохлаждения), характеризующийся горизонтальным участком bc . В точке c отвердевает последняя капля жидкости. Отвердевшее вещество вновь охлаждается (участок cd). Можно было бы осуществить обратный процесс и получить кривую нагревания $dcba$. Мы описали случай, когда изучаемое вещество не имеет никаких превращений ниже температуры кристаллизации (если при $t < t_{отв}$ происходят полиморфные превращения, то появляются дополнительные температурные остановки).

Характер кривой охлаждения раствора (расплава) зависит от природы системы. Рассмотрим простейший случай, когда из бинарного раствора кристаллизуются чистые компоненты.

При охлаждении такого раствора наблюдается несколько иная картина (рис. 72, 2). Понижение температуры от a до b , как и в случае чистого вещества, происходит примерно равномерно. Затем из раствора начинают выделяться кристаллы одного из веществ. Так как температура отвердевания раствора ниже, чем чистого растворителя (см. стр. 158), то это произойдет ниже точки отверждения чистого вещества. При этом состав жидкости будет изменяться, вследствие чего температура ее отвердевания непрерывно понижается. Но выделяющаяся при кристаллизации теплота замедляет темп охлаждения; поэтому, начиная с точки b , крутизна линии уменьшается. Наконец, наступает момент (точка c), когда раствор делается насыщенным относительно обоих компонентов. Тогда они начинают кристаллизоваться одновременно. Поэтому отвердевание жидкости, начиная с точки c , происходит при постоянной температуре; на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок cd . После отвердевания всей массы (точка d) охлаждение возобновляется (кривая de).

Таким образом, кристаллизация жидкой смеси в отличие от чистого вещества растягивается на некоторый температурный интервал, который тем значительнее, чем ближе состав расплава к чистому веществу. Поэтому если взять смесь, содержащую второй компонент в несколько большем количестве, то момент начала выпадения первого компонента наступает при более низкой температуре.

Последовательно увеличивая в растворе долю второго вещества, мы дойдем до таких концентраций, когда раствор в момент начала отвердевания будет насыщен одновременно обоими компонентами (кривая 3). При его охлаждении начинает кристаллизоваться сразу смесь веществ при постоянной температуре (в точке *b*); поэтому кривая охлаждения будет такая же, как и для чистого вещества. Так как эта температура ниже температуры начала кристаллизации любых других смесей, то смесь данного состава будет самой легкоплавкой. Эта смесь называется *эвтектической* (от греч. «хорошо плавящийся»). Она при своем плавлении образует раствор, насыщенный относительно всех ее компонентов.

Если изучать охлаждение предварительно расплавленных смесей, начиная от второго чистого вещества, то получится картина, подобная изображенной на рис. 72, причем кривых вида 2 будет столько, сколько взято проб между чистым компонентом и эвтектической смесью.

На основании кривых охлаждения строят диаграмму плавкости, перенося с них точки, отвечающие температурным остановкам или изменению скорости охлаждения, на диаграмму температура — состав. Ниже рассмотрены различные типы диаграмм плавкости. В каждом случае на графике совмещается их схематическое изображение с конкретным примером. Каждый из последних относится к $P=1$ атм.

Диаграммы плавкости систем, не образующих химических соединений. На рис. 73 показана эта диаграмма для системы $Sb-Pb$ для случая, когда вещества неограниченно растворимы в жидком состоянии и совершенно нерастворимы в твердом состоянии, т. е. соответствующего рис. 72. Точка *a* отвечает температуре плавления компонента А (сурьмы, $630^{\circ}C$), точка *b* — температуре плавления компонента В (свинца, $327^{\circ}C$).

Допустим, при $650^{\circ}C$ взята жидкая смесь, состоящая из 80% Sb и 20% Pb (точка *f*). При ее охлаждении (кривая 2 на рис. 72) не произойдет никаких изменений до тех пор, пока не будет достигнута температура, соответствующая пересечению вертикали охлаждения с кривой *aE* кристаллизации Sb (точка *g*). В этой точке расплав становится насыщенным сурьмой. Поэтому дальнейшее понижение температуры вызовет появление кристаллов Sb , и ее концентрация в оставшейся жидко-

сти начнет уменьшаться. При последующем охлаждении состав жидкости изменяется по кривой aE кристаллизации Sb , пока не будет достигнута точка E (83% Pb ; $246^\circ C$); в ней начнется совместная кристаллизация оставшейся сурьмы и всего взятого свинца с образованием эвтектики — смеси мельчайших кристаллов. После отверде-

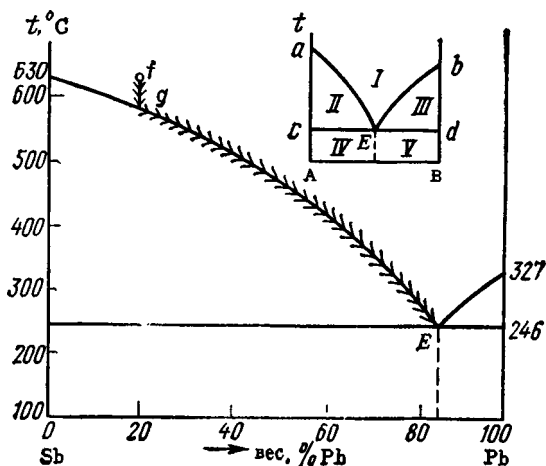


Рис. 73. Диаграмма плавкости веществ, образующих эвтектическую смесь

вания всей системы дальнейший отвод теплоты будет сопровождаться лишь уменьшением температуры.

Если охлаждению подвергают жидкую смесь, состоящую из 83% Pb и 17% Sb (кривая 3 на рис. 72), то состав образующейся твердой массы (точка E) представляет собой чистую эвтектику. При других соотношениях металлов к эвтектике будут примешаны ранее выпавшие более крупные кристаллы Sb или Pb .

Из изложенного следует, что диаграмма плавкости в рассмотренном случае делится на пять областей: I — раствор; II — смесь раствора, насыщенного веществом A (в данном случае сурьмой), и кристаллов этого вещества; III — смесь раствора, насыщенного B (здесь — свинцом), и кристаллов B ; IV — смесь эвтектики и кристаллов A (Sb); V — смесь эвтектики и кристаллов B (Pb). Кривая aEb начала кристаллизации (конца плавления)

называется *линией ликвидуса*, линия cEd конца кристаллизации (начала плавления) — *линией солидуса*.

Эвтектика в системе вода — соль называется *криогидратом*. Это тонкая смесь кристаллов льда и соли удобна для поддержания постоянной температуры. Последняя может быть значительно ниже 0°C ; так, эвтектика $\text{H}_2\text{O} - \text{ZnCl}_2$ (51% соли) отвечает $t = -62^\circ\text{C}$.

Итак, намеченная рис. 59 диаграмма получила свое завершение на рис. 73. Остается лишь добавить, что для построения последней можно воспользоваться соотношением (II.20). Так как кривые $aE(1)$ и $bE(2)$ отвечают равновесию между данным чистым компонентом и насыщенным им раствором, то в согласии с (II.17) $K_1 = c_A$ и $K_2 = c_B$. Выразив концентрации через молярные доли, в соответствии с (II.20) получаем

$$-RT \ln N_A = \Delta H_A - T\Delta S_A$$

и

$$-RT \ln N_B = \Delta H_B - T\Delta S_B.$$

Приняв ΔH и ΔS равными молярным характеристикам чистых компонентов, получаем

$$T_A = \frac{(\Delta H_{\text{пл}}^0)_A}{\frac{(\Delta H_{\text{пл}}^0)_A}{(T_{\text{пл}}^0)_A} - R \ln N_A} \quad (\text{IV.44})$$

и

$$T_B = \frac{(\Delta H_{\text{пл}}^0)_B}{\frac{(\Delta H_{\text{пл}}^0)_B}{(T_{\text{пл}}^0)_B} - R \ln N_B} \quad (\text{IV.45})$$

Эти уравнения выражают взаимосвязь между температурой и составом вдоль кривых кристаллизации веществ А и В. Их совместное решение дает координаты эвтектической точки. Абсциссам точек a ($N_A = 1$) и b ($N_B = 1$) в соответствии с этими уравнениями отвечают равенства

$$(T_{\text{пл}}^0)_A = \frac{(\Delta H_{\text{пл}}^0)_A}{(\Delta S_{\text{пл}}^0)_A}$$

и

$$(T_{\text{пл}}^0)_B = \frac{(\Delta H_{\text{пл}}^0)_B}{(\Delta S_{\text{пл}}^0)_B}.$$

Следует подчеркнуть, что уравнения (IV.44) и (IV.45) дают хорошее совпадение с опытом лишь для сходных веществ (например, смеси углеводородов), так как вышеприведенный вывод основан на допущении идеальности растворов.

Диаграммы плавкости систем, образующих химические соединения. Если при сплавлении веществ между ними образуется соединение, то на диаграмме появляется максимум, отвечающий его составу. Такие диаграммы (рис. 74) представляют собой как бы сочетание

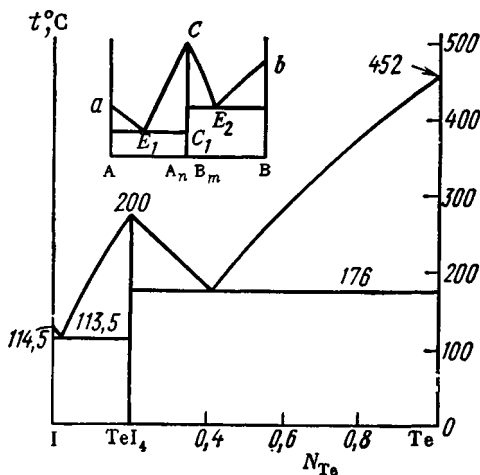


Рис. 74. Диаграмма плавкости веществ, образующих устойчивое химическое соединение $A_n B_m$

двух диаграмм вида рис. 73. Здесь две эвтектики E_1 и E_2 ; под кривыми $E_1 c$ и $c E_2$ — области сосуществования кристаллов химического соединения $A_n B_m$ (в данном случае TeI_4) с растворами, насыщенными ими.

Острый максимум свидетельствует о прочности соединения; оно плавится без разложения (*конгруэнтно*), т. е. подобно чистому веществу. Так, легкоплавкие металлы могут дать тугоплавкий сплав. Примером может служить смесь Mg (т. пл. 650, 9° С) и Sb (т. пл. 630° С), образующая сплав Mg_3Sb_2 с т. пл. 961° С. Кристаллизация соединения $A_n B_m$ по обе стороны прямой cc_1 протекает в неодинаковых условиях; слева от нее молекулы $A_n B_m$ находятся в сочетании с молекулами А, справа — с молекулами В. Скачок условий кристаллизации на этой границе отражается в том, что c является точкой пересечения двух кривых ($E_1 c$ и $c E_2$), т. е. в ней проис-

ходит излом кривых состав — свойство. Такие точки называются *сингулярными* (или *дальтоновскими*).

Если же соединение при плавлении испытывает частичную диссоциацию, то максимум на кривых становится округлым (рис. 75), причем с ростом степени непрочности соединения его округлость увеличивается, а высота уменьшается. Действительно, согласно изложенному на стр. 159 и 169, понижение температуры

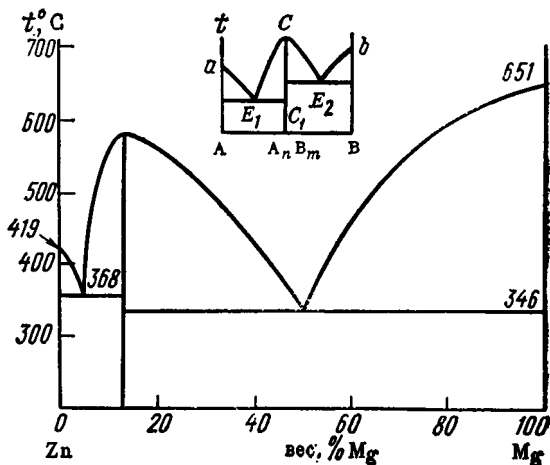


Рис. 75. Диаграмма плавкости веществ, образующих малоустойчивое химическое соединение $A_n B_m$

кристаллизации тем значительнее, чем больше концентрация раствора (в данном случае содержание свободных A и B в $A_n B_m$). Особенно округлен максимум для органических систем, так как в органических соединениях частицы связаны, как правило, сравнительно слабыми молекулярными силами.

Если по оси абсцисс рисунков вида 74—76 концентрация отложена в атомных (мольных) долях (%), то вертикали, отвечающие максимумам, непосредственно дают состав соединений (см., например, рис. 74).

Если число максимумов на диаграмме плавкости больше одного, то это означает, что компоненты образуют несколько соединений; количество их равно числу

максимумов (см. стр. 270). Примером могут служить кристаллогидраты.

Наряду со стехиометрическими соотношениями между компонентами в соединениях, что особенно характерно для силикатных систем ($4\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$; $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$; $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и т. д.) и кристаллосольватов (гидраты CuSO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , аммиакаты), существуют соединения, состав которых не отвечает

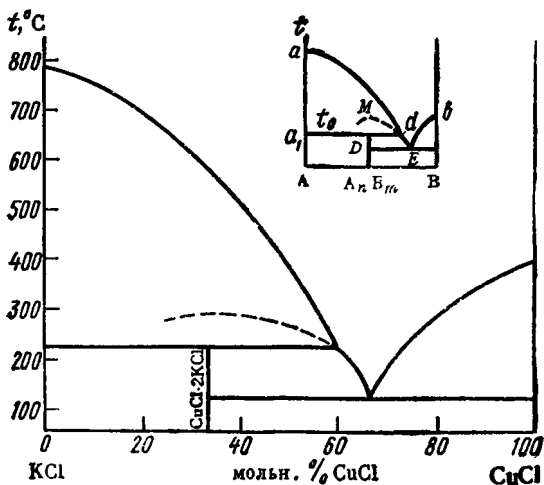
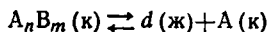


Рис. 76. Диаграмма плавкости веществ, образующих неустойчивое химическое соединение $A_n B_m$

валентности образующих их элементов. Таковы, в частности, *интерметаллические соединения*. Так, серебро со стронцием образует 4 соединения. Поэтому на диаграмме плавкости системы $\text{Ag}-\text{Sr}$ мы обнаружили бы четыре максимума, отвечающих составам Ag_4Sr , Ag_5Sr , AgSr , Ag_2Sr_3 .

Для систем, образующих соединения, плавящиеся с разложением, диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 76. Выше температуры t_0 соединение разлагается, т. е. его плавление в точке D сопровождается распадом на жидкость d и кристаллы A (точка a_1), т. е. при t_0

возникает равновесие:



На рис. 76 видно, что $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ (K_2CuCl_3) несколько выше 200°C распадается на две фазы: кристаллы KCl и насыщенный раствор, содержащий 60% CuCl .

Такое плавление, при котором составы исходной твердой фазы и получающейся жидкости не совпадают, называется *инконгруэнтным*. В этом случае кривая кристаллизации химического соединения перекрывается кривой кристаллизации компонента, вследствие чего максимум (точка M) отсутствует.

Во всех рассмотренных случаях диаграммы плавкости строятся по кривым охлаждения. Их вид для чистых веществ и химических соединений совпадает с линией 1 на рис. 72 — варьируется лишь высота изотермического пояса (определяемая тугоплавкостью вещества), его протяженность (определенная природой и количеством вещества), а также наклон ее криволинейных участков (производная $dt/d\tau$ зависит от перепада температур на границе «вещество — внешняя среда»). Характер же кривых охлаждения смесей может несколько отличаться от кривой 2 на рис. 72.

Диаграмма плавкости веществ, образующих твердые растворы. Вещества, молекулы (атомы) которых обладают близкими размерами, поляризуемостью, имеют сходную структуру, кристаллизуются из раствора совместно, образуя непрерывные твердые растворы (*изоморфные смеси*) — твердую фазу переменного состава. Это объясняется тем, что компоненты способны замещать друг друга в кристаллической решетке, давая смешанные кристаллы. Благодаря такой замене в каждом кристалле содержатся частицы обоих компонентов и вся твердая фаза представляет собой однородную систему. Примерами подобного рода систем могут служить смеси $\text{Au} - \text{Ag}$, $\text{Mo} - \text{W}$, $\text{KBr} - \text{KI}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Все они дают диаграммы плавкости типа рис. 77. В данном случае кривая охлаждения для смеси будет отличаться от линии 2 на рис. 72; после ab получим наклонный отрезок, близкий к прямолинейному и отвечающий кристаллизации расплава, а затем — линию охлаждения твердого раствора.

В диаграмме плавкости в случае образования твердых растворов имеются две кривые. Верхняя (кривая ликвидуса) — выражает состав кристаллов, находящихся

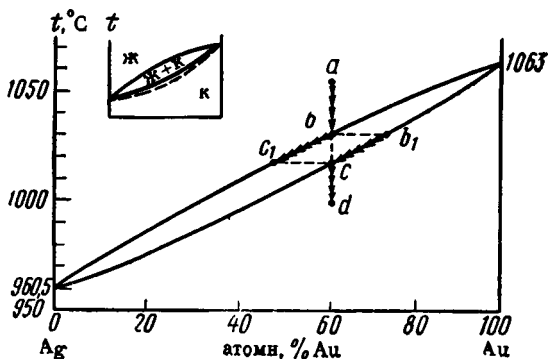


Рис. 77. Диаграмма плавкости веществ, образующих твердые растворы (изоморфные системы) (схема):

a — охлаждаемый расплав; *b*₁ — состав первого кристаллика; *c*₁ — состав последней капли жидкости; *bc*₁ — кривая составов насыщенных жидких растворов; *b*₁*c* — кривая составов равновесных им твердых растворов

ся в равновесии с расплавом. Поэтому область над кривой ликвидуса отвечает условиям существования жидкой фазы, область под кривой солидуса — условиям

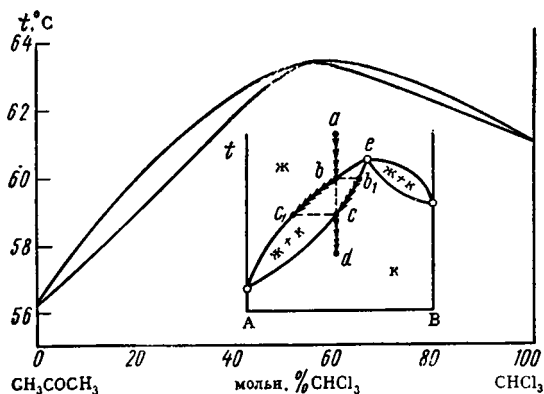


Рис. 78. Диаграмма плавкости веществ, образующих твердые растворы (изоморфные системы) с максимумом точки плавления (обозначения те же, что и на рис. 77)

существования твердого раствора; область между обеими кривыми соответствует сосуществованию жидкого сплава и смешанных кристаллов. Если, например, охлаждать сплав, содержащий 60% Au (точка a), то из него начинают выделяться смешанные кристаллы, первая порция которых должна содержать $\sim 75\%$ Au (точка b_1). В процессе отвердевания состав насыщенного раствора будет меняться вдоль отрезка bc_1 кривой ликвидуса, а состав отвечающей ему твердой фазы — вдоль отрезка b_1c кривой солидуса. Последняя капля жидкости будет иметь состав c_1 , а равновесный ей кристалл — состав c . Дальнейший отвод тепла приведет

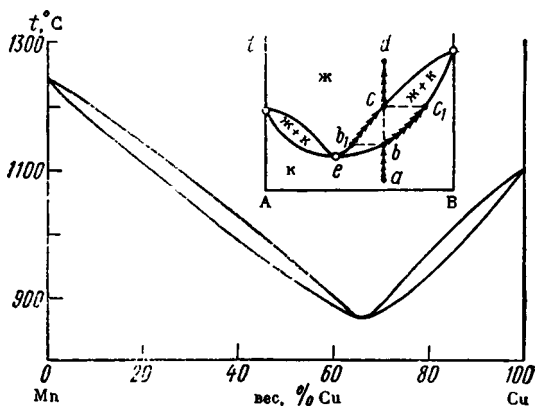


Рис. 79. Диаграмма плавкости веществ, образующих твердые растворы (изоморфные системы) с минимумом точки плавления:

a — нагреваемый твердый раствор; b_1 — состав первой капли; c_1 — состав последнего кристалла; bc_1 — кривая составов «тающих» кристаллов; b_1c — кривая составов равновесных им жидких растворов

к охлаждению твердого раствора (вертикаль cd). Нередко на практике кривая солидуса отвечает неравновесным состояниям (пунктирная кривая на схеме) — сказывается медленность изменения состава в твердой фазе, перемешивание расплава в сочетании с медленным охлаждением «подтягивает» ее к равновесной кривой.

Наряду с системами, подобными представленной на рис. 77, встречаются изоморфные системы, диаграмма

плавкости которых схематически изображена на рис. 78 (Cu — Ag, Cu₂S — Ag₂S, KI — KBr, NaOH — KOH, KBO₂ — NaBO₂, CaSiO₃ — SrSiO₃ и др.) и 79 (например, Ni — Mn). Они представляют собой как бы две диаграммы типа рис. 77, «сросшиеся» по вертикали экстремума.

Смыкание кривых ликвидуса и солидуса (точка *e*) означает тождественность составов сосуществующих фаз.

Поэтому для систем, представленных на рис. 77, и для любых смесей, представленных на рис. 78 и 79 (кроме смеси *e* на последних), охлаждение приводит к кристаллизации твердого раствора, состав которого отличается от состава жидкой фазы. Это в свою очередь

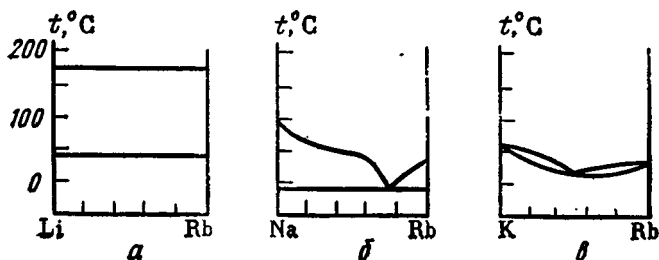


Рис. 80. Диаграмма плавкости некоторых щелочных металлов:

a — полная нерастворимость в кристаллическом и жидком состояниях; *б* — полная растворимость в жидком и полная нерастворимость в кристаллическом состоянии; *в* — полная растворимость в кристаллическом и жидком состояниях

вызывает постепенное изменение состава расплава и, как следствие, температуры его отвердевания (см. «елочки» на рис. 78). Для составов же, соответствующих точке *e*, охлаждение приводит к отвердеванию всей массы при неизменности состава. Поэтому для них кривая охлаждения будет подобна кривой 1 на рис. 72. Аналогичные рассуждения применимы и к процессам нагревания (рис. 79).

Для большинства типов диаграмм плавкости начальные участки кривых кристаллизации ниспадают и ход их прямолинеен (см. рис. 73—76). Так, небольшие добавки Pb к Sb или Sb к Pb приводят к пропорциональным им понижениям температур плавления (соответст-

венно Sb и Pb). Это результат непосредственно следует из сказанного на стр. 167 (см. рис. 59). Исключениями являются системы, в которых образуются твердые растворы. Как видно из рис. 77 и 78, участки линий ликвидуса, примыкающие к осям легкоплавких компонентов, идут на подъем — температура отвердевания раствора оказывается даже больше температуры отвердевания чистого растворителя. Проведите мысленно на рис. 58 кривую ниже кривой DO (давление пара над твердым раствором ниже, чем над твердым растворителем), и вы придете к тому же результату.

Некоторые закономерности. Рассмотрим теперь на сравнительно простых примерах связь вида диаграммы плавкости с положением элементов в периодической системе. Химически подобные элементы (соединения) часто дают и аналогичные диаграммы. В частности, элементы одной подгруппы или стоящие рядом в периоде с почти одинаковыми размерами атомов обычно образуют твердые растворы. Закономерность в изменении типа диаграмм плавкости на примере щелочных металлов показана на рис. 80: отличие свойства Li от других элементов подгруппы приводит к тому, что Li и Rb взаимно нерастворимы ни в твердом, ни в жидком состоянии; линия ликвидуса представляет собой горизонталь при температуре плавления Rb, линия солидуса — горизонталь при температуре плавления Li. Сходство Na с более тяжелыми его аналогами вызывает значительную взаимную растворимость компонентов; диаграмма плавкости для системы Na — Rb имеет вид рис. 73. Еще больше сходство K, Rb и Cs, поэтому они образуют изоморфные смеси, т. е. их диаграммы имеют вид типа рис. 79. Такой же облик имеет диаграмма для Cu и Ag, а для Ag и Au (сказывается *лантаноидное сжатие*) она приобретает простейший облик (см. рис. 77).

Другой пример. Изучение систем $ScCl_3 - MeCl$ ($Me = Li, Na, K, Rb, Cs$) показало, что при переходе от лития к цезию происходит закономерное изменение типа и характера диаграммы, в частности, увеличивается число соединений, расширяется область концентраций, из которых кристаллизуются бинарные соединения, повышается их устойчивость (что можно связать с усилением стремления к комплексообразованию в связи с изменением поляризующего действия соответствующих ионов).

2. Вывод типа диаграмм плавкости из кривых энергии Гиббса

Теоретический подход к определению облика диаграммы плавкости возможен на основании анализа зависимости удельной энергии Гиббса раствора от его состава (рис. 81). Для механической смеси изотерма $G=f(c)$ будет прямой (линия 1); для раствора она криволинейна с выпуклостью к оси состава (линия 2), так как образование раствора сопровождается убылью G -потенциала

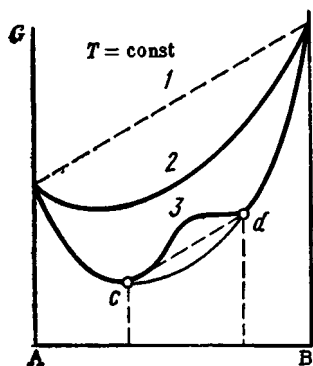


Рис. 81. Зависимость удельной энергии Гиббса от состава (схема):

1 — механическая смесь; 2 — неограниченная растворимость; 3 — ограниченная растворимость (cd — область расслоения)

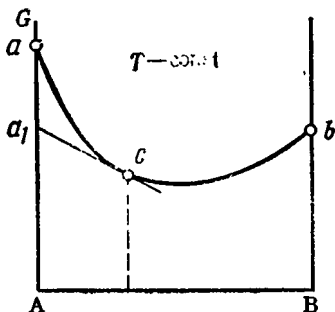


Рис. 82. Изотерма удельной энергии Гиббса раствора (точка c) и находящегося в равновесии с ним кристаллического вещества А (точка a_1) [$t < (\Delta t_{отв})_A$] (схема)

ла. Если же, например, при данной температуре вещества смешиваются ограниченно, т. е. имеется область сосуществования двух взаимно насыщенных растворов (рис. 42, $t < t_K$), то на $G-c$ -кривой появится участок, обращенный выпуклостью вверх (линия 3 на рис. 81); абсциссы точек c и d соответствуют концентрациям этих растворов.

Теперь рассмотрим изотерму $G=f(c)$, когда в равновесии с раствором находятся кристаллы данного вещества (более тугоплавкого, чем другие), т. е. раствор насыщен им. В этом случае диаграмма будет иметь вид, изображенный на рис. 82. Так как при этой температуре для вещества А более устойчиво твердое состояние (точка a_1), чем жидкое (точка a), то $G_{a_1} < G_a$. Проведя из точки a_1 касательную к кривой раствора, получим точку c . Ее абсцисса отвечает составу раствора, насыщенного (при данной температуре) компонентом А, а любая точка между a_1 и c — механической смеси сосуществующих фаз.

Проследим, какой вид будут иметь изотермы $G=f(c)$, начиная с такой высокой температуры, когда во всем интервале раствор представляет собой однородную жидкость, и кончая столь низкой температурой, когда вся масса будет твердой.

Начнем с t_1 при условии, что $(t_{отв})_A < t_1 < (t_{отв})_B$; этой изотерме отвечает рис. 83, А, так как точка a_1 окажется выше a (и соответственно b_1 выше b). Для более низкотемпературной изотермы t_2 , характеризующейся условием

$$(t_{отв})_A = t_2 > (t_{отв})_B,$$

точки b_1 и b приблизятся друг к другу (но по-прежнему первая будет ниже второй), а точки a_1 и a совпадут (так как $G_A^K = G_A^Ж$; рис. 83, Б). Выберем температуру t_3 так, чтобы

$$(t_{отв})_A > t_3 > (t_{отв})_B.$$

Этой изотерме отвечает рис. 83, В (тождественный рис. 82). Останавливаемся на еще более низкой температуре t_4 : пусть она удовлетворяет требованию

$$(t_{отв})_A > t_4 = (t_{отв})_B.$$

Тогда ей будет отвечать рис. 83, Г; она также аналогична рис. 82, но «шаг» $a_1 - a$ стал больше.

При t_5 , когда

$$(t_{отв})_A > t_5 < (t_{отв})_B,$$

получаем составы растворов, насыщенных как кристаллами А (точка c_2), так и кристаллами В (точка d , рис. 83, Д).

При дальнейшем охлаждении движущиеся навстречу друг другу точки c_2 и d сольются в e ; пусть это произойдет при t_6 (рис. 83, Е). Обе касательные превратились в общую прямую — твердые компоненты находятся в равновесии с одним и тем же раствором; иными словами, при этой температуре раствор становится насыщенным одновременно обоими веществами.

Последующее понижение температуры хотя и позволяет по аналогии с вышеизложенным провести касательные (что и сделано на рис. 83, Ж), однако они не будут отвечать устойчивым равновесиям с жидкостью; при $t < t_6$ будет существовать только смесь твердых компонентов.

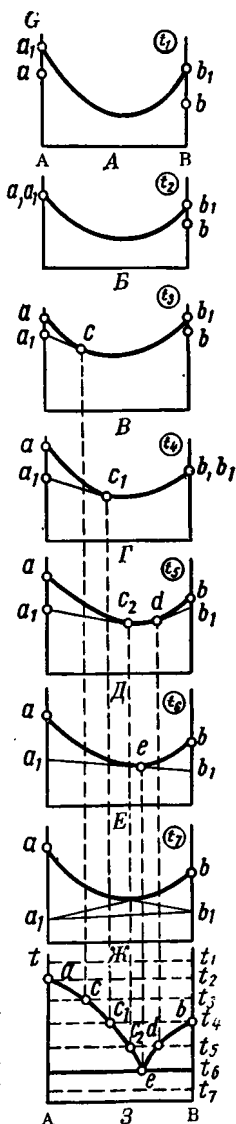


Рис 83 Построение диаграммы плавкости по зависимости удельной энергии Гиббса от состава при разных температурах

Проектируя теперь с изотерм t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 и t_6 характерные для них точки на график температура — состав, получим диаграмму плавкости. В данном случае это будет диаграмма типа представленной на рис. 73 — из расплава кристаллизуются компоненты, не образующие твердых растворов; изотерма t_6 является эвтектической, а точка e — эвтектической точкой.

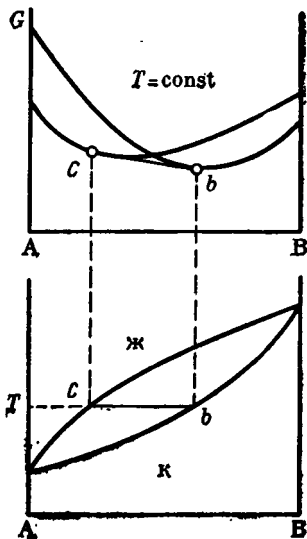


Рис. 84. Построение диаграммы плавкости по зависимости удельной энергии Гиббса от состава (схема)

Аналогичным путем легко построить и диаграммы плавкости любого другого вида. Так, для системы с твердым раствором (диаграмма типа $Ag - Au$) на графике $G = f(c)$ выше температуры плавления более тугоплавкого компонента будут две кривые вида 2, рис. 81 (верхняя для твердого раствора), ниже точки плавления легкоплавкого компонента, наоборот, верхняя изотерма будет отвечать жидкой фазе. Для температуры, лежащей между $(t_{отв})_A$ и $(t_{отв})_B$, эти кривые пересекутся. Проведя к обеим кривым общую касательную и проектируя, как это делалось в рассмотренном выше примере, точки касания (c и d), получаем диаграмму плавкости (рис. 84).

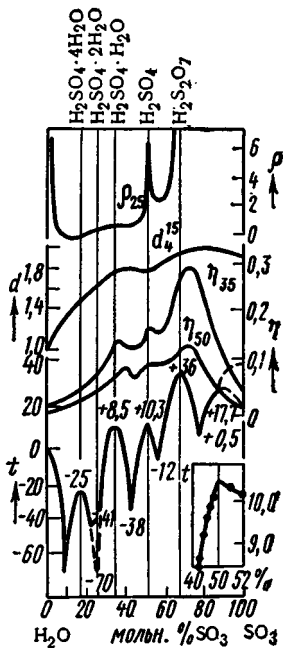


Рис. 85. Сопоставление зависимости различных свойств от состава в системе $H_2O - SO_3$:

t — температура кристаллизации; η — вязкость; d — удельный вес; ρ — электрическое сопротивление (в правом нижнем углу изображен фрагмент диаграммы плавкости на участке, примыкающем к оси H_2SO_4)

Мы не ставили перед собой задачу рассмотреть метод физико-химического анализа во всей его полноте; даже изложение термического анализа ограничились простыми примерами.

Представляется весьма плодотворным анализировать кривые кристаллизации совместно с кривыми, характеризующими другие свойства системы. Подобное сопоставление, иллюстрируемое на одном примере рис. 85, позволяет уточнить выводы о свойствах системы, обнаружить особенности ее поведения, недостаточно четко выраженные концентрационным ходом отдельных свойств.

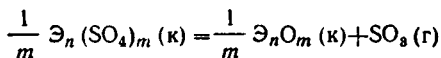
5. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ (НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ)

ВВЕДЕНИЕ

Выше отмечалась связь различных свойств веществ с положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева (см. стр. 28, сл., 42 сл., 56, 60 сл., 66 сл., 102, 130 сл., 148, 153 сл., 181, 211, 266 сл.). Здесь мы вкратце рассмотрим этот вопрос на примере одной из важнейших характеристик вещества — их химическом средстве.

Хотя значения ΔG в отличие от ΔH известны для немногих соединений, однако рассмотрение различных процессов в свете периодического закона, т. е. группировка их в родственные реакции (например, в ряды процессов образования сходных веществ), упрощает оценку реакционной способности. В таких процессах значения ΔS близки (см. стр. 44), т. е. значения ΔG отличаются от ΔH примерно на одну и ту же величину (см. стр. 61—62).

Так, расчет ΔS_{298}° в реакциях



дает для 20 изученных сульфатов ~ 44 э. е. со средним отклонением в 3 и с максимальным отклонением в 7 э. е. Если учесть разнообразие соединений (сульфаты одно-, двух-, трех- и четырехвалентных металлов), а также вероятную погрешность значений ΔH_{298}° и ΔG_{298}° , то вполне можно говорить о том, что $\Delta S_{298}^{\circ} \approx \text{const.}$ Тем больше оснований утверждать это, имея в виду группу родственных сульфатов, например, MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 и RaSO_4 .

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЕЩЕСТВ

1. Основные подгруппы

Химическая активность. Из учения о строении вещества известно, что активность металлов с увеличением номера группы падает, а активность неметаллов возрастает, т. е. наиболее реакционноспособными являются щелочные металлы, а из неметаллов — галогены. При этом если для первых химическое сродство в подгруппе растёт, то для последних оно уменьшается.

Эти соображения иллюстрируются следующим примером*:

для металлов

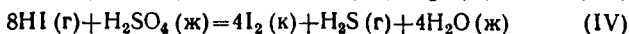
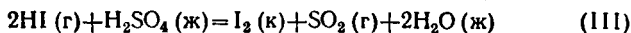
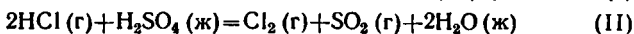
| | | |
|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| NaI (к) | MgI ₂ (к) | AlI ₃ (к) |
| -68,193 | ¹ / ₂ (-86) | ¹ / ₃ (-72,671) |
| KI (к) | CaI ₂ (к) | GaI ₃ (к) |
| -77,66 | ¹ / ₂ (-127,56) | ¹ / ₃ (-52) |

для неметаллов

| | | |
|----------------------|-----------------------|---------|
| NH ₃ (г) | H ₂ O (г) | HF (г) |
| -3,993 | -54,638 | -65,203 |
| PH ₃ (г) | H ₂ S (г) | HCl (г) |
| 3,2 | -8,081 | -22,656 |
| AsH ₃ (г) | H ₂ Se (г) | HBr (г) |
| 16,47 | 4,71 | -12,238 |
| | H ₂ Te (г) | HI (г) |
| | 20,353 | 0,425 |

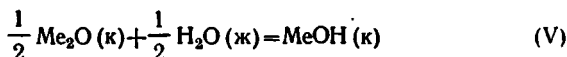
Последние величины иллюстрируют уменьшение химической активности элементов V, VI и VII групп и, как следствие, рост неустойчивости ЭН₃, ЭН₂ и ЭН с увеличением порядкового номера Э; в то же время они свидетельствуют об усилении восстановительной активности соединений в этих вертикальных рядах. Изменение восстановительной способности для ряда НГ можно показать и на примере следующих реакций:

* Здесь и в дальнейшем под формулами веществ указаны значения стандартных изменений энергии Гиббса ΔG_{298}° (ккал/моль) их образования. Значения ΔG_{298}° и S_{298}° заимствованы из приложения I, ΔH_{298}° — из табл. I.



Для них находим: $(\Delta G_{298}^\circ)_I = 110,231$; $(\Delta G_{298}^\circ)_{II} = 25,137$; $(\Delta G_{298}^\circ)_{III} = -21,025$ и $(\Delta G_{298}^\circ)_{IV} = -73,31$ ккал. Эти результаты, свидетельствующие об усилении восстановительной активности в ряду НГ, означают вместе с тем возможность получения HF и HCl взаимодействием фторидов и хлоридов с серной кислотой и невозможность получения аналогичным путем HI; последнее соединение будет восстанавливать $\overset{+6}{\text{S}}$ до $\overset{-2}{\text{S}}$ и $\overset{+4}{\text{S}}$.

Переход в пределах данной группы элементов от второго периода к третьему и от третьего к четвертому обычно связан со значительным изменением свойств; переходы же от четвертого к пятому, от пятого к шестому и от шестого к седьмому сопровождаются сравнительно небольшим и мало отличающимся изменением свойств соединений. Эта особенность проявляется и на химическом сродстве. Она может быть показана на примере реакции



Для щелочных металлов имеем: LiOH ($-9,832$), NaOH ($-17,452$), KOH ($-23,749$). Для $\text{Me} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Fr}$ результаты вычислений не могут быть надежными вследствие недостоверности значений ΔG_{298}° образования соответствующих оксидов и гидроксидов.

Все возрастающий разрыв в значениях ΔG_{298}° для соединений второго и третьего периодов достигает своей кульминации для пары F — Cl, что свидетельствует об исключительно большой реакционной способности фтора и высокой прочности его соединений. Это видно, например, из следующих данных:

| | | | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| $\text{CF}_4(\text{г})$ | $\text{CCl}_4(\text{г})$ | $\text{CBr}_4(\text{г})$ | $\text{Cl}_4(\text{г})$ |
| $-212,33$ | $-14,50$ | $8,6$ | $62,356$ |

Устойчивость CF_4 по отношению к углероду и фтору характерна и для других перфторалканов ($\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$), чем объясняются ценные свойства этих соединений — их инертность, термическая стабильность и т. д.

Чем же обусловлена большая реакционная способность фтора — энтальпийным или энтропийным фактором?

Для решения этого вопроса сопоставим фтор с хлором. Так как

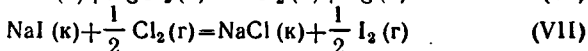
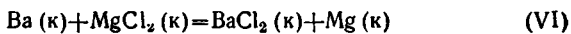
$$\Delta S_{\text{фтор}} = (S_{298}^{\circ})_{\text{F}_2} - (S_{298}^{\circ})_{\text{F}} = 48,45 - 37,92 = 10,53 \text{ э. е.},$$

а

$$\Delta S_{\text{хлор}} = (S_{298}^{\circ})_{\text{Cl}_2} - (S_{298}^{\circ})_{\text{Cl}} = 53,293 - 39,457 = 13,836 \text{ э. е.},$$

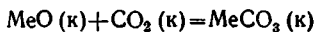
т. е. $\Delta S_{\text{фтор}}$ отличается от $\Delta S_{\text{хлор}}$ всего лишь на 3,303 э. е., то решающее значение имеет величина ΔH , т. е. большая прочность связи фтора с другими элементами.

С характером изменения активности элементов по подгруппам связано направление многих процессов, например реакций вытеснения:

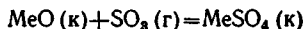


Из табличных данных следует, что $(\Delta G_{298}^{\circ})_{\text{VI}} = -51,671$ и $(\Delta G_{298}^{\circ})_{\text{VII}} = -23,095$ ккал. Чем дальше расположены элементы по подгруппе, тем глубже должны протекать процессы вытеснения, подобные (VI) и (VII).

Кислотно-основные свойства. Изменение химической активности проявляется, в частности, и в изменении кислотно-основных свойств. Для иллюстрации рассмотрим закономерность изменения значений ΔG_{298}° для элементов подгруппы бериллия в процессах



и



Для карбонатов стандартные изменения энергии Гиббса образования из оксидов равны: BeCO_3 (3,791), MgCO_3 (-15,776), CaCO_3 (-31,231), SrCO_3 (-43,941), BaCO_3 (-52,141). Для сульфатов эти величины таковы: BeSO_4 (-36,108), MgSO_4 (-49,565), CaSO_4 (-82,55), SrSO_4 (-97,45), BaSO_4 (-102,69). Из этих данных вытекает ряд выводов, в частности, рост устойчивости MeCO_3 и MeSO_4 по отношению к оксидам с увеличением порядкового номера металла. На примере карбонатов этот вывод подкрепляется значениями их температур диссо-

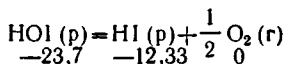
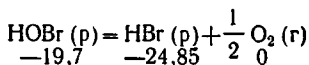
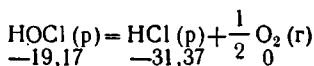
циации ($P_{\text{CO}_2} = 1$ атм):



Единственным соединением, которое легко распадается на оксиды, является BeCO_3 (легкость его разложения — результат значительного поляризующего действия Be^{+2}).

Из сопоставления значений ΔG_{298}° разложения карбонатов и сульфатов следует, что SO_3 является более кислотным оксидом, чем CO_2 . Это проявляется и в том, что сульфаты устойчивее к нагреванию, чем карбонаты (они начинают разлагаться при более высоких температурах).

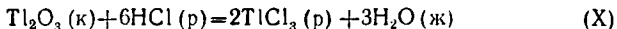
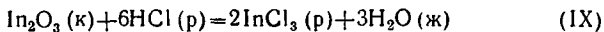
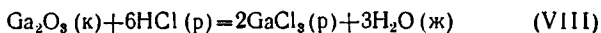
Иллюстрацией закономерного хода свойств по подгруппе могут служить и следующие данные:



Они отвечают росту устойчивости кислот в ряду $\text{HO}\Gamma$ ($\Gamma = \text{Cl, Br, I}$). Легко подтвердить ослабление кислотных свойств при переходе от CO_2 к SiO_2 (см. стр. 288).

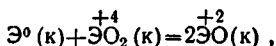
Что касается усиления основных свойств в ряду оксидов металлов основных подгрупп, то для щелочных металлов это следует из значений ΔG_{298}° , отвечающих реакциям (V).

Другой иллюстрацией могут служить процессы

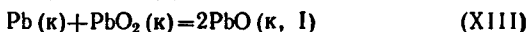
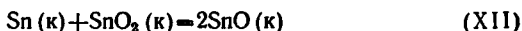
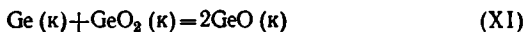


Хотя использование значений ΔG_{298}° для $\text{ЭCl}_3 (\text{к})$ вместо $\text{ЭCl}_3 (\text{p})$ (последние неизвестны) делает расчет приближенным, однако из того, что $(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{VIII}} = (28,694) > (\Delta G_{298}^\circ)_{\text{IX}} = (-39,854) > (\Delta G_{298}^\circ)_{\text{X}} = (-45,079)$ ккал, следует, что растворимость оксидов в кислотах возрастает, т. е. в ряду $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$ наиболее основной оксид — последний.

Стремление к проявлению различной степени окисления. Проанализируем процессы, в которых данный элемент проявляет различные степени окисления в одной реакции. Рассмотрим их на примере диспропорционирования, ограничившись оксидами элементов больших периодов, в частности подгруппы германия, т. е. процессами



где Э = Ge, Sn, Pb. В данном случае



Из табличных данных находим, что значения ΔG_{298}° для рассмотренных реакций равны 19,689 (XI), 1,45 (XII) и $-38,22$ ккал (XIII). Эти результаты означают, что первый процесс должен протекать справа налево, что SnO_2 лишь несколько устойчивее SnO , а последняя реакция идет слева направо. Обобщая полученный результат, приходим к выводу, что для германия более характерна степень окисления $+4$, а для свинца типична степень окисления $+2$; иначе говоря $\overset{+2}{\text{Ge}}$ — восстановитель, а $\overset{+4}{\text{Pb}}$ — энергичный окислитель.

К аналогичным результатам легко прийти и в отношении других подгрупп, в частности, подгруппы мышьяка: соединения $\overset{+5}{\text{As}}$ устойчивее соединений $\overset{+3}{\text{As}}$, в то время как состояние $\overset{+5}{\text{Bi}}$ в соединениях висмута нехарактерно.

Остановимся еще на одном примере влияния изменения степени окисления на свойства химических соединений. В ряду $\text{HClO}(\text{р}) - \text{HClO}_2(\text{р}) - \text{HClO}_3(\text{р}) - \text{HClO}_4(\text{р})$ сила кислот возрастает. Об этом можно судить даже по тем разрозненным и ориентировочным данным, которыми мы располагаем — по ориентировочным значениям ΔG_{298}° для $\text{HClO}(\text{р})$ ($-19,17$) и $\text{HClO}_4(\text{р})$ (~ 20). Учитывая, что эти величины войдут в $(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{реакции}}$ с обратным знаком, приходим к выводу, что HClO_4 наиболее сильная кислота.

Вторичная периодичность. Немонотонность изменения свойств элементов и соединений, которая прояв-

ляется в так называемой *вторичной периодичности*, обнаруживается и в характере изменения значений ΔG_{298}° . Проиллюстрируем эту особенность на примере оксидов элементов IV группы: если в ряду CO_2 (г) — SiO_2 (кварц) — TiO_2 (рутил) — ZrO_2 (к) — HfO_2 (к) значения ΔG_{298}° меняются монотонно, то в основной подгруппе монотонность нарушается (рис. 86).

Некоторые закономерности. К рассмотренным правильностям можно прибавить и некоторые другие. Ограничимся двумя. Как известно, элементы, расположенные в периодической системе по диагонали, проявляют черты сходства. Так, Al характеризуется *диагональным сходством* с Be (оба металла имеют близкие температуры кипения, устойчивы к холодной воде, их карбонаты нестабильны и одинаково взаимодействуют с водой, оба склонны к комплексообразованию и т. д.). Об их сходстве свидетельствует и рис. 87: практически для всех приведенных на нем веществ точки тяготеют к прямой, отвечающей равному химическому сродству. По-видимому, существует симбатность в температуре начала взаимодействия данного простого вещества с другими и химическом сродстве между ними (рис. 88, а); более того, для сходных веществ эта симбатность носит количественный характер (рис. 88, б).

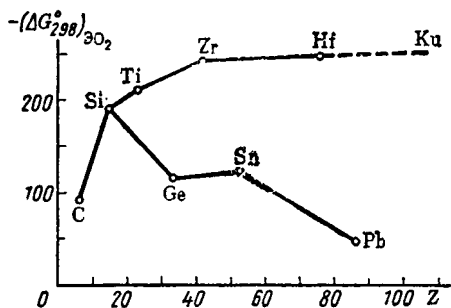


Рис. 86. Изменение стандартной энергии Гиббса ΔG_{298}° (ккал/моль) образования оксидов элементов IV группы.

и одинаково взаимодействуют с водой, оба склонны к комплексообразованию и т. д.). Об их сходстве свидетельствует и рис. 87: практически для всех приведенных на нем веществ точки тяготеют к прямой, отвечающей равному химическому сродству. По-видимому, существует симбатность в температуре начала взаимодействия данного простого вещества с другими и химическом сродстве между ними (рис. 88, а); более того, для сходных веществ эта симбатность носит количественный характер (рис. 88, б).

2. Побочные подгруппы

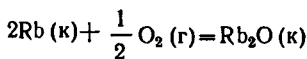
Химическая активность. Меньшая реакционная способность элементов побочных подгрупп по сравнению с элементами основных подгрупп подтверждается следующими примерами:

а) Сродство калия и меди к галогенам:

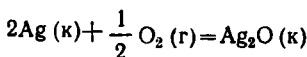
| | | | |
|----------|----------|----------|---------|
| KF (к) | KCl (к) | KBr (к) | KI (к) |
| -128,515 | -97,70 | -90,20 | -77,66 |
| CuF (к) | CuCl (к) | CuBr (к) | CuI (к) |
| -50 | -28,70 | -23,80 | -16,65 |

Ряд, аналогичный нижнему, будет и для CuI_2 : если $(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{CuF}_2} = -116,582$, то $(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{CuI}_2} = -3$ ккал. Действительно, первое соединение начинает разлагаться при 950°C , а второе уже при обычной температуре.

б) Если для реакции



$\Delta G_{298}^\circ = -70$ ккал, то для реакции



$\Delta G_{298}^\circ = -2,69$ ккал. Первая величина отвечает большому сродству рубидия к кислороду (он

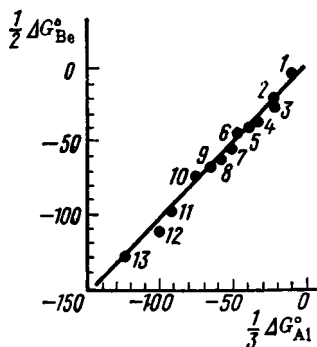
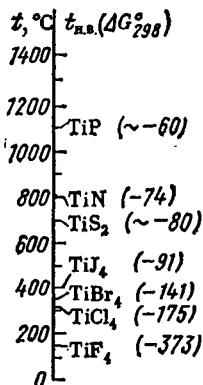
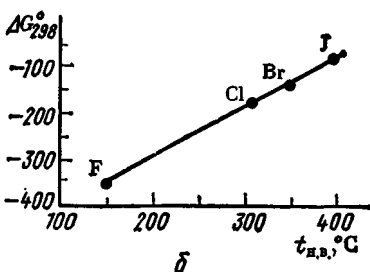


Рис. 87. Взаимосвязь между изменением стандартных энергий Гиббса ΔG_{298}° (ккал/г-экв) образования аналогичных соединений алюминия и бериллия:

1 — $\text{AlCl}_3 (\text{г})$ и $\text{BeCl}_2 (\text{г})$; 2 — AlN и BeN ; 3 — Al_2S_3 и BeS ; 4 — AlI_3 и BeI_2 ; 5 — AlBr_3 и BeBr_2 ; 6 — $\text{Al}_2\text{Cl}_6 (\text{г})$ и $\text{Be}_2\text{Cl}_4 (\text{г})$; 7 — AlCl_2 и BeCl_2 ; 8 — $\text{Al}^{3+} (\text{р})$ и $\text{Be}^{2+} (\text{р})$; 9 — Al_2O_3 и BeO ; 10 — $\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})_2$ и $\text{H}_2\text{Be}(\text{OH})_2$; 11 — $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Be}(\text{OH})_2$; 12 — AlF_3 и BeF_2 ; 13 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и BeSO_4 .



а

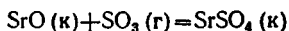


б

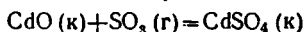
Рис. 88. Температура начала взаимодействия $t_{\text{н.в.}}$ ($^\circ\text{C}$) титана с некоторыми простыми веществами; в скобках указаны значения изменений стандартной энергии Гиббса ΔG_{298}° (ккал/моль) образования соответствующих соединений (а); взаимосвязь между $t_{\text{н.в.}}$ и ΔG_{298}° образования TiI_4 ($\Gamma = \text{F, Cl, Br, I}$) (б)

легко окисляется), вторая — непрочности окиси серебра.

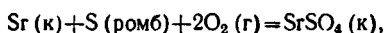
в) Если для реакции



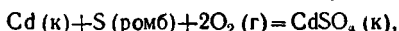
$\Delta G_{298}^{\circ} = -97,45$ ккал, то для реакции



$\Delta G_{298}^{\circ} = -53,39$ ккал. Этот результат подкрепляется и сопоставлением реакции



для которой $\Delta G_{298}^{\circ} = -323,46$ ккал, с реакцией



для которой $\Delta G_{298}^{\circ} = -196,91$ ккал.

В пределах подгруппы устойчивость одноподтипов соединений в отличие от соединений элементов основных подгрупп уменьшается. Вот один пример:

| | | |
|---------|---------|------------|
| ZnO (к) | CdO (к) | HgO (к, I) |
| -76,64 | -54,81 | -14,02 |

Ход значений ΔG_{298}° в этой совокупности веществ соответствует уменьшению их термической стабильности (ZnO сублимируется при 1950°C без разложения, а HgO распадается при 480°C), обусловленной ростом поляризации в ряду Zn — Cd — Hg.

Для сульфидов аналогичная картина:

| | | |
|---------|---------|---------|
| ZnS (к) | CdS (к) | HgS (к) |
| -47,973 | -36,51 | -12,1 |

Эти соединения вследствие меньшего сродства металлов к сере, чем к кислороду, будут разлагаться при более низких температурах.

Рассмотрим другой пример:

| | | |
|----------------------|----------------------|---------------------|
| CrI ₂ (к) | MoI ₂ (к) | WI ₂ (к) |
| -55 | -13 | -3 |

Он отвечает тому, что хром при нагревании соединяется с любым галогеном, вольфрам реагирует только с хлором.

Лантаноидное сжатие. На химизме элементов VI (VII) периодов сказывается лантаноидное (актиноидное) сжатие. Вследствие лантаноидного сжатия многие свойства соединений V периода, отличаясь от соответствующих свойств их аналогов (по подгруппе) IV периода,

близки к свойствам соединений элементов VI периода. Вот несколько примеров:

| | | |
|---------|------------------------------------|-----------------------------------|
| TiN (к) | V ₂ O ₅ (к) | MnO ₄ ⁻ (р) |
| -73,637 | -339,4 | -105,23 |
| ZrN (к) | Nb ₂ O ₅ (к) | TcO ₄ ⁻ (р) |
| -80,47 | -421,6 | -150,63 |
| HfN (к) | Ta ₂ O ₅ (к) | ReO ₄ ⁻ (р) |
| -81,4 | -457,1 | -167,1 |

К этим примерам можно присоединить и многие другие, рассмотрев, в частности, ход значений ΔG_{298}° в рядах TiO₂ — ZrO₂ — HfO₂ (стр. 268), CrI₂ — MoI₂ — WI₂ (стр. 267).

Стремление к проявлению различной степени окисления. Рост стремления проявить максимальную степень окисления для элементов побочных подгрупп (в отличие от элементов основных подгрупп) видна из следующих примеров:

| | | |
|----------------------|----------------------|---------------------|
| CrO ₃ (к) | MoO ₃ (к) | WO ₃ (к) |
| -120,7 | -159,7 | -182,62 |

С этими цифрами можно связать тот факт, что CrO₃ — сильный окислитель, а WO₃ испаряется без разложения.

Сравнивая

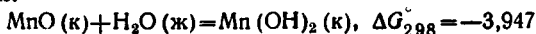
| | | |
|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Mn ₂ O ₇ (к) | Tc ₂ O ₇ | Re ₂ O ₇ (к) |
| ~-130 | -224,1 | -255,0 |

приходим к выводу о росте устойчивости (падении окислительной активности) в этом ряду оксидов. Действительно, первое соединение кипит при 90°, второе — при 260°, третье при ~600°С без разложения.

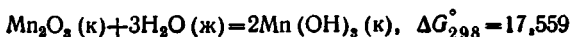
Уменьшение тенденции к низшей степени окисления вытекает из следующих данных:

| | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| V ₂ O ₄ (к) | V ₂ O ₅ (к) |
| -315,2 | -339,4 |
| Nb ₂ O ₄ (к) | Nb ₂ O ₅ (к) |
| -354,5 | -421,6 |

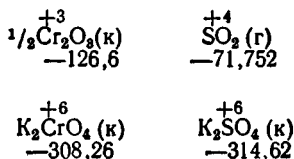
По мере увеличения степени окисления элементов усиливаются кислотные свойства их соединений. Так, в ряду MnO — Mn₂O₃ — MnO₂ — Mn₂O₇ основные свойства ослабевают. Этот факт подкрепляется следующими данными:



и



Сходство с элементами основных подгрупп в высших степенях окисления. Известно, что различие между элементами основных и побочных подгрупп велико для низших (в том числе нулевой) степеней окисления и становится менее значительным в высших степенях окисления. Это обстоятельство подтверждается следующим примером:

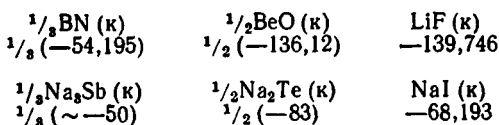


Даже приняв во внимание не тождественные степени окисления и эффективные заряды хрома и серы в их окислах, а также различие в агрегатном состоянии последних, можно по большой разнице ΔG_{298}° их образования судить об их несходстве. В то же время хромат и сульфат сходны. Это следует и из близости их стандартных энтропий, они равны соответственно 47,8 и 41,96 э. е.

Другой пример: $\overset{\circ}{\text{Mn}}$ ничего не имеет общего с $\overset{\circ}{\text{Cl}}_2$; соединения $\overset{+3}{\text{Mn}}$ не похожи на соединения $\overset{+3}{\text{Cl}}$; но $\overset{+7}{\text{Mn}}$ аналог $\overset{+7}{\text{Cl}}$ (в частности, анионы $\overset{+7}{\text{MnO}_4^-}$ и $\overset{+7}{\text{ClO}_4^-}$ близки по свойствам). Так, $(S_{298}^\circ)_{\text{KMnO}_4} = 41,0$, а $(S_{298}^\circ)_{\text{KClO}_4} = 36,1$ э. е.

3. Периоды

Химическая активность. Химическое сродство элементов друг к другу усиливается по мере отдаления их по периоду. Это видно из следующих данных:



Значительно различаются свойства соединений как *s*-, так и *p*-элементов между собой, свойства соединений

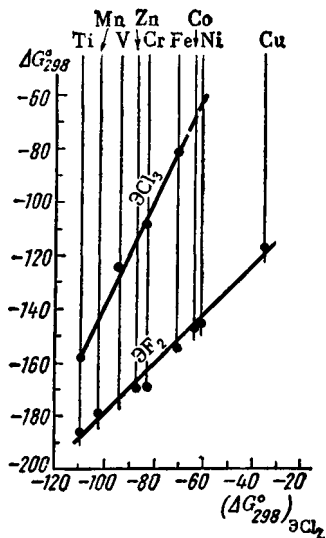
d-элементов более близки и сходство соединений *f*-элементов еще больше. Это нашло отражение в характеристиках веществ, представляющих малые и большие периоды. Вот один пример (см. рис. 24):

| | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| KCl (к) -97,70 | | CaCl ₂ (к) -179,05 | | ScCl ₃ (к) -207,8 |
| TiCl ₃ (к) -156,341 | VCl ₃ (к) -123,45 | CrCl ₃ (к) -118,0 | MnCl ₃ (к) ~ -103 | FeCl ₃ (к) -79,824 |
| CeCl ₃ (к) -239,7 | | PrCl ₃ (к) -234,5 | NdCl ₃ (к) -230,1 | PmCl ₃ (к) ~ -234 |
| SmCl ₃ (к) -233 | | EuCl ₃ (к) -200,0 | GdCl ₃ (к) -222,5 | TbCl ₃ (к) -224 |

Здесь, как и в случае движения по подгруппе, имеет место количественная закономерность. На одном примере это показано на рис. 89.

Сходство элементов семейства железа покажем на примере гидроксидов, хлоридов, карбонатов, оксидов и сульфидов элементов семейства железа:

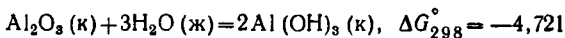
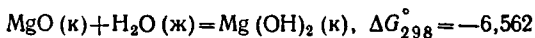
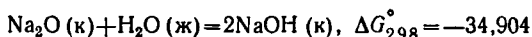
Рис. 89. Взаимосвязь между изменением стандартной энергии Гиббса ΔG_{298}° (ккал/моль) образования кристаллических дихлоридов *d*-элементов четвертого периода и их кристаллических дифторидов и трихлоридов



| | | | | |
|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|
| Fe(OH) ₂ (к) -114,66 | FeCl ₂ (к) -72,26 | FeCO ₃ (к) -158,96 | FeO (к) -58,389 | FeS (к) -24,09 |
| Co(OH) ₂ (к) -109,3 | CoCl ₂ (к) -63,884 | CoCO ₃ (к) 153,0 | CoO (к) -51,4 | CoS (к) -20,2 |
| Ni(OH) ₂ (к) -109,55 | NiCl ₂ (к) -61,671 | NiCO ₃ (к) -147,688 | NiO (к) -50,573 | NiS (к) -18,371 |

Кислотно-основные свойства. Изменение кислотно-основных свойств рассмотрим на ряде процессов с участием соединений элементов третьего периода.

а) взаимодействие основного оксида с водой:



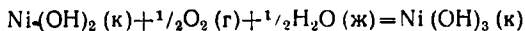
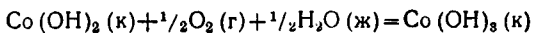
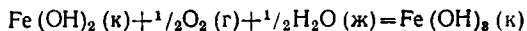
в расчете на 1 моль H_2O получаем соответственно $-34,904$; $-6,562$ и $-1,57$ ккал. Эти результаты находятся в соответствии с тем, что Na_2O наиболее основной оксид, MgO обладает меньшим сродством к воде, а Al_2O_3 практически не взаимодействует с ней, это отвечает и тому факту, что NaOH — сильное основание, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — основание средней силы, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ — амфотерное соединение;

б) взаимодействие кислотного оксида с водой:



или в расчете на 1 моль H_2O соответственно $-14,16$ и $-19,28$ ккал. Таким образом, в ряду $\text{P}_4\text{O}_{10} - \text{SO}_3$ растет реакционная способность (а в ряду $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ возрастает сила кислот). Аналогичные результаты получаются при анализе взаимодействия кислотных оксидов не с H_2O , а с каким-либо основным оксидом.

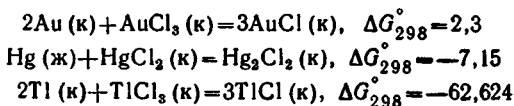
Стремление к проявлению различной степени окисления. Эту характерную тенденцию для соединений близких по свойствам элементов (т. е. входящих во вставные декады) покажем на примере семейства железа. Важно не только то, что устойчивость как $\text{Me}(\text{OH})_2$, так и $\text{Me}(\text{OH})_3$ растет от никеля к железу, но и вывод, который вытекает из анализа значений ΔG_{298}° для реакций



На основании табличных данных получаем для них соответственно $\Delta G_{298}^{\circ} = -24,21$; $-4,897$ и $+8,839$ ккал. Эти результаты означают, что из шести гидроксидов максимальной окислительной активностью обладает $\text{Ni}(\text{OH})_3$, а минимальной $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Обобщая данный вывод на различные соединения $\overset{+2}{\text{Э}}$ и $\overset{+3}{\text{Э}}$ ($\text{Э} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), прихо-

дим, в частности, к заключению, что для железа более характерно состояние Fe^{+3} , а для никеля Ni^{+2} , поэтому, в частности, Ni^{+3} будет окислять Fe^{+2} .

Изменение стремления к диспропорционированию по периоду видно из следующего примера:



Из него можно сделать некоторые выводы, в частности, вывод о необходимости располагать активным окислителем для перевода Tl^{+1} в Tl^{+3} . Мысленно продолжив этот ряд до Bi включительно, приходим к заключению о предпочтительности Pb^{+2} по сравнению с Pb^{+4} и о нестабильности соединений Bi^{+5} (см. также стр. 277).

ГЛАВА II

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО *

В соответствии с (II.10) влияние температуры на химическое сродство определяется знаком и величиной ΔS . Это позволяет нагреванием (или охлаждением) увеличить или уменьшить реакционную способность вещества или совокупности веществ, усилить стремление к протеканию нужного процесса (из совокупности конкурирующих реакций, т. е. обладающих близкими ΔG) и т. д. Если $\Delta S > 0$, то переход на высокотемпературный режим благоприятствует течению процесса; это особенно важно в тех случаях, когда при низких температурах, вопреки отрицательному значению ΔG , реакция в силу инертности реагентов не протекает. Так, хотя для реакции



$\Delta G < 0$ ($\Delta G_{298}^\circ = -19,725$), однако на холоду она не идет; повышение же температуры вызывает течение процесса; благоприятно сказываясь на его кинетике, оно не умень-

* См. также стр. 54 сл.

шает сродство NH_3 к CuO , а, наоборот, увеличивает его, так как в данном случае $\Delta S > 0$ ($\Delta S_{298}^\circ = 42,568$ э. е.).

Во всех случаях, когда процесс сопровождается уменьшением объема, т. е. $\Delta S < 0$, повышение температуры вызывает возрастание ΔG . В частности, это относится к реакциям образования большинства твердых

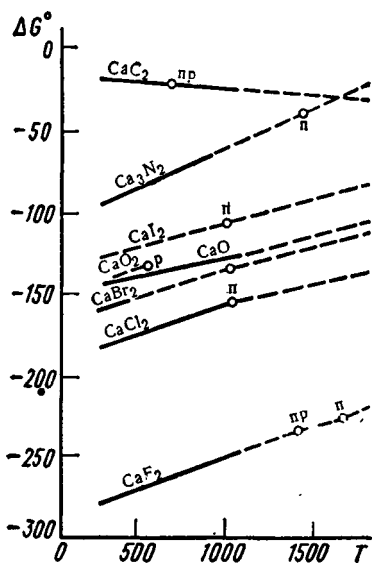


Рис. 90. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса ΔG° (ккал/моль) образования некоторых соединений кальция от температуры T (К):

пр — температура аллотропного превращения; п — температура плавления; р — температура разложения

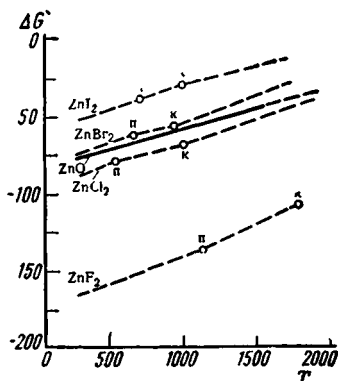


Рис. 91. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса ΔG° (ккал/моль) образования некоторых соединений цинка от температуры T (К):

п — температура плавления; к — температура кипения

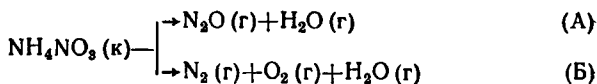
соединений из простых веществ. На рис. 90 и 91 это обстоятельство иллюстрируется процессами образования ряда соединений кальция и цинка. Отмеченные ранее выводы об уменьшении активности в ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ (стр. 273) и о большой реакционной способности элементов IIА-подгруппы по сравнению с элементами IIВ-подгруппы (стр. 278) справедливы и при высоких температурах.

В ряду $\text{Cl}_2(\text{г}) - \text{Br}_2(\text{г}) - \text{I}_2(\text{г})$ повышение температуры в соответствии с уменьшением теплоты диссоциа-

ции при переходе от Cl_2 к Br_2 и I_2 оказывает ослабевающее воздействие, так как влияние температуры на равновесие диссоциации Г_2 тем значительнее, чем прочнее эта молекула. Это иллюстрируется рис. 92. Сравните, например, наклоны касательных к кривым $K_p = f(T)$ при $T = 1250$ К. Выпуклость этих кривых к оси ординат, означающая замедление роста K_p с T , вместе с тем свидетельствует о том, что повышение температуры вызывает уменьшение теплоты диссоциации каждого из этих веществ. Из рис. 92 следует также, что в ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ фтор занимает особое положение; прочность его молекул значительно меньше прочности молекул хлора (сравните при данной температуре ординаты и наклоны прямых). С этим связана и большая убыль энергии Гиббса при образовании фторидов (в частности, CF_4 , CaF_2 и ZnF_2).

В тех случаях, когда происходят параллельные реакции, следует учитывать влияние температуры на каждую из них.

Так, в процессах



протекающих при нагревании ($\Delta S > 0$), ΔG_{298}° равны соответственно $+14,186$ и $-10,698$. Более интенсивное течение второй реакции должно иметь место и при повышенных температурах, так как $\Delta S_{\text{B}} > \Delta S_{\text{A}}$. Действительно, $(\Delta S_{298}^\circ)_{\text{A}} = 61,556$ э. е., в то время как $(\Delta S_{298}^\circ)_{\text{B}} = 103,78$ э. е.

Мы уже отмечали (стр. 268), что для реакций, в которых участвуют вещества-аналоги, $\Delta S \cong \text{const}$. Так, для

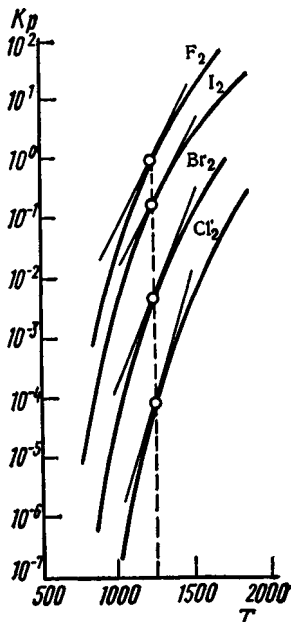
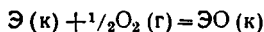


Рис. 92. Зависимость константы равновесия K_p реакции $\text{Г}_2 (\text{r}) = 2\text{Г} (\text{r})$ от температуры T (К) ($\text{Г} = \text{F}; \text{Cl}; \text{Br}; \text{I}$)

процессов



имеем $\Delta S_{298}^\circ = -24,02$ (ZnO), $-23,77$ (CdO) и $25,84$ э. е. (HgO, I). Некоторое отличие ΔS_{298}° для HgO обусловлено и тем, что эта величина относится к жидкой ртути. В соответствии со значениями $\Delta H_{298}^\circ = -83,80$ (ZnO), $-61,90$ (CdO) и $-21,72$ ккал (HgO) приходим к следующим выводам: а) падение устойчивости в ряду ZnO — CdO — HgO; б) уменьшение стабильности этих оксидов с ростом температуры; в) наименее устойчивым будет оксид ртути (он должен начать разлагаться при

$$T \cong \frac{21,72 \cdot 1000}{25,84} = 840 \text{ К:}$$

точный расчет дает 750 К, опыт ~ 750 К). Последнее означает, что окисление ртути возможно лишь при низких температурах. Иными словами, HgO — удобный источник получения кислорода.

Важно, чтобы во всех сравниваемых процессах агрегатное состояние реагентов было одинаковым. В противном случае значения ΔS не будут совпадать. Так, реакции



и



аналогичны, однако $\Delta n_{\text{XIV}}^{\text{г}} = -1$, а $\Delta n_{\text{XV}}^{\text{г}} = 0$. Поэтому с повышением температуры $\Delta G_{\text{XIV}}^\circ$ становится более положительной, а $\Delta G_{\text{XV}}^\circ$ практически не меняется. В результате, если

$$|(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{XIV}}| > |(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{XV}}|,$$

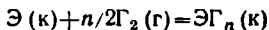
то, например,

$$|(\Delta G_{1000}^\circ)_{\text{XIV}}| < |(\Delta G_{1000}^\circ)_{\text{XV}}|.$$

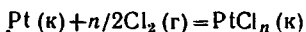
Другими словами, если при низких температурах CO_2 является более кислотным оксидом, чем SiO_2 , то при высоких температурах наоборот.

Представляет интерес влияние температуры на прочность соединений, полученных при взаимодействии данного вещества с каким-либо другим, в зависимости от

того, в каком соотношении они входят в состав соединения. Рассмотрим реакцию вида

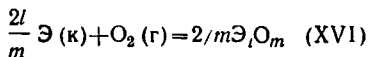


С увеличением n нагревание будет оказывать все возрастающее влияние (так как рост n означает увеличение абсолютного значения ΔS). Поэтому в данном случае повышение температуры будет не только понижать устойчивость соединений ($\Delta S < 0$), но и вызовет уменьшение различий в их устойчивости. На примере реакций



этот вывод иллюстрирует рис. 93.

Сродство элементов к кислороду. Остановимся более подробно на реакциях вида



Температурная зависимость ΔG_{298}° для некоторых оксидов представлена на рис. 94. Из него непосредственно видно, что разложение оксидов благородных металлов должно происходить при невысоких температурах, а распад оксидов активных металлов требует высокотемпературного режима; оксиды элементов IIА-подгруппы прочнее оксидов элементов IIВ-подгруппы. Чем ниже линия $\Delta G^\circ = f(T)$, тем устойчивее $\text{Э}_l\text{O}_m$, тем сильнее восстановительная способность Э. Так, кремний восстанавливает все вышележащие оксиды; Al восстанавливает Si из SiO_2 ; Ca — наиболее активный восстановитель. Нанеся на этот график линии для PbO_2 , SnO_2 и GeO_2 , мы бы убедились, что их пересечение с абсциссой отвечает растущему значению t . Действительно, если PbO_2 легко разлагается, то термический распад SnO_2 происходит при 370°C , а разложение GeO_2 при $t > 700^\circ\text{C}$. Этот

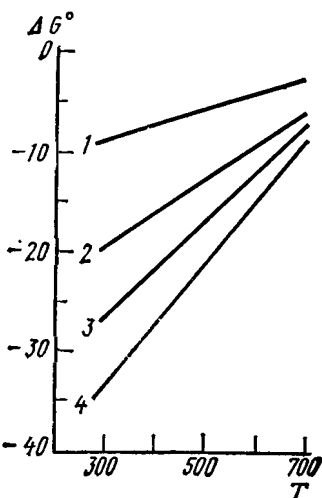
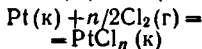


Рис. 93. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса ΔG° (ккал/моль) от температуры T (K) для реакции



1 — $n=1$; 2 — $n=2$; 3 — $n=3$; 4 — $n=4$

вывод соответствует результатам, рассмотренным на стр. 277.

Примерная параллельность низкотемпературных участков линий $\Delta G^\circ = f(T)$ обусловлена тем, что для любого элемента в реакциях типа (XVI) величина Δn^r одна и та же ($\Delta n^r = -1$), а разность

$$\frac{2}{m} S_{\text{Э}_l \text{O}_m} - \frac{2l}{m} S_{\text{Э}}$$

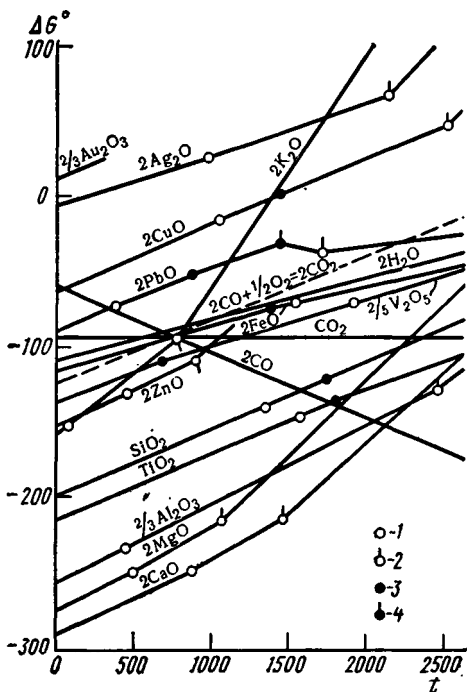
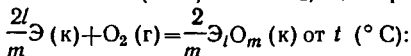


Рис. 94. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса ΔG° (ккал/г-моль O_2) для реакций



1 — температура плавления Э; 2 — температура кипения Э;
3 — температура плавления $\text{Э}_l \text{O}_m$; 4 — температура кипения $\text{Э}_l \text{O}_m$

для различных элементов хотя и не одинакова, однако гораздо меньше величины S_{O_2} . Исключение составляет углерод: так как CO и CO_2 газообразны, то для образо-

вания CO_2 ($\Delta n^r=0$) $\Delta S \cong 0$, а для образования 2CO ($\Delta n^r=1$) $\Delta S > 0$. Этим и обусловлена практическая горизонтальность линии для CO_2 и отрицательный наклон ее для CO . Все это означает, что с повышением температуры устойчивость всех оксидов (кроме CO_2 и CO) падает, стабильность CO_2 практически не меняется, а устойчивость CO возрастает.

Таким образом, сравнительно большое абсолютное значение ΔS в подавляющем большинстве реакций вида (XVI) означает чувствительность ΔG° (и ΔG) к температуре, т. е. существенное влияние температуры на химическое сродство различных веществ к кислороду.

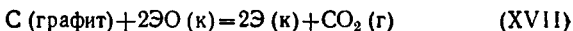
Примерно одинаковая величина ΔS для различных реакций типа (XVI) при сравнительно невысоких температурах приводит к тому, что последовательность расположения линий $\Delta G = f(T)$ примерно совпадает с последовательностью значений ΔH для этих веществ, а в первом приближении — и с последовательностью значений электроотрицательности соответствующих элементов (сравните также рис. 12 и 24).

При высоких температурах картина несколько осложняется: в точках фазовых превращений Э или Э₁О_т в соответствии с уравнением $\Delta S_{\text{ф. п}} = \Delta H_{\text{ф. п}} / T_{\text{ф. п}}$ происходит скачок в величине ΔS , что вызывает изменение наклона прямых. Так, если до $t = 1105^\circ \text{C}$ (точка кипения магния) окислению отвечает процесс (XVI), т. е. $\Delta n^r = -1$, то начиная с этой температуры в реакцию вступает газообразный магний, в соответствии с чем $\Delta n^r = -3$.

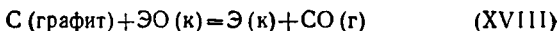
Из рис. 94 можно сделать ряд выводов о направлении различных окислительно-восстановительных реакций. Вот некоторые из них. При $t = 810^\circ \text{C}$ (при этой температуре пунктирная линия пересекает прямую для $2\text{H}_2\text{O}$) $\Delta G^\circ = 0$ и в соответствии с уравнением $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ (II.20) константа равновесия реакции (I) (стр. 35) равна единице. Так как здесь $\Delta n^r = 0$, то равновесная смесь CO_2 , H_2 , CO и H_2O будет состоять из равного количества молей исходных и конечных веществ; при $t < 810^\circ \text{C}$ будет преобладать восстановительная активность CO (по отношению к H_2O), при $t > 810^\circ \text{C}$ — восстановительная активность H_2 (по отношению к CO_2).

Пересечение линий для CO_2 и 2CO при $t = 710^\circ \text{C}$ означает, что при $t < 710^\circ \text{C}$ более энергичным восстано-

вителем будет углерод, если он превращается в CO_2 ($\Delta G_{\text{CO}_2}^{\circ} < 2\Delta G_{\text{CO}}^{\circ}$), а при $t > 710^{\circ}\text{C}$ большему химическому сродству отвечает его окисление в CO . Таким образом, для восстановления оксидов можно воспользоваться как реакцией



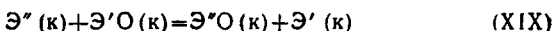
так и реакцией



Промышленное получение ряда металлов (Zn, Mg, Ge, Sc и др.) и неметаллов (Si, Sb, P₄ и др.) основано именно на процессах (XVII) и (XVIII).

Течению реакций (XVII) и (XVIII) вправо способствует повышение температуры, при этом тем более значительное, чем устойчивее оксид. Так, восстановление ZnO углеродом требует сравнительно низких температур, восстановление SiO₂ протекает при более высоких температурах, а MgO лишь при весьма высокой температуре. Из рис. 94 видно также, что и Pb и Fe можно получить из их оксидов высокотемпературным восстановлением окисью углерода.

Аналогичные рассуждения применимы для обоснования процессов вида



подобных рассмотренным, и установления их оптимального температурного режима: это реакции взаимодействия Al с оксидами Ba, Mn, Cr, Fe и др. (*алюмотермия*), Mg с SiO₂, K с B₂O₃, Ba с PbO и т. д. Так, можно показать, что условием осуществимости алюмотермии должно быть следующее:

$$\Delta G_{\text{оксида}} < -126 \text{ ккал/г-атом.}$$

Выше линии $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ лежит область *карботермии* (восстановление элемента из его оксидов углеродом), ниже — область *металлотермии* (здесь расположены линии для большинства легких и редких Э). Чем больше сродство элемента к кислороду, т. е. чем правее пересечение линии $\text{Э}_m\text{O}_m$ с линией 2CO , тем выше температура восстановления оксидом углерода.

Таким образом, с помощью графика вида рис. 94 легко решить целый ряд задач, в частности, выбрать наилучший восстановитель. Так, из него следует, какой из двух возможных восстановителей — кремний или

углерод — может обеспечить лучшее восстановление V_2O_5 до V при 1000, 1500 и 2000 К. Восстановительная способность Si с увеличением температуры падает. При 1000 К углерод не может восстанавливать V_2O_5 , при 1500 К его уже можно применять в качестве восстановителя, а при 2000 К он становится более эффективным восстановителем, чем кремний.

Подобных примеров очень много. Следует лишь иметь в виду различные «химические накладные», усложняющие течение процессов, подобных (XVI), (XVII), (XVIII) и (XIX), например, образование смешанных оксидов (оксиды металлов в присутствии SiO_2), карбидов (Ti), образование твердых растворов и т. д., и, как всегда, проблему скорости взаимодействия.

На рис. 95 показана зависимость, аналогичная представленной на рис. 94 и относящаяся к оксидам азота. Как известно, последние получают косвенным путем. Это объясняется тем, что для ослабления весьма прочных $N \equiv N$ -связей необходима очень высокая температура. В то же время для синтеза N_2O , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 и N_2O_5 $\Delta n^\ddagger < 0$ и поэтому $\Delta S < 0$. Поэтому второй член уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ велик и отрицателен ($\Delta H > 0$), что приводит к положительному значению ΔG , т. е. к невозможности синтеза перечисленных окислов. Прямой синтез возможен лишь для NO ; это связано с тем, что NO единственный оксид азота, для которого ΔS не отрицательна. Однако так как ΔS близка к нулю (~ 3 э. е.), то синтез NO возможен лишь при очень высоких температурах, столь высоких (~ 3000 К), что скорость распада образовавшихся молекул NO будет очень велика; для того чтобы воспрепятствовать разложению последних, надо равновесную смесь быстро охлаждать («закалить»).

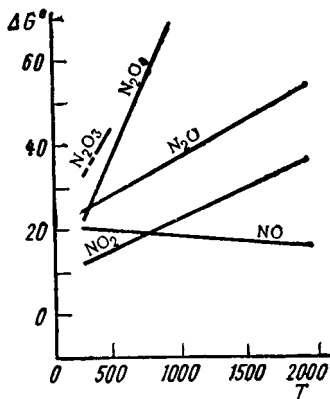


Рис. 95. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса ΔG° (ккал/моль) образования различных оксидов азота от температуры T (К)

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Айлетт, Б. Смит. Задачи и упражнения по неорганической химии. М., «Мир», 1967.
2. Н. С. Ахметов. Неорганическая химия. М., «Высшая школа», 1975. Часть первая. Разделы III и V.
3. А. Барнард. Теоретические основы неорганической химии. М., «Мир», 1968, гл. VIII, IX.
4. Н. Л. Глинка. Общая химия. Л., «Химия», 1973.
5. М. К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. М., «Химия», 1969, гл. 3, 4, 8—10.
6. О. С. Зайцев. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М., Изд-во МГУ, 1973.
7. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966, гл. VII.
8. М. Х. Карапетьянц. Статьи в «Сборнике научно-методических статей по химии». М., «Высшая школа», выпуск второй, 1970; выпуск третий, 1974; выпуск четвертый, 1975.
9. М. Х. Карапетьянц. Химическое сродство. М., «Знание», 1972.
10. М. Х. Карапетьянц. Конспект лекций по неорганической химии (подгруппы лития, бериллия, бора и углерода). М., изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973.
11. М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. Строение вещества. М., «Высшая школа», 1970.
12. В. А. Каргин, Г. А. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., Изд-во МГУ, 1960. Очерк X.
13. Дж. А. Кемпбел. Почему происходят химические реакции? М., «Мир», 1967.
14. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. М., «Мир», 1970.
15. А. А. Кудрявцев. Составление химических уравнений. М., «Высшая школа», 1968.
16. Курс химии, часть I. Общетеоретическая под ред. Г. А. Дмитриева, Г. П. Лучинского, В. И. Семишина. М., «Высшая школа», 1971, гл. IV, V, VII, IX.
17. Л. С. Лилич. Некоторые аспекты современного представления о растворах электролитов. Л., Изд-во ЛГУ, 1967.
18. Л. С. Лилич. Периодический закон и строение растворов. В Сб. «Химия и термодинамика растворов». Л., Изд-во ЛГУ, 1964, стр. 5—32.
19. В. Людер, С. Цуффанти. Электронная теория кислот и оснований. ИЛ, 1950.
20. С. П. Мискиджьян. Краткое введение в современную теорию кислот и оснований и неводное титрование. М., «Химия», 1966.
21. Я. И. Михайленко. Курс общей и неорганической химии. М., «Высшая школа», 1966, гл. VI—X.
22. Б. В. Некрасов. Основы общей химии. М., «Химия», т. I, 1965; т. II, 1967; т. III, 1970.
23. К. Неницеску. Общая химия. М., «Мир», 1968.
24. Л. А. Николаев. Современная химия. М., «Просвещение», 1970.
25. Г. И. Новиков. Введение в неорганическую химию.

Часть I. Энергетика химических реакций. Минск. «Вышэйшая школа», 1973.

* 26. Д. Одрит, Я. Клейнберг. Неводные растворители. М., ИЛ, 1955.

27. Шанти Р. Палит, Мехр Натх Дас. Неводное титрование. М., ИЛ, 1956, гл. II. Теория кислот и оснований, стр. 18—36; дополнение А. П. Крешкова. Современное состояние и перспективы развития метода неводного титрования, стр. 141—186.

28. О. М. Полторак. Химическая термодинамика и кинетика в курсе общей и неорганической химии. М., Изд-во МГУ, 1973.

29. Л. Полинг. Общая химия. М., «Мир», 1974.

30. Г. Реми. Курс неорганической химии. М., «Мир», т. I, 1963; т. II, 1966.

31. М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хестер. Структурная неорганическая химия. М., «Мир», 1968, гл. IV, V.

32. Дж. Спайс. Химическая связь и строение. М., «Мир», 1966, гл. 7, 9, 10.

33. М. И. Усанович. Что такое кислоты и основания. Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1953.

34. Химия. Курс для средней школы. М., «Мир», 1967, гл. 7—12.

35. Ю. В. Ходаков. Общая и неорганическая химия. М., Учпедгиз, 1959, гл. 8—11.

36. К. Г. Хомяков. Лекции по общей химии. М., Изд-во МГУ, 1957.

37. К. А. Червинский. Управление реакциями нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1968, гл. II—IV.

38. А. И. Шатенштейн. Теория кислот и оснований. Госхимиздат, 1949.

39. С. А. Щукарев. Неорганическая химия, т. I. М., «Вышшая школа», 1970.

40. С. А. Щукарев. Лекции по общему курсу химии. Л., Изд-во ЛГУ, т. I, 1962; т. II, 1964.

**Стандартные изменения энергии Гиббса
образования некоторых неорганических и органических веществ
и их стандартные энтропии**

Ниже приводятся значения ΔG_{298}° и S_{298} . Величины ΔH_{298}° легко найти из этих данных по уравнению $\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta G_{298}^{\circ} + 298,16 \Delta S_{298}^{\circ}$ (II, 10).

Приводимые величины в основном взяты из справочника «Термические константы веществ». Справочник в 10 выпусках. Подготовлен под научным руководством акад. В. П. Глушко; вып. I—VI. М., АН СССР, ВИНТИ, 1965—1973. Кроме того, использованы кн.: В. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций М., «Химия», 1970; Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971; F. Rosini, D. Wagman, W. Ewans, S. Levine, J. Jaffe. Selected values of chemical thermodynamic properties. Circ. Nat. Bur. Stand. 500, Washington, 1952; Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. Химическая термодинамика органических соединений. М., «Мир», 1971; М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.

Вещества расположены в алфавитном порядке. Водородсодержащие соединения различных элементов (в частности, кислоты) помещены по алфавиту элемента (в конце). Значения ΔG_{298}° и S_{298} для растворенных веществ (р) отвечают гипотетическому раствору, в котором концентрация растворенного вещества равна 1 М, но его состояние такое же, как при бесконечном разбавлении. Приводимые в этом случае значения S_{298}° являются парциальными мольными величинами; они часто бывают отрицательными. Помимо состояния (р), отвечающего бесконечному разбавлению, приводятся и гипотетические состояния бесконечно-разбавленного раствора с недиссоциированными частицами; они отмечены звездочкой. Поскольку электролиты при бесконечном разбавлении полностью диссоциируют на ионы, термодинамические параметры растворенных электролитов находят суммированием соответствующих величин для составляющих их ионов. Следует подчеркнуть, что точность приведенных величин во многих случаях является иллюзорной.

Таблицу на основе справочника М. Х. Карапетьянца, С. И. Дракина и Г. М. Фроловой «Изобарные потенциалы и энтропии неорганических веществ». М., изд МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970, составили те же авторы.

| Вещество | ΔG_{298}° ккал/моль | S_{298}° с. е. | Вещество | ΔG_{298}° ккал/моль | S_{298}° с. е. |
|--|---------------------------------------|----------------------------|--|---------------------------------------|----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Ac (r) | — | 44,916 | AlCl ₂ (r) | —79,087 | 69,7 |
| Ac (k) | 0 | 15,00 | AlCl ₃ (r) | —136,407 | 75,0 |
| Ac ₂ O ₃ (k) | —468 | 32,0 | AlCl ₃ (k) | —150,234 | 26,12 |
| Ag (r) | 58,80 | 41,32 | AlCl ₃ ·6H ₂ O(k) | —540,468 | 76,0 |
| Ag (k) | 0 | 10,17 | Al(CH ₃) ₃ (ж) | —5,936 | 50,1 |
| Ag+ (p) | 18,43 | 17,36 | AlF (r) | —69,004 | 51,40 |
| AgBr (k) | —23,24 | 25,6 | AlF ₃ (r) | —285,45 | 66,2 |
| AgCN (k) | 37,5 | 25,62 | AlF ₃ (k, l) | —342,05 | 15,89 |
| Ag(CN) ₂ ⁻ (p) | 72,1 | 48,12 | AlF ₆ ³⁻ (p) | —543,7* | 5,736* |
| AgCl (r) | 16,79 | 58,5 | AlH (r) | 54,989 | 44,87 |
| AgCl (k) | —26,25 | 22,97 | AlH ₃ (k) | 11,100 | 7,18 |
| AgClO ₂ (k) | 17,1 | 32,16 | AlI (r) | 3,870 | 59,24 |
| AgClO ₃ (k) | 17,0 | 35,8 | AlI ₃ (r) | —62,169 | 89,9 |
| AgClO ₄ (k) | 21 | 38,8 | AlI ₃ (k) | —72,671 | 45,3 |
| AgF (k) | —44,91 | 20,0 | AlN (k) | —68,694 | 4,82 |
| AgF·2H ₂ O(k) | —160,1 | 40,14 | Al(NO ₂) ₃ * | | |
| AgF·4H ₂ O(k) | —273,8 | 62,99 | ·6H ₂ O (k) | —526,658 | 111,8 |
| AgH (r) | 66,30 | 48,93 | AlO (r) | 15,171 | 52,17 |
| AgI (k) | —15,86 | 27,6 | AlO ₂ ⁻ (p) | —198,88* | —10,997* |
| AgN ₃ (k) | 90,46 | 23,70 | Al(OH) ₃ (k, γ) | —276,5 | 16,75 |
| Ag(NH ₂) ₂ ⁺ (p) | —4,20 | 58,86 | Al(OH) ₄ ⁻ (p) | —312,29* | 21,435* |
| AgNO ₂ (k) | 4,55 | 30,6 | Al ₂ Br ₆ (r) | —232,114 | 122,4 |
| AgNO ₂ (p) | 9,574 | 50,71 | Al ₂ Br ₆ (k) | —234,509 | 86,16 |
| AgNO ₃ (k, ll) | —8,03 | 33,68 | Al ₂ Cl ₆ (r) | —288,956 | 106,2 |
| Ag ₂ O ₂ (k) | —2,625 | 44 | Al ₂ Cl ₆ (k, ll) | —300,468 | 52,24 |
| Ag ₂ CO ₃ (k) | —104,5 | 40,0 | Al ₂ I ₆ (r) | —135,562 | 139,7 |
| Ag ₂ CrO ₄ (k) | —151,78 | 52,0 | Al ₂ I ₆ (k) | —145,342 | 90,6 |
| Ag ₂ MO ₄ (k) | —179,2 | 54,7 | Al ₂ O ₃ (k, α) | —378,17 | 12,17 |
| Ag ₂ O (k) | —2,69 | 28,91 | Al ₂ O ₃ ·CaO (k) | —527,9 | 27,3 |
| Ag ₂ O ₂ (k) | —8,8 | 6,6 | Al ₂ O ₃ ·H ₂ O (k) | —435,34 | 23,15 |
| Ag ₂ S (k, α) | —9,76 | 34,42 | Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O(k) | —552,913 | 83,5 |
| Ag ₂ S (k, β) | —9,45 | 36,0 | Al ₂ S ₃ (k) | —117,7 | 23 |
| Ag ₂ SO ₄ (k, ll) | —148,10 | 47,76 | Al ₂ (SO ₄) ₃ (k) | —741,13 | 57,17 |
| Ag ₂ Se (k, α) | —12,2 | 36,02 | Al ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O (k) | —1105,006 | 112,1 |
| Ag ₂ SeO ₃ (k) | —70,01 | 48,04 | Al ₂ SiO ₅ , ан- далузит (k) | —584,33 | 22,28 |
| Ag ₂ SeO ₄ (k) | —81,53 | 63,285 | Al ₂ SiO ₅ , снд- лиманит (k) | —583,74 | 22,97 |
| Ag ₂ Te (k, α) | —10,0 | 37,0 | Al ₄ C ₃ (к, рекс.) | —46,932 | 21,26 |
| Ag ₂ WO ₄ (k) | —201,1 | 60,4 | Am (k) | 0 | 17,2 |
| Al (r) | 68,965 | 39,303 | Am ²⁺ (p) | —160,5 | —38 |
| Al ₂ (r) | 207,826 | 35,812 | Am ³⁺ (p) | —110,2 | —89 |
| Al (k) | 97,899 | 54,9 | AmO ₂ (k) | —230 | 20 |
| Al ²⁺ (p) | —117,59 | —71,6 | | | |
| AlBr ₃ (r) | —107,606 | 83,5 | | | |
| AlBr ₃ (k) | —117,255 | 43,08 | | | |
| AlCl (r) | —17,235 | 54,47 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|---|----------|---------|--|----------|---------|
| Am_2O_3 (κ) | -400 | 38 | BBr (r) | 46,924 | 53,75 |
| Ar (r) | 0 | 36,982 | BBrO (r) | -63,068 | 59,5 |
| Ar^+ (r) | 362,596 | 39,745 | BBr_2 (r) | 7,046 | 70,4 |
| As (r) | 59,135 | 41,611 | BBr_3 (r) | -55,349 | 77,6 |
| As (α, ce- рый, κ) | 0 | 8,51 | BBr_3 (ж) | -56,775 | 54,54 |
| As_2 (r) | 34,115 | 57,89 | $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (r) | -8,653 | 75,3 |
| As_4 (r) | 20,995 | 78,8 | BCl (r) | 37,496 | 50,94 |
| AsBr_3 (κ) | -38,64 | 38 | BClO (r) | -76,122 | 56,7 |
| AsCl_3 (r) | -61,68 | 77,97 | BCl_2 (r) | -17,717 | 65,2 |
| AsCl_3 (ж) | -64,157 | 50,8 | BCl_3 (r) | -92,89 | 69,2 |
| AsF_3 (r) | -216,605 | 69,06 | BCl_3 (ж) | -92,537 | 49,3 |
| AsF_3 (ж) | -217,405 | 43,31 | BF (r) | -34,538 | 47,89 |
| AsH_3 (r) | 16,47 | 53,29 | BFO (r) | -142,111 | 54,2 |
| AsI_3 (κ) | -15,73 | 39,1 | BF_2 (r) | -122,553 | 59,3 |
| AsO_4^{3-} (p) | -155,00 | -38,9 | BF_2O (r) | -180,593 | 64,0 |
| AsS (κ) | -8,4 | 15,18 | BF_3 (r) | -267,749 | 60,78 |
| As_2O_3 (κ, орторомб.) | -140,6 | 27,89 | BF_4^- (p) | -354,2* | 42,12* |
| As_2O_5 (κ) | -187,35 | 25,2 | BH (r) | 98,42 | 41,05 |
| As_2S_3 (κ) | -37,758 | 57,9 | BH_3 (r) | 22,994 | 44,86 |
| As_4O_5 (κ, октаэдр, II) | -281,66 | 55,8 | BI (r) | 56,904 | 55,6 |
| HAsO_4^{2-} (p) | -171 | 1,1 | BI_2 (r) | 39,177 | 74,0 |
| H_2AsO_4^- (p) | -180,6 | 28,3 | BN (κ) | -54,195 | 3,54 |
| H_3AsO_8 (p) | -152,9 | 47,0 | BO (r) | -5,236 | 48,60 |
| H_3AsO_4 (p) | -183 | 49 | $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (p) | -275,56* | 24,152* |
| At (r) | 14,239 | 44,69 | BO_2 (r) | -71,325 | 54,85 |
| At_2 (r) | 8,968 | 66,0 | BP (κ) | -22,663 | 6,4 |
| At^- (r) | -48,391 | 41,93 | BS (r) | 47,722 | 51,64 |
| Au (r) | 78,668 | 43,115 | B_2F_4 (r) | -337,164 | 76,1 |
| Au (κ) | 0 | 11,33 | B_2H_6 (r) | 21,410 | 55,4 |
| AuBr_3 (κ) | -4,3 | 37,056 | BO_2 (r) | -71,325 | 54,85 |
| AuBr_4 (p) | -38,1 | 75 | B_2O_3 (κ) | -285,33 | 12,90 |
| $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (p) | 64,4 | 29,5 | B_2O_3 (ам) | - | 19,3 |
| AuCl (κ) | -3,5 | 20,526 | B_2S_3 (κ) | -56,9 | 25,4 |
| AuCl_2 (κ) | -12,8 | 39,283 | B_4C (κ) | -13,6 | 6,48 |
| AuCl_4^- (p) | -56,31* | 64,119* | B_5H_9 (r) | 42,393 | 65,9 |
| AuF (κ) | -14 | 20,8 | B_5H_9 (ж) | 41,613 | 44,03 |
| AuF_3 (κ) | -71 | 27 | $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (κ) | 47,828 | 42,1 |
| AuI (κ) | -0,1 | 26,552 | HBO_2 (r) | -132,435 | 57,4 |
| AuTe_3 (κ) | -2,266 | 33,87 | HBO_2 (κ, γ) | -175,93 | 11,7 |
| $\text{Au}(\text{OH})_3$ (κ) | -83,6 | 29 | H_3BO_3 (r) | -227,331 | 72,5 |
| Au_2O_3 (κ) | 18,8 | 32,1 | H_3BO_3 (κ) | -231,549 | 21,21 |
| B (r) | 123,71 | 36,646 | Ba (r) | 34,60 | 40,664 |
| B^+ (r) | 316,138 | 33,086 | Ba (κ) | 0 | 14,5 |
| B_2 (r) | 188,468 | 48,23 | Ba^{2+} (p) | -130,86 | 2,1 |
| B(κ) | 0 | 1,40 | BaBr_2 (κ) | -175 | 35,5 |
| | | | BaCO_3 (κ, II) | -278,4 | 26,8 |
| | | | BaCl_2 (κ) | -198,2 | 29,56 |
| | | | $\text{BaCl}_2 \cdot$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (κ) | -306,68 | 48,5 |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|---|----------|--------|-------------------------------------|----------|--------|
| Ba(ClO ₃) ₂ (κ) | -133,1 | 56 | BiI ₃ (κ) | -41,9 | 55,9 |
| Ba(ClO ₄) ₂ (κ) | -128 | 61 | BiO (r) | 22,242 | 58,81 |
| BaCrO ₄ (κ) | -316,76 | 37,2 | BiO (κ) | -43 | 17 |
| BaF ₂ (κ) | -274,5 | 23,03 | BiO ⁺ (p) | -34,54 | — |
| BaH (r) | 37,2 | 52,3 | BiOCl (κ) | -76,71 | 24,5 |
| BaI ₂ (κ) | -145 | 40 | Bi(OH) ₃ (κ) | -139,3 | 28,2 |
| Ba(NO ₃) ₂ (κ) | -190,0 | 51,1 | BiS (r) | -24,622 | 61,7 |
| BaO (r) | -36,434 | 56,252 | BiSe (r) | -28,125 | 64,4 |
| BaO (κ) | 132,0 | 16,80 | BiTe (r) | -30,534 | 66,3 |
| BaO ₂ (κ) | -135 | 16 | Bi ₂ O ₃ (κ) | -118,87 | 36,2 |
| Ba(OH) ₂ (κ) | -204 | 24 | Bi ₂ S ₃ (κ) | -36,5 | 47,9 |
| BaS (κ) | -104,5 | 18,7 | Bi ₂ Se ₃ (κ) | -25,4 | 38,6 |
| BaSO ₃ (κ) | -26,3 | 29 | Bi ₂ Te ₃ (κ) | -17,998 | 60 |
| BaSO ₄ (κ) | -323,4 | 31,6 | Br (r) | 19,69 | 41,803 |
| BaSiO ₃ (κ) | -364,7 | 26,2 | Br ⁺ (r) | 292,523 | 42,247 |
| BaTiO ₃ (κ, II) | -371,5 | 25,82 | Br ⁻ (r) | -57,042 | 39,049 |
| BaZrO ₃ (κ) | -558,0 | 29,8 | Br ⁻ (p) | -24,88 | 19,9 |
| Ba ₂ SiO ₄ (κ) | -512,8 | 42,10 | Br ₂ (r) | 0,749 | 58,645 |
| Ba ₃ (PO ₄) ₂ (κ) | -994 | 85 | Br ₂ (ж) | 0 | 36,38 |
| Be (r) | 69,02 | 32,545 | BrCl (r) | -0,18 | 57,34 |
| Be (κ) | 0 | 2,28 | BrF (r) | -13,794 | 54,70 |
| Be ²⁺ (p) | -91,1 | 47 | BrF ₃ (r) | -54,849 | 69,9 |
| BeBr ₂ (κ) | -85 | 29 | BrF ₃ (ж) | -58,051 | 42,57 |
| BeCO ₃ (κ) | -226,6 | 16,1 | BrF ₅ (r) | -83,712 | 76,3 |
| BeCl ₂ (κ, α) | -106,659 | 19,76 | BrO ₃ ⁻ (p) | 0,44 | 39,4 |
| BeCl ₂ ·4H ₂ O (κ) | -376 | 58 | HBr (r) | -12,238 | 47,464 |
| BeF ₂ (κ) | -229,3 | 10,80 | HBr (p) | -24,85 | 19,7 |
| BeH (r) | 69,51 | 42,24 | HBrO (p) | -19,7 | 34 |
| BeH ₂ (κ) | 27,656 | 41,35 | C (r) | 160,056 | 37,76 |
| BeI ₂ (κ) | -51 | 31 | C, алмаз (κ) | 0,677 | 0,566 |
| BeO (r) | 24,91 | 47,208 | C, графит (κ) | 0 | 1,372 |
| BeO (κ) | -136,122 | 3,378 | C ₂ (r) | 186,832 | 47,63 |
| BeO ₂ ²⁻ (p) | -155,3 | -27 | C ₃ (r) | 173,599 | 56,8 |
| Be(OH) ₂ (κ, α) | -195,15 | 13,4 | C ₅ (r) | 219,127 | 74 |
| BeSO ₄ (κ) | -260,94 | 18,62 | CBrN (r) | 39,5 | 59,33 |
| BeWO ₄ (κ) | -318,894 | 27,60 | CBr ₄ (r) | 16,6 | 85,5 |
| Be ₂ C (κ) | -21,098 | 3,90 | CCl (r) | 97,442 | 53,64 |
| Be ₃ N ₂ (κ) | -128,492 | 12,00 | CClN (r) | 31,32 | 56,42 |
| Bi (r) | 40,537 | 44,669 | CCl ₂ (r) | 50,336 | 63,6 |
| Bi ⁺ (r) | 209,49 | 41,91 | CCl ₂ O (r) | -49,42 | 67,82 |
| Bi (κ) | 0 | 13,6 | CCl ₃ (r) | 22,566 | 71,7 |
| Bi ₂ (r) | 42,488 | 65,14 | CCl ₄ (r) | -14,50 | 74,07 |
| BiBr (r) | 3,191 | 63,9 | CCl ₄ (ж) | -15,445 | 51,25 |
| BiCl (r) | -0,170 | 60,94 | CF (r) | 52,214 | 50,89 |
| BiCl ₃ (r) | -60,364 | 85,2 | CF ₂ (r) | -41,655 | 57,72 |
| BiCl ₃ (κ) | -74,84 | 41 | CF ₃ (r) | -108,796 | 63,3 |
| BiF (r) | -13,134 | 58,32 | CF ₄ (r) | -212,33 | 62,47 |
| BiH (r) | 36,415 | | CH (r) | 134,045 | 43,72 |
| BiI (r) | 6,394 | 65,8 | CHBr ₃ (r) | 7,767 | 79,03 |
| | | | CHBr ₃ (ж) | -1,2 | 52,8 |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|---------|--|----------|---------|
| CHCl_3 (г) | -16,39 | 70,72 | C_2N_2 (г) | 71,12 | 57,79 |
| CHF_3 (г) | -158,77 | 62,04 | $(\text{COO})_2^{2-}$ (р) | -159,866 | 7,0 |
| CH_2 (г) | 86,830 | 43,2 | C_6H_6 , бен- зол (ж) | 29,72 | 41,41 |
| CH_2Br_2 (г) | 0,66 | 70,1 | C_8H_{10} , цик- логексен (ж) | 15,96 | 51,67 |
| CH_2Cl_2 (г) | -16,50 | 64,55 | C_8H_{12} , цик- логексан (ж) | 6,37 | 48,84 |
| CH_2Cl_2 (ж) | -16,83 | 42,7 | C_8H_{14} , <i>n</i> - гексан (ж) | -1,04 | 70,76 |
| CH_2F_2 (г) | -99,92 | 58,94 | C_8H_{18} , <i>n</i> - октан (ж) | 3,92 | 111,55 |
| CH_2I_2 (г) | 24,403 | 74,07 | C_8H_{18} , 2-ме- тилгептан (г) | 3,05 | 108,81 |
| CH_2O (г) | -26,266 | 52,26 | C_8H_{18} , 2,3 диметил- гексан (г) | 4,23 | 106,11 |
| CH_3 (г) | 34,586 | 46,2 | C_8H_{18} , 2,2, 3,3-тетраме- тилбутан (г) | 5,26 | 93,06 |
| CH_3Br (г) | -6,70 | 58,76 | HCN (г) | 29,709 | 48,21 |
| CH_3COO^- (р) | -88,28 | 20,931 | HCN (ж) | 29,996 | 27,03 |
| CH_3Cl (г) | -15,00 | 56,02 | HCNO (р) | -27,71* | 32,024* |
| CH_3Cl (ж) | -12,3 | 34,64 | HCOOH (г) | -83,98 | 59,45 |
| CH_3F (г) | -53,29 | 53,25 | HCOOH (ж) | -86,57 | 30,82 |
| CH_3I (г) | 3,91 | 60,67 | HCOOH (р) | -89,14* | 38,909* |
| CH_3OH (г) | -39,04 | 57,3 | HCO_3^- (р) | -140,19 | 22,124 |
| CH_3OH (ж) | -39,94 | 30,26 | H_2CO_3 (р) | -148,98* | 45,400* |
| CH_4 (г) | -12,146 | 44,53 | $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$, ук- сусная кис- лота (г) | -89,29 | 67,5 |
| Cl_4 (г) | 62,356 | 93,6 | $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$, ук- сусная кис- лота (ж) | -93,06 | 38,2 |
| CN (г) | 95,09 | 48,41 | $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4$, ди- мер мура- вьиной кис- лоты (г) | -171 | 83 |
| CN^- (р) | 41,01 | 23,051 | Ca (г) | 34,31 | 36,992 |
| CNI | 46,88 | 61,33 | Ca (к, α) | 0 | 9,97 |
| CNO^- (р) | -23,3 | 25,5 | Ca^{2+} (р) | -132,10 | -13,2 |
| CNS^- (р) | 21,5 | 34,906 | CaBr_2 (к) | -156,8 | 32 |
| CO (г) | -32,778 | 47,214 | $\text{CaBr}_2 \cdot$ $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к) | -506,42 | 72,83 |
| $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (к) | -47,020 | 25,00 | CaC_2 (к, α) | -16 | 16,8 |
| $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (р) | -48,42 | 41,975 | $\text{CaC}_2\text{H}_4 \cdot$ $\cdot \text{H}_2\text{O}$ (к) | -360,7 | 37,28 |
| COS (г) | -40,40 | 55,32 | CaCO_3 , каль- цит (к) | -269,78 | 22,2 |
| CO_2 (г) | -94,259 | 51,07 | | | |
| CO_3^{2-} (р) | -126,1 | -13,395 | | | |
| CS (г) | 42,687 | 50,30 | | | |
| CS_2 (г) | 15,75 | 58,83 | | | |
| CS_2 (ж) | 15,396 | 36,10 | | | |
| C_2F_6 (г) | -301,489 | 79,3 | | | |
| C_2H_2 (г) | 49,827 | 48,00 | | | |
| $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ (г) | -74,932 | 63,38 | | | |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$ (г) | -159,616 | 68,60 | | | |
| C_2H_4 (г) | 16,334 | 52,41 | | | |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ (г) | -103,555 | 67,48 | | | |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (г) | -13,36 | 65,99 | | | |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ (г) | -52,583 | 63,31 | | | |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (г) | 5,199 | 70,8 | | | |
| C_2H_6 (г) | -7,883 | 54,85 | | | |
| $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, эта- нол (г) | -40,17 | 67,5 | | | |
| $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, эта- нол (ж) | -41,637 | 38,48 | | | |
| $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, ди- метилловый эфир (г) | -26,956 | 63,7 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|---|---------|---------|---------------------------------------|----------|---------|
| CaCO ₃ · | | | CdI ₂ (κ) | -48,117 | 37,84 |
| ·HgCO ₃ (κ) | -514,32 | 37,09 | CdO (κ) | -54,81 | 13,1 |
| CaCl ₂ (κ) | -179,05 | 27,2 | Cd(OH) ₂ (κ) | -113,23 | 22,24 |
| CaCl ₂ · | | | CdS (κ) | -36,61 | 17,0 |
| ·6H ₂ O (κ) | -529 | 68,1 | CdSO ₄ (κ) | -196,91 | 29,41 |
| CaCrO ₄ (κ) | -305,3 | 32 | CdSe (κ) | -32,7 | 23,1 |
| CaF ₂ (κ) | -281,9 | 16,46 | CdSiO ₃ (κ) | -264,401 | 23,3 |
| CaHPO ₄ (κ) | -401,53 | 26,62 | CdTe (κ) | -23,553 | 22,70 |
| CaHPO ₄ · | | | Ce | 0 | 15,3 |
| ·2H ₂ O (κ) | -514,76 | 45,28 | Ce ³⁺ (p) | -162 | -47 |
| CaH ₂ (κ) | -32,6 | 10 | Ce ⁴⁺ (p) | -111 | -84 |
| CaI ₂ (κ) | -127,56 | 34,72 | CeCl ₃ (κ) | -239,7 | 41,0 |
| Ca(NO ₃) ₂ (κ) | -177,34 | 46,2 | CeF ₃ (κ) | -382,7 | 27,54 |
| Ca(NO ₃) ₂ · | | | CeO ₂ (κ) | -245,0 | 14,89 |
| ·4H ₂ O (κ) | -406,5 | 81 | Ce(OH) ₃ (κ) | -303,2 | 26,4 |
| CaO (κ) | -144,3 | 9,50 | CeS (κ) | -116,7 | 18,7 |
| CaO·B ₂ O ₃ (κ) | -459,90 | 25,1 | Ce(SO ₄) ₂ (κ) | -507 | 48 |
| CaO·2B ₂ O ₃ (κ) | -756,94 | 32,2 | Ce ₂ O ₃ (κ) | -405,9 | 36,0 |
| 2CaO·B ₂ O ₃ (κ) | -620,59 | 34,7 | Cl | 25,174 | 39,457 |
| 3CaO·B ₂ O ₃ (κ) | -779,08 | 43,9 | Cl ⁺ (r) | 325,236 | 40,019 |
| CaO ₂ (κ) | -143 | 10,3 | Cl ⁻ (r) | -57,326 | 36,627 |
| Ca(OH) ₂ (κ) | -214,77 | 19,93 | Cl ⁻ (p) | -31,37 | 13,51 |
| CaS (κ) | -114,1 | 13,5 | Cl ₂ (r) | 0 | 53,293 |
| CaSO ₃ (κ) | - | 24,2 | ClF (r) | -12,278 | 52,06 |
| CaSO ₄ (κ) | -315,56 | 25,5 | ClF ₃ (r) | -29,4 | 67,28 |
| CaSO ₄ · | | | ClF ₃ (ж) | -15,106 | 44,95 |
| ·0,5H ₂ O(κ,α) | -349,26 | 31,2 | ClO (r) | 23,326 | 54,14 |
| CaSO ₄ · | | | ClO ⁻ (p) | -8,75 | 7,88 |
| ·2H ₂ O (κ) | -429,19 | 46,31 | ClO ₂ (r) | 29,24 | 61,43 |
| CaSiO ₃ (κ, α) | -369,05 | 20,9 | ClO ₂ ⁻ (p) | 4,1 | 24,2 |
| CaSiO ₃ (κ, β) | -370,3 | 19,6 | ClO ₃ ⁻ (p) | -0,05 | 39,3 |
| CaWO ₄ (κ) | -376,9 | 30,2 | ClO ₄ ⁻ (p) | -0,81 | 43,9 |
| Ca ₃ N ₂ (κ) | -88,1 | 25 | Cl ₂ O (r) | 22,52 | 63,63 |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | | | HCl (r) | -22,656 | 44,644 |
| (κ, α) | -929,7 | 57,6 | HCl (p) | -31,37 | 13,5 |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | | | HCIO (r) | -16,948 | 56,51 |
| (κ, β) | -932 | 56,6 | HCIO (p) | -19,17 | 25,54 |
| Cd (r) | 18,461 | 40,066 | HCIO ₄ (r) | 21,958 | 70,8 |
| Cd (κ, α) | 0 | 12,37 | HCIO ₄ (ж) | 18,69 | 45,02 |
| Cd ²⁺ (p) | -18,56 | -16,947 | Co (r) | 91,737 | 42,879 |
| CdBr (r) | 6,243 | 62,9 | Co (κ) | 0 | 7,18 |
| CdBr ₂ (κ) | -70,71 | 33,18 | Co ²⁺ (p) | -12,82 | -26,4 |
| CdBr ₂ · | | | Co ³⁺ (p) | -31,00 | -68,122 |
| ·4H ₂ O (κ) | -297,48 | 74,23 | CoBr ₂ (κ) | 50 | 32 |
| CdCO ₃ (κ) | -161,2 | 23 | CoCO ₃ (κ) | 153,0 | 21,18 |
| CdCl (r) | 0,262 | 60,1 | CoCl ₂ (κ) | 63,884 | 26,21 |
| CdCl ₂ (κ) | -82,04 | 27,55 | CoF ₂ (κ) | -148,355 | 19,59 |
| CdF ₂ (κ) | -155,23 | 20 | CoF ₃ (κ) | -169 | 22,3 |
| CdH (r) | 55,73 | 50,76 | CoI ₂ (κ) | -24 | 38 |
| CdI (r) | 8,242 | 64,7 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|---------|--|----------|---------|
| Co(NH ₃) ₆ ²⁺ (p) | -57 | — | CsHCO ₃ (κ) | -199 | 31 |
| Co(NH ₃) ₆ ³⁺ (p) | -52,9* | 79,725* | CsI (κ) | -82,09 | 29,41 |
| Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺ (p) | -86,2 | 96,1 | CsNO ₃ (κ) | -94 | 35 |
| Co(NH ₃) ₅ · ·H ₂ O ³⁺ (p) | -97,7* | 76,026* | CsOH (κ) | -85 | 20 |
| Co(NH ₃) ₅ SO ₄ ⁺ (p) | -231,9 | — | Cs ₂ CO ₃ (κ) | -24,5 | 43 |
| Co(NO ₂) ₂ (κ) | -55 | 46 | Cs ₂ O (κ) | -66 | 30 |
| CoO (κ) | 51,4 | 12,6 | Cs ₂ O ₃ (κ) | -86 | 29 |
| Co(OH) ₂ (κ) | -109,3 | 20 | Cs ₂ O ₄ (κ) | -92 | 31 |
| Co(OH) ₃ (κ) | -142,547 | 24 | Cs ₂ S (κ) | -78 | 35 |
| CoS (κ) | -20,2 | 14,9 | Cs ₂ SO ₄ (κ) | -311 | 50,65 |
| CoSO ₄ (κ) | -187,19 | 28,07 | Cu (r) | 71,198 | 39,743 |
| CoSO ₄ · ·7H ₂ O (κ) | -591,665 | 97,05 | Cu (κ) | 0 | 7,923 |
| Co ₃ C (κ) | 7,1 | 29,8 | Cu ⁺ (p) | 11,95 | 10,605 |
| Co ₃ O ₄ (κ) | -183,69 | 24,6 | Cu ²⁺ (p) | 15,67 | -22,165 |
| Cr (r) | 84,28 | 41,634 | CuBr (r) | 18,884 | 59,32 |
| Cr (κ) | 0 | 5,65 | CuBr (κ) | -23,80 | 22,97 |
| Cr(CO) ₆ (r) | -227,2 | 116,53 | CuBr ₂ (κ) | -31,326 | 35 |
| CrCl ₂ (κ) | -85,15 | 26,09 | CuBr ₂ · ·4H ₂ O (κ) | -258 | 70 |
| CrCl ₃ (κ) | -118,0 | 30,0 | CuCO ₃ (κ) | -123,8 | 22,0 |
| CrF ₂ (κ) | -170 | 20 | CuCl (r) | 12,673 | 56,67 |
| CrF ₃ (κ) | -249 | 22,44 | CuCl (κ) | -28,70 | 20,8 |
| CrI ₂ (κ) | -55 | 37 | CuCl ₂ (κ) | -40,97 | 25,83 |
| CrN (κ) | -257 | 8 | CuCl ₂ ⁻ (p) | -58,42 | 50,384 |
| CrO ₃ (κ) | -120,7 | 15,9 | CuCN (κ) | 26,5 | 21,51 |
| CrO ₄ ²⁻ (p) | -172,29 | 11,0 | CuF (κ) | 50 | 16 |
| Cr(OH) ₂ (κ) | -137,7 | 19,4 | CuF ₂ (κ) | -116,582 | 16,4 |
| Cr(OH) ₃ (κ) | -202,4 | 22,8 | CuFeS ₂ (κ) | -42,7 | 28,3 |
| Cr ₂ O ₃ (κ) | -253,2 | 19,4 | CuH (r) | 58,91 | 46,93 |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ (p) | -307,75 | 60,7 | CuI (r) | 24,898 | 61,09 |
| Cr ₃ C ₂ (κ) | -19,4 | 20,42 | CuI (κ) | 16,65 | 23,1 |
| Cr ₄ C (κ) | -16,8 | 25,3 | CuI ₂ (κ) | -3 | 39 |
| Cr ₇ C ₃ (κ) | -43,8 | 48,0 | CuMoO ₄ (κ) | -193,5 | 31,5 |
| HCrO ₄ ⁻ (p) | -181,16 | 43,1 | Cu(NH ₃) ₂ ⁺ (p) | -7,29* | 28,14* |
| Cs (r) | 12,176 | 41,9442 | Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ (p) | -26,65* | 67,042* |
| Cs (κ) | 0 | 20,16 | Cu(NO ₃) ₂ (κ) | -28 | 46 |
| Cs ⁺ (p) | -69,69 | 31,6 | CuO (κ) | -30,92 | 10,19 |
| Cs ₂ (r) | 18,417 | 67,86 | Cu(OH) ₂ (κ) | -85,89 | 20 |
| CsBr (κ) | -90,5 | 27,9 | CuS (κ) | -12,80 | 15,9 |
| CsBrO ₃ (κ) | -68,0 | 38,8 | CuSO ₄ (κ) | -158,17 | 26,1 |
| CsCl (κ) | -97,23 | 24,18 | CuSO ₄ · ·5H ₂ O (κ, II) | -449,30 | 71,8 |
| CsClO ₄ (κ) | -75,16 | 41,89 | CuWO ₄ (κ) | -223,1 | 36 |
| CsF (κ) | -126,1 | 22,23 | Cu ₂ O (κ) | -35,98 | 22,21 |
| CsH (κ) | -7,0 | 19 | Cu ₂ S (κ) | -21,2 | 28,9 |
| CsH (r) | 24,3 | 51,36 | Cu ₂ SO ₄ (κ) | -156 | 44 |
| | | | Dy (r) | 60,79 | 46,794 |
| | | | Dy (κ) | 0 | 17,90 |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|---|----------|----------|---|----------|----------|
| Dy ³⁺ (p) | -163 | -43 | Fe(OH) ³⁺ (p) | -54,88* | -30,152* |
| DyCl ₃ (κ, β) | -220 | 35 | Fe(OH) ₂ (κ) | -114,66 | 21 |
| DyI ₃ (κ, β) | -143 | 52 | Fe(OH) ₃ (κ) | -167,22 | 25 |
| Dy(OH) ₃ (κ) | -420 | 36 | FePO ₄ (κ) | -283,2 | 24,1 |
| Dy ₂ O ₃ (κ) | -423,93 | 35,8 | FeS (κ, α) | -24,09 | 14,41 |
| Er (r) | 67,20 | 46,3473 | FeS ₂ пирит (κ) | -36,29 | 12,65 |
| Er (κ) | 0 | 17,49 | FeSO ₄ (κ) | -195,93 | 25,7 |
| Er ³⁺ (p) | -152 | -50 | FeSO ₄ · 7H ₂ O (κ) | -600,284 | 97,8 |
| ErCl ₃ (κ, γ) | -211,4 | 37,8 | FeSe (κ) | -18,1 | 16,87 |
| ErCl ₃ · 6H ₂ O (κ) | -578 | 95,3 | FeSiO ₃ (κ) | 256 | 23 |
| ErI ₃ (κ, β) | -138 | 52 | FeTiO ₃ , ильменит (κ) | -277,05 | 25,3 |
| Er ₂ O ₃ (κ) | -432,18 | 36,6 | FeWO ₄ (κ) | -259,8 | 31,5 |
| Eu (r) | 34,0 | 45,09 | Fe ₂ N (κ) | 2,6 | 24,2 |
| Eu (κ) | 0 | 18,597 | Fe ₂ O ₃ (κ) | -176,95 | 20,9 |
| Eu ³⁺ (p) | -160 | -50 | Fe ₂ (SO ₄) ₃ (κ) | -537,0 | 61,9 |
| EuCl ₃ (κ) | -200 | 35,1 | Fe ₂ SiO ₅ (κ) | -329,11 | 34,7 |
| Eu(OH) ₃ (κ) | -281,3 | 26,7 | Fe ₃ C (κ, α) | 4,49 | 25,9 |
| Eu ₂ O ₃ (κ) | -366,7 | 35,1 | Fe ₃ O ₄ (κ, β) | -242,39 | 34,94 |
| F (r) | 14,92 | 37,92 | Fe ₄ N (κ) | 0,85 | 37,106 |
| F ⁺ (r) | 416,529 | 38,626 | Fr (r) | 11,145 | 43,48 |
| F ⁻ (r) | -63,722 | 34,767 | Fr (κ) | 0 | 22,50 |
| F ⁻ (p) | -66,92 | -3,35 | Fr ₂ O (κ) | 72 | 38 |
| F ₂ (r) | 0 | 48,45 | Ga (r) | 56,125 | 40,375 |
| FO (r) | 31,503 | 52,07 | Ga ⁺ (r) | 194,85 | 38,642 |
| F ₂ O (r) | 10,15 | 59,03 | Ga ₂ (r) | 85,387 | 61,1 |
| HF (r) | -65,203 | 41,510 | Ga (κ, I) | 0 | 9,82 |
| HF ₂ ⁻ (p) | -138 | 22 | Ga ³⁺ (r) | -18,18 | 38,63 |
| Fe (r) | 88,747 | 43,111 | Ga ³⁺ (p) | -38,7 | -78,90 |
| Fe (κ) | 0 | 6,49 | GaBr (r) | -18,289 | 60,14 |
| Fe ²⁺ (p) | -18,86 | -31,279 | GaBr ₃ (κ) | -85 | 40 |
| Fe ³⁺ (p) | -1,08 | -73,843 | GaBr ₄ ⁻ (p) | -132,9* | 43,172* |
| FeBr ₂ ⁺ (p) | -26,93* | -28,886* | GaCl (r) | -25,774 | 57,36 |
| FeBr ₂ (κ) | -57 | 33 | GaCl ₃ (κ) | -114 | 35 |
| FeBr ₃ (κ) | -58,9 | 43,9 | GaF (r) | -60,792 | 54,42 |
| Fe(CN) ₆ ³⁻ (p) | 178,878 | 64,4 | GaF ₃ (κ) | -225 | 20 |
| Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (p) | 166,352* | 23,4* | GaH (r) | 44,81 | 47,72 |
| FeCO ₃ (κ, I) | -158,96 | 22,8 | GaI (r) | -7,311 | 62,04 |
| FeCO ₃ (p) | -144,96 | -44,674 | GaI ₃ (κ) | -52 | 50 |
| Fe(CO) ₅ (r) | -164,216 | 106,4 | GaN (κ) | -19 | 10 |
| FeCl ₂ ⁺ (p) | -34,35* | -35,187* | GaO (r) | 27,531 | 55,17 |
| FeCl ₂ (κ) | -72,26 | 28,2 | GaOH (r) | -31,859 | 57,1 |
| FeCl ₃ (κ) | -79,824 | 34,019 | GaOH ⁺ (p) | -91,4 | — |
| FeCr ₂ O ₄ (κ) | -323,28 | 34,9 | Ga(OH) ₂ ⁺ (p) | -143,5 | — |
| FeF ₂ (κ) | -147,821 | 20,80 | Ga(OH) ₃ (κ) | -199,88 | 27,1 |
| FeF ₃ (κ) | -232,393 | 23,50 | Ga(OH) ₄ ⁻ (p) | -241,6 | — |
| FeI ₂ (κ) | -29,693 | 40,6 | GaP (κ) | -22,312 | 12,3 |
| FeMoO ₄ (κ) | -232,86 | 30,9 | | | |
| FeO (κ) | -58,389 | 14,52 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|-------------------------------------|----------|--------|--|---------|--------|
| GaS (κ) | -46,6 | — | H+ (p) | 0 | 0 |
| GaSb (κ) | -9,787 | 18,18 | H- (r) | 31,772 | 26,015 |
| GaSe (κ) | -38,579 | 16,8 | H ₂ (r) | 0 | 31,195 |
| GaTe (κ) | -29,9 | 21,6 | HD (r) | -0,346 | 34,345 |
| Ga ₂ O ₃ (κ) | -238,583 | 20,31 | HT (r) | -0,277 | 35,428 |
| Ga ₂ S ₃ (κ) | -120,8 | — | He (r) | 0 | 30,125 |
| Ga ₂ Se ₃ (κ) | -95,5 | — | He+ (r) | 566,584 | 31,501 |
| Ga ₂ Te ₃ (κ) | -62,7 | — | Hf (r) | 146 | 44,642 |
| Ga ₄ S ₅ (κ) | -212,9 | — | Hf (κ) | 0 | 10,41 |
| Gd (r) | 86,2 | 46,416 | HfC (κ) | -49,143 | 9,58 |
| Gd (κ) | 0 | 16,24 | HfF ₄ (κ) | -437,16 | 31,5 |
| Gd ³⁺ (p) | -160 | -47 | HfCl ₄ (κ) | -215,79 | 45,6 |
| GdCl ₃ (κ) | -222,5 | 35 | HfN (κ) | -81,4 | 45,6 |
| GdCl ₃ · | | | HfO ₂ (κ) | -260,1 | 14,18 |
| ·6H ₂ O (κ) | -583,7 | 93,6 | Hg (r) | 7,624 | 41,792 |
| GdI ₃ (κ) | -146 | 52 | Hg (ж) | 0 | 18,14 |
| Gd ₂ O ₃ (κ) | -413,37 | 36,0 | Hg ²⁺ (p) | 39,36 | -6,012 |
| Ge (r) | 80,862 | 40,103 | Hg ²⁺ (p) | 36,71 | 19,642 |
| Ge (κ) | 0 | 7,44 | HgBr (r) | 15,976 | 64,9 |
| Ge ₂ (r) | 101,48 | 60,4 | HgBr ₂ (κ) | -37,16 | 42,98 |
| GeBr (r) | 24,247 | 61,48 | HgCO ₃ (κ) | -112,0 | 44,0 |
| GeBr ₂ (r) | -25,994 | 76,0 | HgCl (r) | 14,88 | 62,1 |
| GeBr ₄ (r) | -77,214 | 94,7 | HgCl ₂ (κ) | -43,23 | 33,47 |
| GeC (r) | 137,681 | 56,2 | HgF ₂ (κ) | -89 | 27,8 |
| GeCl (r) | 14,298 | 58,63 | HgH (r) | 51,724 | 52,49 |
| GeCl ₂ (r) | -45,082 | 70,4 | HgI (r) | 21,102 | 67,1 |
| GeCl ₄ (r) | -111,379 | 83,1 | HgI ₂ | | |
| GeCl ₄ (ж) | -119 | 60 | (κ, красн.) | -24,63 | 43,99 |
| GeF (r) | -16,767 | 55,91 | HgO | | |
| GeF ₂ (r) | -115,627 | 64,7 | (κ, красн.) | -14,022 | 16,80 |
| GeF ₄ (r) | -274,847 | 74,2 | HgO | | |
| GeH ₄ (r) | 27,046 | 51,90 | (κ, желт., I) | -13,95 | 17,085 |
| GeI ₂ (r) | 4,403 | 79,8 | Hg(OH) ₂ (κ) | -70,6 | 24,6 |
| GeI ₂ (κ) | -26 | 36 | HgS (κ, α) | -12,1 | 19,7 |
| GeI ₄ (r) | -20,789 | 102,5 | HgSO ₄ (κ) | -141,1 | 32,6 |
| GeI ₄ (κ) | -41 | 64 | Hg ₂ Br ₂ (κ) | -43,34 | 52,03 |
| GeO (κ) | -50 | 12 | Hg ₂ CO ₃ (κ) | -112,0 | 43,37 |
| GeO ₂ (κ, I) | -119,689 | 13,21 | Hg ₂ Cl ₂ (κ) | -50,38 | 46,8 |
| GeS (r) | 11,457 | 56,29 | Hg ₂ F ₂ (κ) | -104,2 | 41,8 |
| GeS (κ, I) | -16,962 | 15,77 | Hg ₂ I ₂ (κ) | -26,57 | 56,23 |
| GeS ₂ (κ) | -36,463 | 20,9 | Hg ₂ (N ₃) ₂ (κ) | 179,3 | 48,56 |
| GeSe (κ, I) | -9,53 | 18,71 | Hg ₂ O (κ) | -13 | 31 |
| GeSe ₂ (κ) | -14,797 | 26,9 | Hg ₂ SO ₄ (κ) | -149,97 | 47,97 |
| GeSi (κ) | 112,263 | 59,3 | Ho (r) | 63,3 | 46,718 |
| GeTe (κ) | -8,018 | 20,0 | Ho (κ) | 0 | 17,93 |
| Ge ₂ C (r) | 115,948 | 65,5 | Ho ³⁺ (p) | -160 | -47 |
| Ge ₂ H ₆ (r) | 49,94 | 71,1 | HoCl ₃ (κ, β) | -215 | 35 |
| H ₂ GeO ₃ (p) | -182 | 43 | HoI ₃ (κ, β) | -140,5 | 52 |
| H (r) | 48,582 | 27,391 | Ho ₂ O ₃ (κ) | -428,20 | 37,8 |
| H+ (r) | 362,570 | 26,014 | I (r) | 16,78 | 43,182 |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|----------------------------------|----------|---------|---|----------|--------|
| I+ (г) | 256,252 | 43,625 | $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (к) | -570,196 | 72,2 |
| I- (г) | -53,035 | 40,427 | Ir (г) | 148,763 | 46,24 |
| I- (п) | -12,35 | 26,63 | Ir (к) | 0 | 8,48 |
| I_2 (г) | 4,629 | 62,284 | IrCl (к) | -18 | 25 |
| I_2 (к, ром- бич.) | 0 | 27,76 | IrCl_2 (к) | -33,4 | 31,0 |
| I_2 (п) | 3,9 | 32,8 | IrCl_3 (к) | -46 | 36 |
| I_3 (г) | 24,468 | 77,3 | IrO_2 (к) | -45,035 | 14 |
| I_3^- (п) | -12,3 | 57,2 | IrS_2 (к) | -31,905 | 14,7 |
| IBr (г) | 0,86 | 61,83 | Ir_2S_3 (к) | -53,436 | 23,2 |
| ICl (г) | -1,389 | 59,14 | K (г) | 14,500 | 38,297 |
| ICl (к, α) | -1,4 | 31 | K (ж) | 0,063 | 17,078 |
| ICl_3 (к) | -5,34 | 40,0 | K (к) | 0 | 15,34 |
| IF (г) | -28,008 | 56,42 | K+ (г) | 115,01 | 36,919 |
| IF_5 (г) | -182,583 | 78,3 | K+ (п) | -67,53 | 24,12 |
| IF_7 (г) | -198,728 | 83,6 | K_2 (г) | 21,802 | 59,666 |
| IO^- (г) | 34,102 | 58,62 | $\text{KAg}(\text{CN})_2$ (к) | 9 | 34 |
| IO_3^- (п) | -33,81 | 28,9 | KAlH_4 (к) | -23,8 | 31 |
| HI (г) | 0,425 | 49,35 | $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (к) | -534,29 | 48,9 |
| HI (п) | -12,33 | 26,6 | $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot$ $\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (к) | -1228,94 | 164,3 |
| HIO (п) | -23,7* | 28,8* | KBF_4 (к) | -425,325 | 12,000 |
| HIO_3 (к) | -34 | 28 | KBH_4 (к) | -38,191 | 25,48 |
| In (г) | 48,648 | 41,508 | KBr (к) | -90,20 | 22,93 |
| In (к) | 0 | 13,82 | KBrO_3 (к) | -64,3 | 35,65 |
| In+ (г) | 189,027 | 40,129 | KCN (к) | -24,389 | 30,54 |
| In+ (п) | -4,37 | — | KCl (г) | -55,787 | 57,116 |
| In^{2+} (п) | -12,79 | — | KCl (к) | -97,70 | 19,73 |
| In^{3+} (п) | -23,52 | -60,341 | KClO_3 (к) | -70,96 | 34,17 |
| In_2 (г) | 82,695 | 65,0 | KClO_4 (к) | -71,79 | 36,15 |
| InAs (к) | -11,6 | 18,6 | $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ (к) | -510 | 57,4 |
| InBr (г) | -17,868 | 62,03 | $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot$ $\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (к) | -1164 | 169,2 |
| InBr (к) | -40,347 | 26,8 | KF (к) | -128,515 | 15,917 |
| InBr_3 (к) | -89,736 | 40 | KH (г) | 24,557 | 47,304 |
| InCl (г) | -22,376 | 59,32 | KH (к) | 9 | 15 |
| InCl (к) | -39,203 | 22,7 | KHCO_3 (к) | -207,16 | 26,1 |
| InCl_2 (к) | -75,396 | 29,2 | KHF_2 (к) | -205,653 | 25,00 |
| InCl_3 (к) | -129,4 | 33 | KH_2AsO_4 (к) | -248,96 | 37,08 |
| InF (г) | -51,415 | 56,44 | KH_2PO_4 (к) | -338,43 | 32,23 |
| InI (г) | 9 | 64 | KI (к) | -77,66 | 24,9 |
| InI_3 (к) | -34 | 50 | KIO_3 (к) | -99,63 | 36,2 |
| InH (г) | 45,297 | 49,60 | KIO_4 (к) | -95 | 38 |
| InOH (г) | -29,455 | 59,0 | KMnO_4 (к) | -174,27 | 41,0 |
| $\text{In}(\text{OH})_3$ (к) | -181,65 | 25,6 | KNO_2 (к) | -67 | 28 |
| InP (к, II) | -17,624 | 15,0 | KNO_3 (к) | -93,96 | 31,81 |
| InS (к) | -27,631 | 16,96 | KN_3 (к) | 18,04 | 20,55 |
| InSb (к) | -6,131 | 20,82 | KOH (к) | -90,594 | 18,949 |
| InSe (к) | -27,055 | 20,05 | KO_2 (к) | -56,8 | 27,9 |
| In_2O_3 (к) | -198,835 | 25,8 | KReO_4 (к) | -237,9 | 40,12 |
| In_2S_3 (к, III) | -80,592 | 39,1 | $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (к) | -794,734 | 49,80 |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|-------------------|----------|--------|-------------------|----------|---------|
| K_2CO_3 (κ) | -254,444 | 37,17 | LiOH (κ) | -104,858 | 10,225 |
| K_2CrO_4 (κ) | -308,26 | 47,8 | LiOH· | | |
| $K_2Cr_2O_7$ (κ) | -451,17 | 69,6 | · H_2O (κ) | -163,44 | 17,07 |
| K_2O (κ) | -76,986 | 22,5 | Li_2C_2 (κ) | -13,415 | 14,00 |
| K_2O_2 (κ) | 102,723 | 27,0 | Li_2CO_3 (κ) | -270,60 | 21,55 |
| K_2O_3 (κ) | -100 | 20 | Li_2O (κ) | -133,348 | 9,056 |
| K_2O_4 (κ) | -101,3 | 22,4 | Li_2SO_4 (κ) | -315,67 | 27,24 |
| K_2PtCl_6 (κ) | -264,8 | 79 | Li_2SiO_3 (κ) | -373,2 | 18,20 |
| K_2S (κ) | -97 | 27 | Li_2TiO_3 (κ) | -377,591 | 21,93 |
| K_2SO_3 (κ) | -245 | 37 | Li_3N (κ) | -37,142 | 9,00 |
| K_2SO_4 (κ, α) | -314,62 | 41,96 | Lu (r) | 92,7 | 44,142 |
| $K_3Fe(CN)_6$ (κ) | -12,4 | 100,4 | Lu (κ) | 0 | 12,18 |
| Kr (κ) | 0 | 39,190 | Lu^{3+} (p) | -156 | -46 |
| Kr^+ (r) | 322,005 | 41,945 | $LuCl_3$ (κ) | -210 | 35 |
| La (r) | 91,25 | 43,56 | LuI_3 (κ) | -132 | 51 |
| La (κ, III) | 0 | 13,6 | Lu_2O_3 (κ) | -427,6 | 26,28 |
| La^{3+} (p) | -165 | -46 | Mg (r) | 26,74 | 35,50 |
| $LaCl_3$ (κ) | -238,41 | 34,8 | Mg (κ) | 0 | 7,81 |
| $LaCl_3$ · | | | Mg^{2+} (r) | 202,936 | 36,8816 |
| · $7H_2O$ (κ) | -645,0 | 110,6 | Mg^{2+} (p) | -108,81 | -28,6 |
| LaI_3 (κ) | -166 | 51 | $Mg(AlO_2)_2$ (κ) | -523,46 | 19,26 |
| $La(OH)_3$ (κ) | -307,4 | 34,6 | MgB_2 (κ) | -21,378 | 8,60 |
| La_2C_3 (κ, | | | $MgBr_2$ (κ) | -119,3 | 29,4 |
| рексагон.) | -407,7 | 30,43 | $MgBr_2$ · | | |
| La_2S_3 (κ) | -302 | 32 | · $6H_2O$ (κ) | -468,80 | 82,17 |
| Li (r) | 30,602 | 33,144 | $MgCO_3$ (κ) | -246,02 | 15,70 |
| Li (κ) | 0 | 6,753 | MgC_2 (κ) | 20,27 | 13,00 |
| Li^+ (r) | 155,351 | 31,767 | $MgClOH$ (κ) | -175,0 | 19,8 |
| Li^+ (p) | -68,86 | 2,5 | $MgCl_2$ (κ) | -141,519 | 21,422 |
| Li_2 (r) | 40,519 | 47,050 | $MgCl_2$ · | | |
| $LiAlH_4$ (κ) | -11,56 | 21,0 | · $6H_2O$ (κ) | -505,0 | 87,5 |
| $LiAlO_2$ (κ) | -269,429 | 12,751 | $Mg(ClO_4)_2$ (κ) | -79 | 52 |
| $LiBH_4$ (κ) | -29,824 | 18,12 | $MgCr_2O_4$ (κ) | -329,7 | 28,4 |
| $LiBO_2$ (κ) | -229,87 | 12,351 | MgF (r) | -59,288 | 52,793 |
| $LiBr$ (r) | -42,92 | 53,78 | MgF_2 (κ) | -256,005 | 13,683 |
| $LiBr$ (κ) | -81 | 16,5 | $MgFe_2O_4$ (κ) | -314,9 | 29,6 |
| $LiBr$ · | | | $MgH(r)$ | 33,928 | 46,141 |
| · $2H_2O$ (κ) | -197 | 27 | MgH_2 (κ) | -8,8 | 7,436 |
| $LiCl$ (r) | 51,926 | 50,864 | MgI_2 (κ) | -86 | 32 |
| $LiCl$ (κ) | -91,786 | 14,173 | $MgMoO_4$ (κ) | -309,7 | 28,4 |
| $LiClO_4$ (κ) | -60,706 | 30,0 | $Mg(NO_3)_2$ (κ) | -140,63 | 39,2 |
| LiF (κ) | -139,746 | 8,523 | $Mg(NO_3)_2$ · | | |
| LiH (r) | 26,654 | 40,825 | · $6H_2O$ (κ) | -495,3 | 108,3 |
| LiH (κ) | -16,368 | 4,788 | MgO (κ) | -135,985 | 6,44 |
| $LiHF_2$ (κ) | -208,1 | 16,97 | $Mg(OH)_2$ (κ) | -199,25 | 15,10 |
| LiI (r) | -29,43 | 55,5 | MgS (κ) | -81,4 | 11 |
| LiI (κ) | -64 | 18,3 | $MgSO_3$ (κ) | -222 | 22 |
| LiN_3 (κ) | 18,50 | 17,15 | $MgSO_4$ (κ) | -274,26 | 21,84 |
| $LiNO_2$ (κ) | -80 | 20 | $MgSO_4$ · | | |
| $LiNO_3$ (κ) | -92 | 21 | · $6H_2O$ (κ) | -628,9 | 83,2 |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|--------|--|-----------|--------|
| MgSiO ₃ (κ) | -349,33 | 16,19 | MoF ₆ (κ) | -352,0 | 62,061 |
| MgTiO ₃ (κ) | -354,37 | 17,80 | MoI ₂ (κ) | -13 | 40 |
| MgTi ₂ O ₅ (κ) | -565,65 | 30,4 | MoI ₃ (κ) | -15 | 50 |
| Mg ₂ C ₃ (κ) | 17,729 | 24,00 | MoI ₄ (κ) | -20 | 64 |
| Mg ₂ SiO ₄ (κ) | -491,72 | 22,73 | MoI ₅ (κ) | -19 | 78 |
| Mg ₂ TiO ₄ (κ) | -489,133 | 27,52 | MoO ₂ (κ) | -127,45 | 11,06 |
| Mg ₃ (AsO ₄) ₂ (κ) | -679 | 54 | MoO ₃ (κ) | -159,7 | 18,58 |
| Mg ₃ N ₂ (κ) | -95,82 | 21,00 | MoO ₄ ²⁻ (p) | -20,2 | 14 |
| Mg ₃ (PO ₄) ₂ (κ) | -848,1 | 45,29 | Mo ₂ C (κ) | -11,2 | 15,73 |
| Mn (г) | 57,61 | 41,492 | MoS ₂ (κ) | -54,03 | 14,96 |
| Mn (κ, α) | 0 | 7,65 | Mo ₂ C (κ) | -11 | 13 |
| Mn ²⁺ (p) | -54,96 | -16,0 | N (г) | 108,888 | 36,613 |
| MnBr ₂ (κ) | -87,4 | 33,5 | N+ (г) | 443,784 | 38,615 |
| MnBr ₂ · ·4H ₂ O (κ) | -309 | 70 | N ₂ (г) | 0 | 45,769 |
| MnCO ₃ (κ) | -197,3 | 26,98 | N ₂ ⁺ (г) | 358,861 | 47,12 |
| MnCl ₂ (κ) | -105,4 | 28,26 | N ₃ (г) | 118,907 | 53,2 |
| MnF ₂ (κ) | -179,4 | 22,25 | N ₃ ⁻ (p) | 83,2 | 25,8 |
| MnI ₂ (κ) | -63,1 | 36,5 | NBr (г) | 67,372 | 56,25 |
| Mn(NO ₃) ₂ (κ) | -120,3 | 40 | NF (г) | 60,310 | 51,1 |
| MnO (κ) | -86,75 | 14,27 | NF ₂ (г) | 13,166 | 59,71 |
| MnO ₂ (κ) | -111,3 | 12,68 | NF ₃ (г) | -20,178 | 62,28 |
| MnO ₄ ⁻ (p) | -107,4 | 45,7 | NH (г) | 79,740 | 43,30 |
| MnO ₄ ²⁻ (p) | -105,23 | 46,9 | NH ₂ (г) | 43,854 | 46,52 |
| Mn(OH) ₂ (κ) | -147,4 | 19,5 | NH ₂ OH(г) | -0,866 | 56,3 |
| Mn(OH) ₃ (κ) | -181 | 24 | NH ₃ (г) | -3,993 | 46,04 |
| MnS (κ, I, зеленый) | -52,0 | 18,7 | NH ₃ (p) | -6,35 | 26,6 |
| MnSO ₄ (κ) | -238,9 | 26,8 | NH ₃ · ·0,5 H ₂ O (ж) | -31,945 | 31,97 |
| MnSe (κ, I) | -38,7 | 21,7 | NH ₃ · ·2H ₂ O (ж) | -117,821 | 55,67 |
| MnSiO ₃ (κ) | -296,55 | 21,3 | NH ₄ ⁺ (г) | 169,474 | 44,5 |
| Mn ₂ O ₃ (κ) | -209,85 | 26,4 | NH ₄ ⁺ (p) | -19,00 | 27,32 |
| Mn ₂ (SO ₄) ₃ (κ) | -581 | 62 | NH ₄ Al(SO ₄) ₂ (κ) | -487,47 | 51,7 |
| Mn ₂ SiO ₄ (κ) | -390,15 | 39,0 | NH ₄ Al(SO ₄) ₂ · ·12H ₂ O (κ) | -1179,525 | 163,9 |
| Mn ₃ C (κ, II) | -3,75 | 23,6 | NH ₄ Br (κ) | -41,753 | 26,97 |
| Mn ₃ O ₄ (κ, α) | -305,85 | 35,5 | NH ₄ CNS (p) | 3,18 | 61,6 |
| Mn ₃ (PO ₄) ₂ (κ) | -683 | 71,6 | NH ₄ Cl (κ) | -48,558 | 22,9 |
| Mo (г) | 146,4 | 43,46 | NH ₄ ClO (p) | -27,8 | 37 |
| Mo (κ) | 0 | 6,85 | NH ₄ ClO ₄ (κ) | -21,11 | 44,02 |
| MoBr ₂ (κ) | -26 | 34 | NH ₄ F (κ) | -83,28 | 17,20 |
| MoBr ₃ (κ) | -34 | 39 | NH ₄ HCO ₃ (κ) | -159,2 | 28,9 |
| MoBr ₄ (κ) | -37 | 52 | NH ₄ HF ₂ (κ) | -155,6 | 27,61 |
| MoBr ₅ (κ) | -41 | 63 | NH ₄ HS (κ) | -12,1 | 23,5 |
| Mo(CO) ₆ (г) | -205,4 | 118,0 | NH ₄ H ₂ AsO ₄ | -200,13 | 41,12 |
| MoCl ₂ (κ) | -35 | 29 | NH ₄ H ₂ PO ₄ (κ) | -289,40 | 36,32 |
| MoCl ₃ (κ) | -49 | 33 | NH ₄ I (κ) | -26,9 | 28 |
| MoCl ₄ (κ) | -60,3 | 48 | | | |
| MoCl ₅ (κ) | -100,4 | 53,8 | | | |
| MoCl ₆ (κ) | -60 | 61 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|---|----------|---------|---|----------|--------|
| NH ₄ NO ₃ (κ) | -43,94 | 36,1 | NaAlSi ₃ O ₈ , | -883,98 | 50,2 |
| NH ₄ N ₃ (κ) | 65,5 | 26,9 | альбит (κ) | | |
| NH ₄ OH (p) | -63,04* | 43,3* | NaBH ₄ (κ) | -30,38 | 24,232 |
| NH ₄ OH (ж) | -60,74 | 39,57 | NaBO ₂ (κ) | -220,554 | 17,573 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ (κ) | -215,43 | 52,6 | NaBr (κ) | -83,49 | 21,8 |
| NO (r) | 20,693 | 50,33 | NaBr·2H ₂ O | | |
| NO ⁺ (r) | 235,204 | 47,35 | (κ) | -198 | 42 |
| NOBr (r) | 19,059 | 65,38 | NaBrO ₃ (κ) | -60,38 | 31,2 |
| NOCl (r) | 15,97 | 62,53 | NaCN (κ) | -19,227 | 28,315 |
| NOF (r) | -12,12 | 59,27 | NaCNO (κ) | -19,462 | 29,84 |
| NOI (r) | 22,09 | 67,673 | NaCNS (κ) | -37 | 27 |
| NO ₂ (r) | 12,320 | 57,40 | NaCl (r) | -48,117 | 54,897 |
| NO ₂ ⁻ (p) | -8,86 | 33,35 | NaCl (κ) | -91,788 | 17,236 |
| NO ₃ ⁻ (p) | -26,67 | 35,18 | NaClO ₂ (κ) | -55 | 27 |
| NS (r) | 40,653 | 53,06 | NaClO ₃ (κ) | -63,21 | 53,4 |
| N ₂ F ₄ (r) | 19,005 | 74,9 | NaClO ₄ (κ) | -60,785 | 34,0 |
| N ₂ H ₄ (r) | 38,023 | 57,0 | NaF(r) | -74,71 | 51,983 |
| N ₂ H ₄ (ж) | 35,671 | 29,0 | NaF (κ) | -129,866 | 12,260 |
| N ₂ H ₄ (p) | 30,6 | 33 | NaF·HF(κ) | -193,0 | 21,73 |
| N ₂ O (r) | 24,884 | 52,55 | NaH (r) | 24,602 | 45,00 |
| N ₂ O ₃ (r) | 33,579 | 73,4 | NaHCO ₃ (κ) | -195,0 | 24,4 |
| N ₂ O ₄ (r) | 23,522 | 72,6 | NaI (κ) | -68,193 | 24,0 |
| N ₂ O ₄ (ж) | 23,29 | 50,0 | NaNO ₂ (κ) | -68 | 25 |
| N ₂ O ₅ (r) | 27,63 | 85,0 | NaNO ₃ (κ, II) | -87,45 | 27,85 |
| N ₂ O ₅ (κ) | 27,271 | 42,6 | NaOH (κ) | -90,87 | 15,40 |
| HN ₃ (r) | 78,401 | 57,08 | NaO ₂ (κ) | -52 | 27,7 |
| HN ₃ (ж) | 78,202 | 33,6 | Na ₂ B ₄ O ₇ (κ) | -736,52 | 45,289 |
| HNO ₂ (r) | -10,893 | 60,8 | Na ₂ CO ₃ (κ) | -250,50 | 33,17 |
| HNO ₂ (p) | -13,3 | 36,5 | Na ₂ CO ₃ · | | |
| HNO ₃ (r) | -17,889 | 63,79 | ·10H ₂ O (κ) | -820,15 | 134,97 |
| HNO ₃ (ж) | -19,322 | 37,20 | Na ₂ CrO ₄ (κ) | -294,05 | 43,0 |
| HNO ₃ · | | | Na ₂ MoO ₄ (κ) | -323,6 | 38,1 |
| ·H ₂ O (ж) | -78,531 | 51,84 | Na ₂ O (κ) | -90,133 | 17,99 |
| HNO ₃ · | | | Na ₂ O ₂ (κ) | -106,817 | 22,677 |
| ·3H ₂ O (ж) | -193,810 | 82,9 | Na ₂ S (κ) | -86 | 23 |
| HN ₂ O ₂ ⁻ (p) | 20 | 34 | Na ₂ SO ₃ (κ) | -239,5 | 34,9 |
| N ₂ O ₂ ²⁻ (p) | 35 | 6,6 | Na ₂ SO ₄ | | |
| Na (r) | 18,475 | 36,7141 | (κ, II) | -302,78 | 35,73 |
| Na (κ) | 0 | 12,24 | Na ₂ SO ₄ · | | |
| Na ⁺ (r) | 137,562 | 35,337 | ·10H ₂ O (κ) | -870,93 | 140,5 |
| Na ⁺ (p) | -62,65 | 14,08 | Na ₂ SeO ₄ (κ) | -232 | 28 |
| Na ₂ (r) | 23,807 | 54,994 | Na ₂ SiO ₃ (κ) | -349,78 | 27,21 |
| NaAlCl ₄ (κ) | -249,0 | 45,0 | Na ₂ Te (κ) | -83 | 31,5 |
| NaAlH ₄ (κ) | -11,6 | 29,6 | Na ₃ AlF ₆ (κ) | -750,64 | 57,00 |
| NaAlO ₂ (κ) | -255,561 | 16,826 | Na ₃ PO ₄ (κ) | -427,56 | 41,54 |
| NaAlSiO ₄ , | | | Nb (r) | 161,7 | 44,490 |
| нефелин (κ) | -468,62 | 29,7 | Nb (κ) | 0 | 8,70 |
| NaAlSi ₂ O ₈ (κ) | -677,42 | 31,9 | NbC (κ, α) | -33,1 | 8,46 |
| | | | NbCl ₅ (κ) | -165,37 | 57,3 |
| | | | NbF ₅ (κ) | -406,2 | 38,3 |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|---------|-------------------------------------|----------|--------|
| NbN (κ) | -50,0 | 9,0 | NpCl ₅ (κ) | -221 | 62 |
| NbO (κ) | -92,7 | 11,5 | NpF ₃ (κ) | -341 | 26 |
| NbO ₂ (κ) | -179,7 | 13,03 | NpF ₄ (κ) | -404 | 36 |
| Nb ₂ O ₄ (κ) | -354,5 | 29,7 | NpI ₃ (κ) | -120 | 56 |
| Nb ₂ O ₅ (κ) | -421,6 | 32,8 | NpO ₂ (κ) | -234 | 19,9 |
| Nd (r) | 69,9 | 45,243 | O (r) | 55,393 | 38,467 |
| Nd (κ) | 0 | 16,99 | O+ (r) | 369,731 | 37,009 |
| Nd ³⁺ (p) | -160 | 42 | O- (r) | 21,798 | 37,69 |
| NdCl ₂ (κ) | -160 | 31 | O ₂ (r) | 0 | 49,005 |
| NdCl ₃ (κ) | -230,1 | 34,9 | O ₂ ⁺ (r) | 278,612 | 49,077 |
| NdCl ₃ · | | | O ₃ (r) | 38,90 | 57,08 |
| ·6H ₂ O (κ) | -583 | 92 | OH (r) | 8,18 | 43,890 |
| NdI ₃ (κ) | -158 | 51 | OH+ (r) | 312,261 | 43,657 |
| Nd(OH) ₃ (κ) | -304,41 | 26,5 | OH- (r) | -30,926 | 40,97 |
| Nd ₂ O ₃ (κ) | -411,1 | 36,9 | OH- (p) | -37,60 | -2,60 |
| Nd ₂ S ₃ (κ) | -277 | 32 | H ₂ O (r) | -54,638 | 45,106 |
| Nd ₂ (SO ₄) ₃ (κ) | -867 | 69 | H ₂ O (ж) | -56,703 | 16,75 |
| Ne (r) | 0 | 34,947 | H ₂ O ₂ (r) | -25,223 | 55,66 |
| Ne+ (r) | 496,456 | 37,801 | H ₂ O ₂ (ж) | -28,77 | 26,17 |
| Ni (r) | 90,641 | 43,519 | H ₂ O ₂ (p) | -32,05 | 34,4 |
| Ni (κ, α) | 0 | 7,14 | Os (r) | 177,482 | 46,00 |
| Ni ²⁺ (p) | -10,89 | -30,126 | Os (κ) | 0 | 7,8 |
| NiBr ₂ (κ) | -49 | 31 | OsO ₄ (r) | -69,727 | 70,18 |
| Ni(CO) ₄ (r) | -135,6 | 95,4 | OsO ₄ (κ, мо- нокл.) | -72,302 | 32,7 |
| NiCO ₃ (κ) | -147,688 | 20,6 | OsO ₄ (κ, желтый, II) | -71,5 | 32 |
| NiCl ₂ (κ) | -61,671 | 23,44 | OsS ₂ (κ) | -31,53 | 13,1 |
| NiCl ₂ · | | | P (r) | 66,944 | 38,978 |
| ·6H ₂ O (κ) | -410,9 | 83,7 | P+ (r) | 308,958 | 39,88 |
| NiF ₂ (κ) | -145,873 | 17,60 | P (κ, белый, III) | 0 | 9,82 |
| NiFe ₂ O ₄ (κ) | -228,713 | 30,3 | P (κ, чер- ный, I) | -7,988 | 5,42 |
| NiC ₂ O ₄ (κ) | -183,6 | 31,758 | P (κ, крас- ный, трикл.) | -2,847 | 5,45 |
| NiI ₂ (κ) | -21,3 | 33,6 | P ₂ (r) | 24,705 | 52,09 |
| Ni(NH ₃) ₄ ²⁺ (p) | -46,6 | — | P ₄ (r) | 5,872 | 66,89 |
| Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ (p) | -60,46* | 85,204* | PBr ₃ (r) | -37,21 | 83,2 |
| Ni(NO ₃) ₂ (κ) | -57 | 46 | PCl (r) | 29,847 | 56,6 |
| NiO (κ) | -50,573 | 9,08 | PCl ₃ (r) | -62,25 | 74,50 |
| Ni(OH) ₂ (κ) | -109,55 | 19,1 | PCl ₃ (ж) | -65,1 | 51,9 |
| Ni(OH) ₃ (κ) | -129,061 | 23 | PCl ₅ (r) | -71,02 | 87,1 |
| NiS (κ, α) | -18,371 | 12,66 | PF ₃ (r) | -223,63 | 65,15 |
| NiSO ₄ (κ) | -182,545 | 24,82 | PF ₅ (r) | -362,629 | 70,0 |
| NiTiO ₃ (κ) | -267,8 | 17,8 | PH (r) | 53,011 | 46,87 |
| Ni ₃ C (κ) | 8 | 25,4 | PH ₃ (r) | 3,2 | 50,24 |
| Np (κ) | 0 | 12 | PH ₄ Br (κ) | -11,4 | 26,3 |
| NpBr ₃ (κ) | -168 | 49 | PH ₄ Cl (κ) | -16,9 | — |
| NpBr ₄ (κ) | -175 | 58 | PH ₄ I (κ) | 0,402 | 29,4 |
| NpCl ₃ (κ) | -200 | 38 | | | |
| NpCl ₄ (κ) | -216 | 48 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|--------|---|----------|---------|
| PN (r) | 18,475 | 50,44 | Pb(N ₃) ₂ (κ) | 126,3 | 35,76 |
| PO (r) | -12,287 | 53,22 | PbO (r) | 11,283 | 57,34 |
| POBr ₃ (r) | -92,538 | 86,0 | PbO (κ, жел- тый, I) | -44,98 | 16,42 |
| POCl ₃ (r) | -122,59 | 77,4 | PbO (κ, крас- ный, II) | -45,20 | 15,8 |
| POF ₃ (r) | -287,703 | 68,10 | PbO ₂ (κ) | -52,18 | 17,9 |
| PS (r) | 18,513 | 56,26 | Pb(OH) ₂ (κ) | -107,85 | 21 |
| PO ₄ ³⁺ (p) | -248,012 | 52,92 | PbS (κ) | -23,61 | 21,8 |
| P ₂ O ₇ ⁴⁻ (p) | -459,8 | -25 | PbSO ₄ (κ, II) | -194,51 | 33,51 |
| P ₄ O ₆ (r) | -350,033 | 82,9 | PbSe (κ) | -24,3 | 24,5 |
| P ₄ O ₈ (r) | -532,3 | 92 | PbSiO ₃ (κ, II) | -253,86 | 26,2 |
| P ₄ O ₁₀ (r) | -635,15 | 94,3 | PbWO ₄ (κ) | -250,0 | 40,2 |
| P ₄ O ₁₀ (κ, III) | -644,7 | 54,7 | PbO·PbCO ₃ (κ) | -195,6 | 48,5 |
| P ₄ S ₃ (κ, II) | -26,954 | 48,60 | Pb ₂ SiO ₄ (κ, II) | -299,4 | 44,6 |
| P ₄ S ₁₀ (κ) | -79,743 | 91,24 | Pb ₃ O ₄ (κ) | -144,88 | 50,5 |
| HPO (r) | 5,277 | 56,12 | Pb ₃ (PO ₄) ₂ (κ) | -581,4 | 84,4 |
| HPO ₄ ²⁻ (p) | -260,91 | -8,0 | Pd (r) | 79,765 | 39,90 |
| H ₂ PO ₄ ⁻ (p) | -268,72 | 21,9 | Pd (κ) | 0 | 9,00 |
| H ₃ PO ₃ ⁻ (p) | -202,4 | 19 | PdBr ₂ (κ) | -22 | 33,5 |
| H ₃ PO ₄ (κ) | -267,473 | 26,4 | PdCl ₂ ²⁻ (p) | -102,2* | 70,980* |
| H ₃ PO ₄ · ·0,5H ₂ O (κ) | -297,209 | 30,9 | PdCl ₆ ²⁻ (p) | -105,3* | 55,181* |
| H ₃ PO ₄ (p) | -274,2 | -37,8 | PdO (κ) | -20,384 | 9,3 |
| H ₄ P ₂ O ₇ (p) | -486,8 | 68 | Pd(OH) ₂ (κ) | -73,4 | 21 |
| Pa (κ) | 0 | 12,4 | Pd(OH) ₄ (κ) | -119,143 | 27 |
| Pb (r) | 38,766 | 41,889 | Pm (κ) | 0 | 17,2 |
| Pb+ (r) | 209,350 | 43,266 | Pm ³⁺ (p) | -168 | -41 |
| Pb (κ) | 0 | 15,49 | PmCl ₃ (κ) | -234 | 33,5 |
| Pb ²⁺ (p) | -5,83 | 3,111 | Po (r) | 26,149 | 45,127 |
| Pb ₂ (r) | 50 | 65,0 | Po (κ, II) | 0 | 15,0 |
| PbBr (r) | 2,485 | 65,04 | Po ²⁺ (p) | 17,4 | |
| PbBr ₂ (r) | -33,825 | 80,8 | Po ₂ (r) | 23,484 | 67,88 |
| PbBr ₂ (κ) | -63,54 | 38,66 | PoO ₂ (κ) | -46 | 17 |
| Pb(CH ₃) ₄ (r) | 64,495 | 100,5 | Pr (r) | 76,7 | 45,339 |
| PbCO ₃ (κ) | -149,588 | 31,3 | Pr (κ) | 0 | 17,67 |
| PbCl (r) | -0,939 | 62,02 | Pr ³⁺ (p) | -170,3 | -41,1 |
| PbCl ₂ (r) | -43,503 | 75,5 | Pr ⁴⁺ (p) | -96 | -86 |
| PbCl ₂ (κ) | -75,06 | 32,09 | PrCl ₂ (κ) | -156 | 31 |
| PbCrO ₄ (κ) | -195,24 | 40,5 | PrCl ₃ (κ, α) | -234,5 | 34,5 |
| PbF (r) | -26,117 | 59,61 | PrCl ₃ · ·6H ₂ O (κ) | -588,2 | 90,9 |
| PbF ₂ (r) | -106,307 | 70,0 | PrCl ₃ · ·7H ₂ O(κ) | -645,4 | 100,3 |
| PbF ₂ (κ) | -150,69 | 27,0 | PrF ₃ (κ) | -401 | 23 |
| PbF ₄ (κ) | -178 | 36 | PrF ₄ (κ) | -454 | 32 |
| PbH (r) | 54,391 | 52,74 | PrI ₃ (κ) | -161 | 51 |
| PbI (r) | 20,483 | 66,86 | Pr(OH) ₃ (κ) | -310 | 23 |
| PbI ₂ (r) | -14,409 | 84,6 | | | |
| PbI ₂ (κ) | -41,48 | 41,91 | | | |
| PbMoO ₄ (κ) | -225,7 | 39,7 | | | |
| Pb(NO ₃) ₂ (κ) | -60 | 51 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|---------------------------------------|-----------|---------|-------------------------------------|----------|--------|
| PrO ₂ (κ) | -220 | 16 | Rb ₂ S (κ) | -81 | 32 |
| Pr ₂ O ₃ (κ) | -414,8 | 31,0 | Rb ₂ SO ₄ (κ) | -314,81 | 47,19 |
| Pr ₆ O ₁₁ (κ) | -1288,2 | 116,7 | Re (r) | 175,29 | 45,13 |
| Pt (r) | 124,465 | 45,960 | Re (κ) | 0 | 8,89 |
| Pt (κ) | 0 | 9,93 | ReBr ₃ (κ) | -33,6 | 44 |
| PtBr ₂ (κ) | -149 | 12,77 | ReCl ₃ (κ) | -45,4 | 29,61 |
| PtBr ₃ (κ) | -20 | 26,6 | ReO ₂ (κ) | -82,87 | 15,6 |
| PtBr ₄ (κ) | -25 | 39,088 | ReO ₃ (κ) | -127,2 | 19,3 |
| PtCl ₂ (κ) | -22,3 | 52,49 | ReO ₄ ⁻ (p) | -167,1 | 48,3 |
| PtCl ₃ (κ) | -31,0 | 59,013 | ReS ₂ (κ) | -41,5 | 23 |
| PtCl ₄ (κ) | -39,15 | 64,026 | Re ₂ O ₇ (κ) | -255,0 | 49,54 |
| PtCl ₄ ²⁻ (p) | -86,7* | 37,029* | HReO ₄ (κ) | -157,0 | 36,4 |
| PtCl ₆ ²⁻ (p) | -115,986* | 53,4* | Rh (r) | 122,020 | 44,387 |
| Pt(OH) ₂ (κ) | -64,283 | 24 | Rh (κ) | 0 | 7,53 |
| PtS (κ) | -18,548 | 13,16 | RhCl (κ) | -12 | 20,0 |
| PtS ₂ (κ) | -24,512 | 17,85 | RhCl ₂ (κ) | -26,7 | 29 |
| Pu (r) | 74,113 | 42,3166 | RhCl ₃ (κ) | -40 | 38 |
| Pu (κ, α) | 0 | 13,18 | RhCl ₆ ³⁻ (p) | -158 | 50 |
| Pu ³⁺ (p) | -141 | -30,9 | RhO (κ) | -16 | 13 |
| PuCl ₃ (κ) | -213,368 | 38,00 | Rh ₂ O (κ) | -19 | 27 |
| PuF ₃ (κ) | -353,454 | 27,00 | Rh ₂ O ₃ (κ) | -66,167 | 25,4 |
| PuH ₂ (κ) | -24,329 | 14,30 | Rn (r) | 0 | 40,096 |
| PuI ₃ (κ) | -134 | 56 | Rv (r) | 145,741 | 44,550 |
| PuO ₂ (κ) | -240,203 | 19,7 | Ru (κ) | 0 | 6,82 |
| Ra (r) | 31,20 | 42,15 | RuCl ₂ (κ) | -35 | 40 |
| Ra (κ) | 0 | 17,0 | RuCl ₃ (κ) | -46,9 | 30,5 |
| Ra ²⁺ (p) | -134,5 | 13 | RuF ₅ (κ) | -186,75 | 38,5 |
| RaCl ₂ · | | | RuO ₂ (κ) | -60,43 | 14,0 |
| ·2H ₂ O (κ) | -311,7 | 50 | RuO ₄ (κ) | -35,993 | 33,7 |
| Ra(NO ₃) ₂ (κ) | -140,3 | 52 | RuS ₂ (κ) | -50,846 | 11,5 |
| RaO (κ) | -118 | 18 | S (r) | 55,546 | 40,084 |
| RaSO ₄ (κ) | -326 | 35 | S (κ, мо- | | |
| Rb (r) | 12,918 | 40,63 | нокл., II) | 0,090 | 7,78 |
| Rb (κ) | 0 | 18,22 | S (κ, ромб.) | 0 | 7,63 |
| Rb ⁺ (p) | 67,77 | 28,8 | S ⁺ (r) | 294,643 | 39,082 |
| Rb ₂ (r) | 19,127 | 64,69 | S ²⁻ (p) | 20,41 | -3,47 |
| RbBr (κ) | -91,15 | 25,88 | S ₂ (r) | 18,778 | 54,50 |
| RbCl (κ) | -97,48 | 22,90 | S ₆ (r) | 17 | 90 |
| RbClO ₃ (κ) | -71,83 | 36,3 | S ₈ (r) | 10,915 | 106,1 |
| RbClO ₄ (κ) | -73,57 | 40 | SCl (r) | 23,501 | 57,2 |
| RbHCO ₃ (κ) | -205 | 29 | SCl ₂ (r) | -16,7 | 67,45 |
| RbI (κ) | -77 | 28 | SF (r) | 11,444 | 54,5 |
| RbNO ₃ (κ) | -93 | 34 | SF ₂ (r) | -34,416 | 61,4 |
| RbOH (κ, II) | -87 | 19 | SF ₄ (r) | -173,484 | 69,26 |
| Rb ₂ CO ₃ (κ) | -250 | 41 | SF ₅ Cl (r) | -223,44 | 76,38 |
| Rb ₂ O (κ) | -70 | 26 | SF ₆ (r) | -263,67 | 69,7 |
| Rb ₃ O ₂ (κ) | -84 | 25 | SO (r) | -6,128 | 53,02 |
| Rb ₂ O ₃ (κ) | -92 | 25 | SOCl (r) | -27,391 | 66,2 |
| Rb ₂ O ₄ (κ) | -94 | 28 | SOCl ₂ (r) | -47,224 | 73,60 |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|---|----------|-------|--|----------|--------|
| SOF ₂ (г) | -166,359 | 66,58 | SbH ₃ (г) | 35,286 | 55,68 |
| SO ₂ (г) | -71,752 | 59,29 | SbI ₃ (г) | -14,703 | 95,5 |
| SO ₂ Cl ₂ (г) | -75,207 | 74,4 | SbI ₃ (к) | -23 | 51 |
| SO ₂ Cl ₂ (ж) | -73 | 51,7 | SbN(г) | 59,862 | 55,3 |
| SO ₂ F ₂ (г) | -194,205 | 68,88 | SbO (г) | 18,322 | 56,94 |
| SO ₃ (г) | -88,71 | 61,35 | SbO+ (р) | -42 | — |
| SO ₃ (ж) | -89,15 | 29,1 | Sb(OH) ₃ (к) | -153 | 25,8 |
| SC ₃ (к) | -89 | 12,5 | SbTe (г) | 36,650 | 64,1 |
| SO ₃ ²⁻ (р) | -116,34 | 11,30 | Sb ₂ O ₃ (к, куб. орто- | | |
| SO ₄ ²⁻ (р) | -178,22 | 4,3 | ромб.) | -150,0 | 29,4 |
| S ₂ Cl ₂ (г) | 6,429 | 76,7 | Sb ₂ O ₄ (к) | -190,23 | 30,4 |
| S ₂ Cl ₂ (ж) | -6 | 40 | Sb ₂ O ₅ (к) | -206,68 | 29,9 |
| S ₂ O (г) | -33,182 | 63,85 | Sb ₂ S ₃ (к, черный) | -37,30 | 43,4 |
| S ₂ O ₃ ²⁻ (р) | -123,5 | 0,90 | Sb ₄ O ₈ (к, I) | -298,96 | 67,4 |
| S ₂ O ₄ ²⁻ (р) | -143 | 25 | Sc (г) | 80,34 | 41,748 |
| S ₂ O ₅ ²⁻ (р) | -189 | 25 | Sc (к) | 0 | 8,28 |
| S ₂ O ₆ ²⁻ (р) | -231 | 30 | Sc ³⁺ (р) | -143,7 | -63,2 |
| S ₂ O ₈ ²⁻ (р) | -266,01 | 59,5 | ScBr ₃ (к) | -172 | 37 |
| S ₃ O ₆ ²⁻ | -229 | 33 | ScCl ₃ (к) | -207,8 | 30,7 |
| S ₄ O ₆ ²⁻ (р) | -246,3 | 36 | Sc(OH) ₃ (к) | -297,0 | 22,3 |
| S ₅ O ₆ ²⁻ (р) | -229 | 40 | Sc ₂ O ₃ (к) | -426,0 | 18,4 |
| HS ⁻ (р) | 2,83 | 15,58 | Se (г) | 44,829 | 42,212 |
| HSO ₃ ⁻ (р) | -126,47 | 30,83 | Se (к, гекса- | | |
| HSO ₄ ⁻ (р) | -180,92 | 30,82 | гон., III) | 0 | 10,07 |
| H ₂ S (г) | -8,081 | 49,16 | Se (ср.) | 0,635 | 12,3 |
| H ₂ S (р) | -6,66 | 29 | Se+ (г) | 269,805 | 41,768 |
| H ₂ SO ₃ (р) | -128,56 | 55,5 | Se ²⁻ (р) | 32,0 | -6,70 |
| H ₂ SO ₄ (г) | -158,44 | 71,9 | Se ₂ (г) | 21,186 | 60,22 |
| H ₂ SO ₄ (ж) | -164,983 | 37,50 | Se ₈ (г) | 20,739 | 110 |
| H ₂ SO ₄ · ·H ₂ O (ж) | -227,391 | 50,56 | SeCl ₂ (г) | -22 | 70,1 |
| H ₂ S ₂ (г) | -1,074 | 62,3 | SeCl ₄ (к) | -24 | 44 |
| Sb (г) | 54,5 | 43,06 | SeF ₆ (г) | -222,023 | 75,0 |
| Sb+ (г) | 254,705 | 40,30 | SeO (г) | 6,66 | 56,00 |
| Sb (к, III) | 0 | 10,92 | SeO ₂ (г) | -31,559 | 63,3 |
| Sb ₃ (г) | 45,311 | 61,38 | SeO ₂ (к, те- | | |
| SbBr ₃ (г) | -50,190 | 89,0 | трагон.) | -42 | 14 |
| SbBr ₃ (к) | -57,441 | 50,2 | SeO ₃ ²⁻ (р) | -86,90 | 0,61 |
| SbCl ₃ (г) | -71,59 | 80,9 | SeO ₄ ²⁻ (р) | -106,24 | 14,98 |
| SbCl ₃ (к) | -77,07 | 43,8 | HSe ⁻ (р) | 11,52 | 16,71 |
| SbCl ₅ (г) | -78,573 | 96,0 | HSeO ₃ ⁻ (р) | -98,26 | 33,47 |
| SbCl ₅ (ж) | -82,541 | 70,5 | HSeO ₄ ⁻ (р) | -108,5 | 41,34 |
| SbF (г) | -23,964 | 56,1 | H ₂ Se (г) | 4,71 | 52,30 |
| SbF ₃ (к) | -200 | 25 | H ₂ Se (р) | 5,3 | 39,1 |
| | | | H ₂ SeO ₃ (р) | -101,87 | 49,7 |
| | | | Si (г) | 97,417 | 40,12 |
| | | | Si (к) | 0 | 4,50 |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|--------|--|----------|---------|
| Si+ (r) | 285,685 | 39,034 | Sm ₂ O ₃ (κ) | -412,84 | 36,1 |
| Si ₂ (r) | 127,96 | 55,3 | Sm ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O (κ) | -1316 | 160,9 |
| SiBr (r) | 32,418 | 59,14 | Sn (r) | 63,875 | 40,243 |
| SiBr ₂ (r) | -19,628 | 72,5 | Sn (κ, белое, II) | 0 | 12,32 |
| SiBr ₃ H (r) | -72,4 | 83,3 | Sn (κ, серое, кубич., III) | 0,03 | 10,55 |
| SiBr ₄ (r) | -104,16 | 90,2 | Sn+ (r) | 232,968 | 41,605 |
| SiC (κ, α) | -14,42 | 3,94 | Sn ²⁺ (p) | -6,51 | -5,425 |
| SiCl (r) | 20,436 | 56,81 | Sn ⁴⁺ (p) | 0,59 | -53,994 |
| SiCl ₂ (r) | -40,926 | 66,6 | SnBr (r) | 9,622 | 62,97 |
| SiCl ₂ H ₂ (r) | -70 | 68,5 | SnBr+ (p) | -33,04* | 22,773* |
| SiCl ₃ (r) | -71,635 | 75,6 | SnBr ₂ (κ) | -60 | 35 |
| SiCl ₃ H (r) | -118,402 | 74,89 | SnBr ₄ (r) | -87,231 | 98,6 |
| SiCl ₄ (r) | -147,61 | 79,1 | SnCl (r) | 4,152 | 60,29 |
| SiCl ₄ (ж) | -143,0 | 60,363 | SnCl+ (p) | -40,12* | 26,119* |
| SiF ₂ (r) | -150,49 | 61,3 | SnCl ₄ (r) | -107,449 | 87,2 |
| SiF ₄ (r) | -375,84 | 67,4 | SnCl ₄ (ж) | -109,4 | 61,9 |
| SiF ₆ ²⁻ (p) | -528,055 | 30,3 | SnF (r) | -27,971 | 57,72 |
| SiH (r) | 79,922 | 47,31 | SnH (r) | 56,544 | 50,93 |
| SiH(CH ₃) ₃ (r) | -40,793 | 79,04 | SnH ₄ (r) | 44,881 | 54,65 |
| SiH ₂ (CH ₃) ₂ (r) | -29,514 | 71,7 | SnI (r) | 35,648 | 64,87 |
| SiH ₃ CH ₃ (r) | 0,377 | 61,3 | SnI ₂ (κ) | -34,4 | 40 |
| Si(CH ₃) ₄ (r) | -42,078 | 86,1 | SnO (r) | -0,57 | 55,451 |
| Si(CH ₃) ₄ (ж) | -41,973 | 66,26 | SnO (κ) | -61,40 | 13,5 |
| SiH ₄ (r) | 13,67 | 48,89 | SnOH+ (p) | -61,0* | 11,332* |
| SiI ₂ (r) | 5,719 | 75,8 | Sn(OH) ₂ (κ) | -117,5 | 21 |
| SiN (r) | 108,544 | 51,79 | Sn(OH) ₄ (κ) | -226 | 37 |
| SiO (r) | -31,121 | 50,54 | SnO ₂ (κ) | -124,25 | 12,5 |
| SiOF ₂ (r) | -227,231 | 64,81 | SnS (r) | 14,968 | 58,19 |
| SiO ₂ (r) | -78,267 | 54,4 | SnS (κ, α) | -25,87 | 18,4 |
| SiO ₂ (κ, α-кварц) | -204,75 | 10,00 | Sn(SO ₄) ₂ (κ) | -346,8 | 37,1 |
| SiO ₂ (κ, α-кристобаллит) | -204,17 | 10,2 | SnS ₂ (κ, II) | -17,708 | 20,9 |
| SiO ₂ (κ, α-тридимит) | -204,42 | 10,4 | SnSe (r) | 17,976 | 61,04 |
| SiO ₂ (ст.) | -203,33 | 11,2 | SnTe (κ) | -14,6 | 24,5 |
| SiS (r) | 12,384 | 53,43 | Sr (r) | 31,3 | 39,3251 |
| Si ₂ H ₆ (r) | 30,124 | 65,6 | Sr (κ) | 0 | 12,5 |
| Si ₃ N ₄ (κ) | -153,6 | 24,2 | Sr ²⁺ (p) | -136,58 | -6,5 |
| (NH ₄) ₂ SiF ₆ (κ, II) | -567,343 | 66,98 | SrBr ₂ (κ) | -169,33 | 32,4 |
| Sm (r) | 41,48 | 43,722 | SrCO ₃ (κ) | -275,5 | 23,2 |
| Sm (κ) | 0 | 16,6 | SrCl ₂ (κ) | -187,5 | 30,0 |
| Sm ²⁺ (p) | -123 | -18 | SrCl ₂ ·6H ₂ O (κ) | -533 | 83,73 |
| Sm ³⁺ (p) | -159 | -50 | SrF ₂ (κ) | -282,16 | 19,63 |
| SmCl ₃ (κ) | -233 | 34 | SrH (r) | 45,8 | 50,78 |
| SmCl ₃ ·6H ₂ O (κ) | -585 | 91,1 | SrI ₂ (κ) | -135 | 38 |
| SmI ₃ (κ, β) | -152,1 | 52,6 | SrMoO ₄ (κ) | -347,6 | 33,7 |
| | | | Sr(NO ₂) ₂ (κ) | -149 | 42 |
| | | | Sr(NO ₃) ₂ (κ) | -188,91 | 46,50 |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|---------|--|----------|---------|
| Sr(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (κ) | -412 | 86,9 | ThF ₄ (κ) | -478,43 | 33,95 |
| SrO (κ) | -137,3 | 13,00 | ThI ₄ (κ) | -131 | 65,0 |
| Sr(OH) ₂ (κ) | -208 | 21 | Th(OH) ₄ (κ) | -382,2 | 34,3 |
| SrS (κ) | -107,0 | 16,3 | ThO ₂ (κ, κy6.) | -279,4 | 15,59 |
| SrSO ₄ (κ) | -323,46 | 26,5 | Th(SO ₄) ₂ (κ) | -551,2 | 35,4 |
| SrSeO ₃ (κ) | -230,84 | 30,36 | Th ₂ S ₃ (κ) | -258 | 36 |
| SrSeO ₄ (κ) | -248,86 | 27,0 | Th ₃ N ₄ (κ) | -310,0 | 42,7 |
| SrSiO ₃ (κ) | -373,24 | 23,1 | Ti (r) | 101,944 | 43,068 |
| SrTiO ₃ (κ) | -379,0 | 26,0 | Ti (κ, α) | 0 | 7,32 |
| SrWO ₄ (κ) | -370,3 | 32,9 | TiB ₂ (κ) | -65,808 | 6,808 |
| Ta (r) | 176,67 | 44,241 | TiBr ₂ (κ) | -88 | 30 |
| Ta (κ) | 0 | 9,92 | TiBr ₃ (κ) | -126 | 42,2 |
| TaC (κ) | -33,6 | 10,11 | TiBr ₄ (κ) | -141,079 | 58,227 |
| TaCl ₅ (κ) | -179,36 | 56,4 | TiC (κ) | -43,37 | 5,80 |
| TaF ₅ (κ) | -428,01 | 40,6 | TiCl ₂ (κ) | -112,97 | 25,30 |
| TaN (κ) | -53,2 | 12 | TiCl ₃ (κ) | -156,341 | 33,401 |
| Ta ₂ O ₅ (κ) | 457,1 | 34,2 | TiCl ₄ (ж) | -176,319 | 60,306 |
| Tb (r) | 83,60 | 48,5515 | TiF ₂ (κ) | -187 | 19 |
| Tb (κ) | 0 | 17,52 | TiF ₃ (κ) | -320,953 | 24,50 |
| Tb ³⁺ (p) | -165 | -43 | TiF ₄ (κ, аморф.) | -372,661 | 32,016 |
| TbCl ₃ (κ, β) | -224 | 35 | TiH ₂ (κ) | -25,127 | 7,10 |
| TbO ₂ (κ) | -216 | 19,8 | TiI ₂ (κ) | -64,563 | 35,3 |
| Tb ₂ O ₃ (κ) | -413,4 | 71,6 | TiI ₃ (κ) | -80,515 | 46,0 |
| Tc (r) | -144,49 | 43,25 | TiI ₄ (κ, α) | -90,803 | 58,831 |
| Tc (κ) | 0 | 8,00 | TiN (κ) | -73,637 | 7,193 |
| TcO ₂ (κ) | -91 | 15 | TiO (κ) | -116,89 | 8,33 |
| TcO ₃ (κ) | -110 | 17,3 | TiO ₂ (κ, py-тил) | -212,28 | 12,01 |
| TcO ₄ ⁻ (p) | -150,63 | -75,0 | Ti ₂ O ₃ (κ, II) | -342,75 | 18,83 |
| Tc ₂ O ₇ (κ) | -224,1 | 44 | Ti ₂ O ₅ (κ) | -553,781 | 30,92 |
| HTcO ₄ (κ) | -141,8 | 33,3 | Tl (r) | 34,928 | 43,225 |
| Te (r) | 36,336 | 43,642 | Tl (κ, α) | 0 | 15,34 |
| Te (κ, II) | 0 | 11,83 | Tl+ (r) | 179,214 | 41,848 |
| Te+ (r) | 244,262 | 43,198 | Tl+ (p) | -7,75 | 30,163 |
| Te ₂ (r) | 28,013 | 64,07 | Tl ³⁺ (p) | 51,33 | -42,286 |
| TeBr ₄ (κ) | -30 | 17 | Tl ₂ (r) | 60,795 | 68,5 |
| TeCl ₄ (κ) | -57 | 50 | TlBr (r) | -18,518 | 63,96 |
| TeF ₆ (r) | -292,078 | 80,3 | TlBr (κ) | -40,01 | 29,30 |
| TeO (r) | 35,252 | 57,5 | TlCl (r) | -22,113 | 61,20 |
| TeO ₂ (r) | -13,731 | 65,3 | TlCl (κ) | -44,208 | 26,64 |
| TeO ₂ (κ) | -63,236 | 15 | TlClO ₃ (κ) | -9,611 | 40,4 |
| H ₂ Te (r) | 20,353 | 54,69 | TlCl ₃ (κ) | -70 | - |
| Th (r) | 127,76 | 45,424 | TlF (r) | -49,683 | 58,43 |
| Th (κ, α) | 0 | 12,76 | TlF (κ) | -73,18 | 22,87 |
| Th ⁴⁺ (p) | -175 | -75 | TlF ₃ (κ) | -123 | - |
| ThBr ₄ (κ) | -218 | 56 | TlH (r) | 43,050 | 51,41 |
| ThC (κ) | -6,4 | 16,38 | TlI (r) | -7,081 | 66,1 |
| ThCl ₂ O (κ) | -277,9 | 31,8 | TlI (κ) | -29,95 | 30,52 |
| ThCl ₄ (κ) | -264,0 | 46,8 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|---|---------|---------|---|----------|---------|
| TiO ₃ (κ) | -49,08 | 39,672 | UO ₂ ²⁺ (p) | -246,4 | 18,5 |
| TiNO ₃ (κ, III) | -36,704 | 39,3 | UO ₂ F ₂ (κ) | -371,65 | 33,40 |
| TiN ₃ (κ) | 71,848 | 30,1 | UO ₂ (NO ₃) ₂ (κ) | -273,1 | 66 |
| TiOH (r) | -25,637 | 61,0 | UO ₂ (NO ₃) ₂ (p) | -289,2 | 53 |
| TiOH (κ) | -46,8 | 21,0 | UO ₂ (NO ₃) ₂ · .6H ₂ O (κ) | -620,0 | 120,8 |
| TiSe (κ) | -14,328 | 24,6 | UO ₂ SO ₄ (κ) | -412,5 | 37 |
| Tl ₂ CO ₃ (κ) | -147 | 38 | UO ₂ SO ₄ · .3H ₂ O (κ) | -586,0 | 63 |
| Tl ₂ Cl ₂ (κ) | -88,418 | 53,28 | UO ₃ (κ, γ) | -275,5 | 23,57 |
| Tl ₂ F ₂ (κ) | -146,36 | 45,74 | US ₂ (κ, op- topомб.) | -127,1 | 25,3 |
| Tl ₂ O (r) | -3,809 | 75,0 | U(SO ₄) ₂ (κ) | -511 | 38,5 |
| Tl ₂ O (κ) | -37,3 | 38,5 | U ₂ N ₃ (κ) | -194 | 29 |
| Tl ₂ O ₃ (κ) | -76,81 | 32,3 | U ₃ O ₈ (κ) | -805,5 | 67,534 |
| Tl ₂ S (κ) | -20,98 | — | V (r) | 112,0 | 43,5440 |
| Tl ₂ S ₃ (κ) | -22,4 | 36,0 | V (κ) | 0 | 6,91 |
| Tl ₂ SO ₄ (κ) | -198,86 | 55,1 | VCl ₂ (κ) | -95,0 | 23,2 |
| Tl ₂ S ₂ O ₃ (κ) | -145,8 | — | VCl ₃ (κ) | -123,45 | 31,3 |
| Tl ₂ Se (κ) | -22,1 | 41,01 | VCl ₄ (ж) | -120,4 | 56,2 |
| Tl ₂ SeO ₄ (κ) | -126,46 | 58,5 | VF ₄ (κ) | -317,5 | 29,3 |
| Tm (r) | 47,2 | 45,4122 | VN (κ) | -45,7 | 8,91 |
| Tm (κ) | 0 | 17,69 | VO (κ) | -96,65 | 9,3 |
| Tm ³⁺ (p) | -158 | -44,5 | VO ²⁺ (p) | -109 | -26 |
| TmCl ₃ (κ, γ) | -211,2 | 35 | V ₂ O ₂ (κ) | -187 | 24 |
| Tml ₃ (κ, β) | -137 | 52 | V ₂ O ₃ (κ) | -272,35 | 23,5 |
| Tm ₂ O ₈ (κ) | -428,8 | 33,15 | V ₂ O ₄ (κ, II) | -315,2 | 24,6 |
| U (r) | 114,4 | 47,724 | V ₂ O ₅ (κ) | -339,4 | 31,3 |
| U (κ, α) | 0 | 12,02 | W (r) | 193 | 41,550 |
| U ³⁺ (p) | -116,9 | -36,5 | W (κ) | 0 | 7,80 |
| U ⁴⁺ (p) | -131,5 | -82,6 | WBr ₂ (κ) | -17 | 37 |
| UBr ₃ (κ) | -164,7 | 49 | WBr ₃ (κ) | 27 | 55 |
| UBr ₄ (κ) | -188,5 | 58 | WBr ₅ (κ) | 81,398 | 80,0 |
| UC (κ) | -20,1 | 11,3 | WBr ₆ (κ) | -78,56 | 72,0 |
| UC ₂ (κ) | -42 | 14 | WCl ₆ (κ) | -131,2 | 60,70 |
| UCl ₂ (κ) | -19,2 | 19 | WF ₆ (ж) | -390,0 | 60,41 |
| UCl ₂ O ₂ (κ) | -277 | 36,0 | WI ₂ (κ) | -3 | 42 |
| UCl ₃ (κ) | -196,9 | 38,00 | WO ₂ (κ) | -127,6 | 12,081 |
| UCl ₃ l (κ) | -204,4 | 54 | WO ₃ (κ, α) | -182,62 | 18,144 |
| UCl ₄ (κ) | -229,5 | 47,4 | WO ₄ ²⁻ (p) | -220 | 15 |
| UCl ₅ (κ) | -273,4 | 58 | WS ₂ (κ) | -48,7 | 16,3 |
| UCl ₆ (κ) | -241,5 | 68,3 | H ₂ WO ₄ (κ) | -247,698 | 28,0 |
| UF ₃ (κ) | -339 | 28 | Xe (r) | 0 | 40,529 |
| UF ₄ (κ) | -438,3 | 36,25 | Xe ⁺ (r) | 278,898 | 43,284 |
| UF ₅ (κ) | -461 | 45 | Y (r) | 91,9 | 42,868 |
| UF ₆ (r) | -490,79 | 90,00 | Y (κ, α) | 0 | 10,62 |
| UF ₆ (κ) | -491,96 | 54,45 | Y ³⁺ (p) | -160 | 50 |
| UH ₃ (κ) | -17,353 | 15,24 | | | |
| UI ₃ (κ) | -115,3 | 57 | | | |
| UI ₄ (κ) | -126,1 | 67 | | | |
| UN (κ) | -75 | 18 | | | |
| U(OH) ₄ (κ) | -352 | 16 | | | |
| UO ₂ (κ) | -246,9 | 18,63 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|--|----------|---------|--|----------|--------|
| YCl ₃ (κ) | -227,7 | 33,0 | ZnS, сфалерит (κ) | -47,973 | 13,80 |
| YCl ₃ ·6H ₂ O (κ) | -581 | 89 | ZnSO ₄ (κ) | -207,96 | 26,42 |
| YF ₃ (κ) | -393,6 | 26,2 | ZnSO ₄ ·7H ₂ O (κ) | -512,78 | 92,9 |
| YH ₂ (κ) | — | 9,175 | ZnSe (κ) | -39,294 | 20,0 |
| YI ₃ (κ) | -127,1 | 48 | ZnSiO ₃ (κ) | -274,6 | 21,4 |
| Y(OH) ₃ (κ) | -310,3 | 24,6 | ZnTa (κ) | -27,9 | 19,85 |
| Y ₂ O ₃ (κ) | -434,26 | 23,69 | ZnWO ₄ (κ) | -270,1 | 33,8 |
| Yb (г) | 28,29 | 41,352 | Zr (г) | 135,278 | 43,315 |
| Yb (κ) | 0 | 14,302 | Zr (κ, α) | 0 | 9,32 |
| Yb ²⁺ (p) | -122 | -18 | ZrBr ₂ (κ) | -95,768 | 31,5 |
| Yb ³⁺ (p) | -157 | -46 | ZrBr ₃ (κ) | -145,213 | 41,122 |
| YbCl ₂ (κ) | -174 | 32 | ZrBr ₄ (κ) | -173,14 | 53,702 |
| YbCl ₃ (κ, γ) | -212,2 | 35 | ZrC (κ) | -46,194 | 7,964 |
| YbCl ₃ ·6H ₂ O (κ) | -57 | 91,6 | ZrCl ₂ (κ) | -121,386 | 27,0 |
| Yb ₂ O ₃ (κ) | -412,69 | 31,8 | ZrCl ₃ (κ) | -188,724 | 31,299 |
| Zn (г) | 22,703 | 38,45 | ZrCl ₄ (κ) | -212,477 | 41,358 |
| Zn (κ, β) | 0 | 9,95 | ZrF ₂ (κ) | -219,041 | 21,00 |
| Zn ²⁺ (p) | -35,173 | -26,434 | ZrF ₃ (κ) | -341,425 | 16,325 |
| ZnBr ₂ (κ) | -74,677 | 32,5 | ZrF ₄ (κ) | -432,596 | 25,024 |
| ZnCO ₃ (κ) | -176,01 | 19,3 | ZrH ₂ (κ) | -29,32 | 8,374 |
| ZnCl ₂ (κ) | -88,29 | 26,64 | ZrI ₂ (κ) | -61,652 | 35,9 |
| ZnF ₂ (κ, α) | -170,538 | 17,61 | ZrI ₃ (κ) | -94,389 | 48,897 |
| ZnH (г) | 55,988 | 48,76 | ZrI ₄ (κ) | -114,882 | 61,412 |
| ZnI ₂ (κ) | -50,015 | 38,6 | ZrN (κ) | -80,47 | 9,288 |
| ZnMoO ₄ (κ) | -241,6 | 31,1 | Zr(OH) ₄ (κ) | -355,61 | 30,5 |
| Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ (p) | -72,80* | 71,182* | ZrO(OH) ₂ (κ) | -312 | 22 |
| Zn(NO ₃) ₂ (κ) | -71,4 | 46 | ZrO ₂ (κ) | -248,502 | 12,036 |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (κ) | -420,0 | 98,03 | Zr(SO ₃) ₂ (κ) | -538,9 | 24,1 |
| ZnO (κ) | -76,64 | 10,43 | ZrSiO ₄ (κ) | -456,386 | 20,083 |
| Zn(OH) ₂ (κ, ромб.) | -132,55 | 18 | | | |

Пересчетные значения для некоторых единиц измерения

| Метрическая единица | Единица СИ |
|----------------------|---|
| 1 л | $1,0000 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ |
| 1 мл | $1,0000 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ |
| 1 г/см ³ | 1000 кг/м ³ |
| 1 г/мл (кг/л) | 1000 кг/м ³ |
| 1 см ³ /г | $10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ |
| 1 мл/г | $1,0000 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ |
| 1 л/моль | $1,0000 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{Кмоль}$ |
| t, °C | T, K—273,15° |
| 1 кг | 9,80665 н* |
| 1 дина | 10^{-5} н |
| 1 ат (техн) | 98066,5 н/м ² |
| 1 атм (физ) | 101325 н/м ² |
| 1 кгм | 9,80665 Дж** |
| 1 л·атм | 101,328 Дж |
| 1 кал | 4,1868 Дж |
| 1 кал/(моль·град) | 4,1868 Дж/(моль·град) |

* 1 ньютон (н) = (1 кг) · (1 м) : (1 сек²).

** 1 джоуль (Дж) = (1 н) · (1 м).

| | <i>Стр.</i> |
|---|-------------|
| Предисловие | 3 |
| 1. Энергетика процессов | |
| Введение | 9 |
| <i>Глава I.</i> Энергетические эффекты | 10 |
| <i>Глава II.</i> Закон Гесса | 14 |
| <i>Глава III.</i> Тепловые эффекты различных процессов | 18 |
| 1. Химические реакции | 18 |
| 2. Фазовые превращения | 20 |
| 3. Процессы в растворах | 20 |
| <i>Глава IV.</i> Примеры применения закона Гесса | 24 |
| <i>Глава V.</i> Некоторые закономерности | 28 |
| 1. Теплоты сходных процессов | 28 |
| 2. Теплоты образования и структура | 31 |
| 2. Химическое сродство | |
| Введение | 33 |
| <i>Глава I.</i> Необратимые и обратимые процессы | 33 |
| <i>Глава II.</i> Энтропия | 36 |
| 1. Энтропия — мера неупорядоченности | 37 |
| 2. Стандартные энтропии | 41 |
| 3. Некоторые закономерности | 42 |
| 4. Энтропийный и энтальпийный факторы процесса | 46 |
| <i>Глава III.</i> Энергия Гиббса | 48 |
| 1. Критерий направления процесса | 48 |
| 2. Энтальпийный и энтропийный факторы и направление процесса | 52 |
| 3. Стандартные изменения энергии Гиббса | 58 |
| 4. Некоторые закономерности | 61 |
| 5. Определение изменения энергии Гиббса процесса | 62 |
| 6. Стандартные электродные потенциалы | 65 |
| 7. Константа химического равновесия | 72 |
| <i>Глава IV.</i> Влияние изменения условий на химическое равновесие | 75 |
| 1. Принцип Ле Шателье | 75 |
| 2. Влияние температуры | 76 |
| 3. Влияние давления | 81 |
| 4. Влияние концентрации | 84 |
| 5. Влияние инертного газа | 85 |
| 6. Оптимальные условия осуществления процесса | 86 |
| <i>Глава V.</i> Окислительно-восстановительные реакции | 87 |
| 1. Составление уравнений реакций | 90 |

| | |
|--|-----|
| 2. Типы окислительно-восстановительных реакций | 94 |
| 3. Влияние среды на характер реакций | 97 |
| 4. Направление реакций | 101 |

3. Скорость и механизм химических реакций

| | |
|--|-----|
| Введение | 103 |
| Глава I. Основные понятия | 105 |
| Глава II. Влияние концентрации | 107 |
| 1. Гомогенные и гетерогенные реакции | 107 |
| 2. Сложные реакции | 108 |
| 3. Молекулярность и порядок реакции | 111 |
| Глава III. Влияние температуры | 112 |
| 1. Энергия активации | 115 |
| 2. Предэкспоненциальный фактор | 120 |
| Глава IV. Влияние катализатора | 123 |
| 1. Общие сведения | 123 |
| 2. Элементы теории катализа | 125 |
| Глава V. Цепные реакции | 131 |

4. Растворы

| | |
|---|-----|
| Введение | 134 |
| Глава I. Образование растворов | 137 |
| 1. Изменение свойств при образовании растворов | 140 |
| 2. Растворимость | 142 |
| 3. Влияние на растворимость природы компонентов | 145 |
| 4. Влияние на растворимость внешних условий | 149 |
| 5. Влияние на растворимость посторонних веществ | 153 |
| 6. Некоторые закономерности | 153 |
| Глава II. Разбавленные растворы неэлектролитов | 155 |
| 1. Давление пара | 156 |
| 2. Температуры кипения и отвердевания | 158 |
| 3. Осмотическое давление | 161 |
| 4. Определение молекулярного веса растворенного вещества | 163 |
| 5. Некоторые выводы | 164 |
| Глава III. Растворы электролитов | 167 |
| 1. Электропроводность | 168 |
| 2. Основы теории электролитической диссоциации | 169 |
| 3. Образование растворов | 173 |
| Глава IV. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов | 182 |
| 1. Равновесие в растворах слабых электролитов | 183 |
| 2. Растворы сильных электролитов | 185 |
| 3. Диссоциация кислот, оснований и солей в воде | 187 |
| 4. Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабых электролитов | 190 |
| 5. Диссоциация воды | 191 |
| 6. Буферные растворы | 194 |
| 7. Произведение растворимости | 195 |
| 8. Диссоциация комплексных ионов | 197 |
| 9. Обменные реакции | 201 |
| 10. Гидролиз | 207 |

| | Стр. |
|---|------|
| <i>Глава V. Теория кислот и оснований</i> | 217 |
| 1. Краткая история вопроса | 218 |
| 2. Теория сольвосистем | 221 |
| 3. Протонная теория | 228 |
| 4. Электронная теория | 241 |
| 5. Жесткие и мягкие кислоты и основания | 245 |
| 6. Значение теории кислот и оснований | 249 |
| <i>Глава VI. Физико-химический анализ</i> | 254 |
| 1. Термический анализ | 255 |
| 2. Вывод типа диаграмм плавкости из кривых энергии Гиббса | 268 |
| 5. Химическое сродство и свойства элементов и их соединений (некоторые примеры) | |
| Введение | 272 |
| <i>Глава I. Периодическая система элементов и реакционная способность веществ</i> | 273 |
| 1. Основные подгруппы | 273 |
| 2. Побочные подгруппы | 278 |
| 3. Периоды | 282 |
| <i>Глава II. Влияние температуры на химическое сродство</i> | 285 |
| Литература | 294 |
| <i>Приложение I. Стандартные изменения энергии Гиббса образования некоторых неорганических и органических веществ и их стандартные энтропии</i> | 296 |
| <i>Приложение II. Пересчетные значения для некоторых единиц измерения</i> | 317 |

Михаил Христофорович Карапетьянц

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Редактор М. М. Поплавская
Технический редактор З. В. Нуждина
Художественный редактор Т. М. Скворцова
Художник Ю. Д. Федичкин
Корректор С. К. Марченко

Сдано в набор 10/X 1974 г. Подп. к печати 5/VI 1975 г. Формат 84×108¹/₃₂.
Бум. тип. № 3. Объем 10 печ. л. Усл. п. л. 16,8. Уч.-изд. л. 16,77.
Изд. № Хим — 499.

Тираж 25000 экз. Цена 75 коп. Зак. 576.

План выпуска литературы для вузов и техникумов издательства
«Высшая школа» на 1975 г. Позиция № 100
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29-14,
Издательство «Высшая школа»

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

| ПЕРИОДЫ | РЯДЫ | Г Р У П П Ы | | | | |
|---------|------|--|---|--|--|---|
| | | I | II | III | IV | V |
| I | 1 | | | | | |
| II | 2 | 2s ¹ 6,94, Li ЛИТИЙ | 2s ² 9,01218 Be БЕРИЛИЙ | 2s ² 2p ¹ 10,81 B БОР | 2s ² 2p ² 12,011 C УГЛЕРОД | 2s ² 2p ³ 14,0067 N АЗОТ |
| III | 3 | 3s ¹ 22,98977 Na НАТРИЙ | 3s ² 24,305 Mg МАГНИЙ | 3s ² 3p ¹ 26,98154 Al АЛЮМИНИЙ | 3s ² 3p ² 28,086 Si КРЕМНИЙ | 3s ² 3p ³ 30,97376 P ФОСФОР |
| IV | 4 | 4s ¹ 39,098 K КАЛИЙ | 4s ² 40,08 Ca КАЛЬЦИЙ | 21 44,9559 Sc СКАНДИЙ | 3d ¹ 4s ² Ti ТИТАН | 23 47,90 V ВАНАДИЙ |
| | 5 | 29 63,546 Cu МЕДЬ | (3d ¹⁰)4s ¹ Zn ЦИНК | 3d ¹⁰ 4s ² 65,38 Ga ГАЛЛИЙ | 4s ² 4p ¹ 69,72 Ge ГЕРМАНИЙ | 31 72,59 As МЫШЬЯК |
| V | 6 | 5s ¹ 85,4678 Rb РУБИДИЙ | 5s ² 87,62 Sr СТРОНЦИЙ | 39 88,9059 Y ИТРИЙ | 4d ¹ 5s ² Zr ЦИРКОНИЙ | 41 91,22 Nb НИОБИЙ |
| | 7 | 47 107,868 Ag СЕРЕБРО | 4d ¹⁰ 5s ¹ Cd КАДМИЙ | 48 112,40 In ИНДИЙ | 4d ¹⁰ 5s ² 5s ² 5p ¹ 114,82 Sn ОЛОВО | 49 51 121,75 Sb СУРЬМА |
| VI | 8 | 6s ¹ 132,9054 Cs ЦЕЗИЙ | 6s ² 137,34 Ba БАРИЙ | 57 138,9055 La ЛАНТАН | 5d ¹ 6s ² Hf ГАФИЙ | 72 178,49 Ta ТАНТАЛ |
| | 9 | 79 196,9665 Au ЗОЛОТО | (5d ¹⁰)6s ¹ Hg РУТУТЬ | 80 200,59 Tl ТАЛЛИЙ | 5d ¹⁰ 6s ² 6s ² 6p ¹ 204,37 Pb СВИНЕЦ | 81 82 208,9804 Bi ВИСМУТ |
| VII | 10 | 7s ¹ [223] Fr ФРАНЦИЙ | 7s ² 226,0254 Ra РАДИЙ | 87 [227] Ac АКТИНИЙ | 88 [227] Th ТОРИЙ | 104 [261] Ku КУРЧАТОВИЙ |

* Л А Н Т А

| | | | | | | |
|------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 58 Ce ЦЕРИЙ 140,12 | 59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,9077 | 60 Nd НЕОДИМ 144,24 | 61 Pm ПРОМЕТИЙ [145] | 62 Sm САМАРИЙ 150,4 | 63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96 | 64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25 |
|------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|

** А К Т И Н

| | | | | | | |
|--------------------------------------|--|-----------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 90 Th ТОРИЙ 232,0381 | 91 Pa ПРОТАКТИНИЙ 231,0359 | 92 U УРАН 238,029 | 93 Np НЕПТУНИЙ 237,0482 | 94 Pu ПЛУТОНИЙ [244] | 95 Am АМЕРИЦИЙ [243] | 96 Cm КЮРИЙ [247] |
|--------------------------------------|--|-----------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|

ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В

| VI | | VII | | VIII | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|---|--|--|--|
| | | 1 $1s^1$ 1,0079 H ВОДОРОД | | | | | | 2 $1s^2$ 4,00260 He ГЕЛИЙ | |
| 8 $2s^2 2p^4$ 15,9994 O КИСЛОРОД | | 9 $2s^2 2p^5$ 18,99840 F ФТОР | | | | | | 10 $2s^2 2p^6$ 20,179 Ne НЕОН | |
| 16 $3s^2 3p^4$ 32,06 S СЕРА | | 17 $3s^2 3p^5$ 35,453 Cl ХЛОР | | | | | | 18 $3s^2 3p^6$ 39,948 Ar АРГОН | |
| 24 $3d^5 4s^1$ 51,996 Cr ХРОМ | | 25 $3d^5 4s^2$ 54,9380 Mn МАРГАНЕЦ | | 26 $3d^6 4s^2$ 55,847 Fe ЖЕЛЕЗО | | 27 $3d^7 4s^2$ 58,9332 Co КОБАЛЬТ | | 28 $3d^8 4s^2$ 58,70 Ni НИКЕЛЬ | |
| 34 $4s^2 4p^4$ 78,96 Se СЕЛЕН | | 35 $4s^2 4p^5$ 79,904 Br БРОМ | | | | | | 36 $4s^2 4p^6$ 83,80 Kr КРИПТОН | |
| 42 $4d^5 5s^1$ 95,94 Mo МОЛИБДЕН | | 43 $4d^5 5s^2$ 97,9062 Tc ТЕХНЕЦИЙ | | 44 $4d^7 5s^1$ 101,07 Ru РУТЕНИЙ | | 45 $4d^8 5s^1$ 102,9055 Rh РОДИЙ | | 46 $4d^{10}$ 106,4 Pd ПАЛЛАДИЙ | |
| 52 $5s^2 5p^4$ 127,60 Te ТЕЛЛУР | | 53 $5s^2 5p^5$ 126,9045 I ИОД | | | | | | 54 $5s^2 5p^6$ 131,30 Xe КСЕНОН | |
| 74 $5d^4 6s^2$ 183,85 W ВОЛЬФРАМ | | 75 $5d^5 6s^2$ 186,207 Re РЕНИЙ | | 76 $5d^6 6s^2$ 190,2 Os ОСМИЙ | | 77 $5d^7 6s^2$ 192,22 Ir ИРИДИЙ | | 78 $5d^9 6s^1$ 195,09 Pt ПЛАТИНА | |
| 84 $6s^2 6p^4$ [209] Po ПОЛОНИЙ | | 85 $6s^2 6p^5$ [210] At АСТАТ | | | | | | 86 $6p^2 6p^6$ [222] Rn РАДОН | |

Н О И Д Ы

| | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---|--|---|--|
| 65 $4f^9 6s^2$ Tb ТЕРБИЙ 158,9254 | | 66 $4f^{10} 6s^2$ Dy ДИСПРОЗИЙ 162,50 | | 67 $4f^{11} 6s^2$ Ho ГОЛЬМИЙ 164,9304 | | 68 $4f^{12} 6s^2$ Er ЭРБИЙ 167,26 | | 69 $4f^{13} 6s^2$ Tm ТУЛИЙ 168,9342 | | 70 $(4f^{14}) 6s^2$ Yb ИТТЕРБИЙ 173,04 | | 71 $5d^1 6s^2$ Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97 | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---|--|---|--|

О И Д Ы

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|---|--|---|--|--|--|---|--|
| 97 $(5f^8 6d^1 7s^2)$ Bk БЕРКЛИЙ [247] | | 98 $(5f^9 6d^1 7s^2)$ Cf КАЛИФОРНИЙ [251] | | 99 $(5f^{11} 7s^2)$ Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [254] | | 100 $(5f^{12} 7s^2)$ Fm ФЕРМИЙ [257] | | 101 $(5f^{13} 7s^2)$ Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258] | | 102 $(5f^{14} 7s^2)$ (No) (НОБЕЛИЙ) [255] | | 103 $(5f^{14} 6d^1 7s^2)$ Lr ЛОУРЕНСИЙ [256] | |
|---|--|--|--|--|--|---|--|---|--|--|--|---|--|

М.Х. Карапетьянц

ВВЕДЕНИЕ

В ТЕОРИЮ

ХИМИЧЕСКИХ

ПРОЦЕССОВ