

КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М. БУТЛЕРОВА

ХИМИЯ

Учебное пособие

Часть 2

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

КАЗАНЬ

2022

УДК 54
ББК 24.1
Х 46

Печатается по решению учебно-методической комиссии Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ (протокол № 14 от 23 июня 2022 года).

Авторы:

М.П. Кутырева, К.А. Игнатъева, А.А. Ханнанов, А.Р. Гатаулина, Ф.В. Девятов

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор А.Ф. Дресвянников (КНИТУ)

Доктор химических наук, профессор Г.К. Зиятдинова

Химия. Часть 2. Дисперсные системы / М.П. Кутырева К.А. Игнатъева, А.А. Ханнанов, А.Р. Гатаулина, Ф.В. Девятов. – Казань: Редакционно-издательский центр «Школа», 2022. – 152 с.

ISBN 978-5-00162-608-4

Учебное пособие составлено в трёх частях: Часть 1. «Общая химия», Часть 2. «Дисперсные системы», Часть 3. «Неорганическая химия»; в соответствии с современной структурой программ изучения дисциплин «Химия» для студентов, обучающихся по направлениям: 05.03.06 экология и природопользование бакалавриат, 05.03.04 гидрометеорология. Авторы: М.П. Кутырева, К.А. Игнатъева, А.А. Ханнанов, А.Р. Гатаулина, Ф.В. Девятов. Часть 2 «Дисперсные системы», рассматривает основные понятия и законы химии растворов, организацию дисперсных систем, природу и механизмы процессов окисления и восстановления, закономерности образования координационных соединений. Отдельно представлены вопросы и задания, в том числе тесты, для самостоятельной работы студентов.

УДК 54
ББК 24.1

ISBN 978-5-00162-608-4

© Кутырева М.П., Игнатъева К.А., Ханнанов А.А.,
Гатаулина А.Р., Девятов Ф.В., 2022

© Химический институт им. А.М. Бутлерова , 2022

Оглавление	
1. РАСТВОРЫ	6
1.1. Понятие о дисперсных системах	6
1.2. Процесс образования растворов. Тепловые эффекты при растворении	7
1.3. Растворимость	12
1.4. Способы выражения состава растворов	14
1.5. Свойства растворов неэлектролитов	17
1.5.1. Давление пара над растворами	17
1.5.2. Температура кипения и замерзания растворов	19
1.5.3. Осмотическое давление	19
1.6. Растворы электролитов. Основы теории электролитической диссоциации	20
1.6.1. Степень диссоциации и сила электролитов	23
1.7. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации	27
1.8. Основания, кислоты, соли в свете теории электролитической диссоциации	28
1.8.1. Характеристика кислот и оснований в свете теории электролитической диссоциации	28
1.9. Ионное произведение воды	35
1.10. Буферные растворы	38
1.10.1. Состав буферных растворов	40
1.10.2. Механизм буферного действия	41
1.10.3. Расчет pH буферных систем	43
1.10.4. Влияние разбавления и концентрирования на pH буферных растворов	45
1.10.5. Буферная емкость	46
1.11. Гетерогенные дисперсные системы. Константа (произведение) растворимости	48
1.12. Реакции обмена в растворах электролитов	49
1.12.1. Гидролиз солей	52
1.13. Вопросы и задания к теме растворы	55
2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ	62

2.1. Окислительно-восстановительные реакции в дисперсных системах	62
2.1.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций	62
2.1.2. Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов	64
2.1.3. Классификация окислительно-восстановительных реакций	65
2.1.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	67
2.1.5. Типичные реакции окисления-восстановления	70
2.2. Гальванический элемент	76
2.2.1. Понятие об электродном потенциале	76
2.2.2. Гальванический элемент (ГЭ) Даниэля-Якоби	78
2.2.3. Электродвижущая сила гальванического элемента	80
2.2.4. Потенциалы газовых электродов	81
2.2.5. Водородная шкала потенциалов	83
2.2.6. Потенциалы металлических электродов	85
2.2.7. Поляризация в электрохимических процессах	86
2.3. Электролиз	87
2.3.1. Общее понятие об электролизе	87
2.3.2. Электролиз расплавов электролитов	89
2.3.3. Электролиз растворов электролитов	89
2.3.4. Электролиз с растворимым анодом	95
2.3.5. Законы электролиза	97
2.3.6. Применение электролиза	99
2.4. Задания к теме ОВР	99
3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	102
3.1. Основные понятия координационной химии	102
3.1.1. Понятие о координационных соединениях	102
3.1.2. Терминология химии координационных соединений	104
3.2. Номенклатура координационных соединений	108
3.2.1. Составление формул	108

3.2.2. Название комплексов различного строения и название лигандов	108
3.3. Классификация координационных соединений (по типу координируемых лигандов)	112
3.4. Изомерия координационных соединений	113
3.4.1. Геометрическая изомерия	114
3.4.2. Оптическая (зеркальная) изомерия	115
3.4.3. Ионная (ионизационная) изомерия	116
3.4.4. Гидратная (сольватная) изомерия	117
3.4.5. Координационная и полимеризационная изомерия	118
3.4.6. Связевая (структурная) изомерия	118
3.4.7. Конформационная изомерия	119
3.5. Химическая связь в координационных соединениях	120
3.5.1. Теория валентных связей и гибридизация атомных орбиталей	120
3.5.1.1. Возможности и ограничения теории валентных связей	127
3.5.2. Теория кристаллического поля	127
3.5.2.1. Основные положения теории кристаллического поля	127
3.5.2.2. Низко - и высокоспиновые комплексы	131
3.5.2.3. Возможности и ограничения теории кристаллического поля	134
3.6. Окраска комплексных соединений	134
3.7. Координационные соединения в растворах	137
3.7.1. Равновесия в растворах координационных соединений	138
3.7.2. Константы устойчивости	139
3.8. Примеры решения типовых задач	140
3.9. Задания комплексные соединения	144
3.9.1. Вопросы для самоконтроля	144
3.9.2. Упражнения и задачи для самостоятельной работы	145
ЛИТЕРАТУРА	151
Ответы к задачам	151

1. РАСТВОРЫ

1.1. Понятие о дисперсных^{*)} системах

Растворы представляют собой *дисперсные системы*, в которых частицы одного или нескольких веществ равномерно распределены в другом. Дисперсные системы по характеру агрегатного состояния могут быть *газообразными* (г), *жидкими* (ж) и *твердыми* (т), а по степени дисперсности – *взвесями, коллоидными и истинными растворами*. Деление основано на размере диспергируемых частиц (Таблица 1). Частицы взвесей обычно имеют размер порядка 1 мкм и более. Характерным признаком взвесей служит их нестабильность во времени. Они расслаиваются, причем диспергированная фаза выпадает в виде осадка или всплывает (в зависимости от соотношения плотностей). Примерами взвесей служат туман (ж + г), дым (т + г), суспензии (т + ж), эмульсии (ж₁ + ж₂), пены (г + ж).

Растворы являются самой распространённой в природе группой дисперсных систем. Поэтому все дальнейшие процессы, характеристики и закономерности будут рассмотрены именно для жидких растворов.

В *истинном растворе* (далее просто в растворе) распределенное в среде вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня. Для истинных растворов, в противоположность взвесям, характерна неограниченная устойчивость во времени. Они могут находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях. Например, воздух, жидкие водно-солевые растворы, сплавы меди с золотом и многие другие. Наиболее распространены жидкие и твердые растворы, находящие широкое применение в самых различных областях науки и техники.

Промежуточное положение по степени дисперсности и свойствам занимают *коллоидные растворы*. В коллоидных растворах частицы диспергированного вещества представляют собой относительно простые

*) Дисперсность – характеристика размера частиц в дисперсных системах. Мера дисперсности – отношение общей поверхности всех частиц к их суммарному объему или массе.

агрегаты с размерами, промежуточными между размерами частиц в истинных растворах и взвесьях. Некоторые характеристики дисперсных систем даны в таблице 1.

Растворы состоят из двух и более компонентов, которые условно делят на *растворенное вещество* (или вещества) и *растворитель*.

Растворителем считают тот компонент, агрегатное состояние которого не меняется при образовании раствора.

Если раствор образуется при смешивании компонентов, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, растворителем принято называть компонент, содержание которого в растворе больше (исключение - вода).

Таблица 1.

Некоторые характеристики дисперсных систем

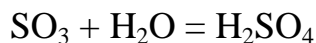
Истинный раствор	Коллоидный раствор	Взвесь
Молекулярно-дисперсная система	Коллоидно-дисперсная система	Грубодисперсная система
Размер частиц		
Менее $1 \cdot 10^{-9}$ м	$1 \cdot 10^{-9}$ м – $1 \cdot 10^{-7}$ м	более $1 \cdot 10^{-7}$ м
Частицы нельзя обнаружить оптическими методами	Частицы можно обнаружить с помощью микроскопа	Частицы можно обнаружить визуально или с помощью микроскопа
Частицы проходят через бумажный фильтр		Частицы задерживаются бумажным фильтром

1.2. Процесс образования растворов. Тепловые эффекты при растворении

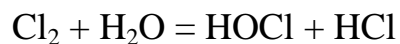
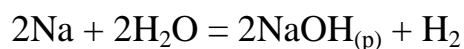
Растворение – сложный физико-химический процесс. В зависимости от природы растворителя и растворенного вещества преобладает либо одна, либо другая его составляющая. Чаще физический процесс предшествует

химическому. Д.И. Менделеев, обосновывая теорию растворов, впервые выдвинул идею о существовании в них определенных химических соединений.

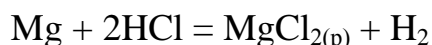
Так в ходе «*химического растворения*» образование раствора является результатом реакции между растворенным веществом и растворителем:



Кроме того, часто в ходе «химического растворения» растворимые вещества в ходе реакции переходят в другие соединения, поэтому в итоге образуется *раствор продуктов реакции*:



Иногда сам растворитель (в данном случае – вода) непосредственно не участвует в реакции:

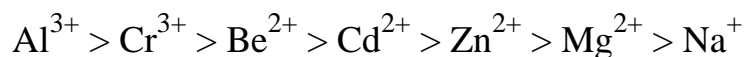


Однако, на практике растворы H_2SO_4 , NaOH , MgCl_2 и т.д. готовят либо разбавлением более концентрированных растворов указанных веществ (растворы H_2SO_4), либо непосредственным растворением $\text{NaOH}_{(т)}$, $\text{MgCl}_{2(т)}$ в растворителе.

Подобные процессы приводят к образованию растворов молекулярного или ионного типа. Если растворение не сопровождается такой выраженной реакцией, как при «химическом» растворении, то процесс ограничивается взаимодействием молекул растворимого вещества с молекулами растворителя. Такой процесс называют *сольватацией*, а продукты взаимодействия называют сольватами (от лат. *solvere* - растворять). Если в качестве растворителя используют воду, то процесс называют *гидратацией*, а продукты взаимодействия - *гидратами*.

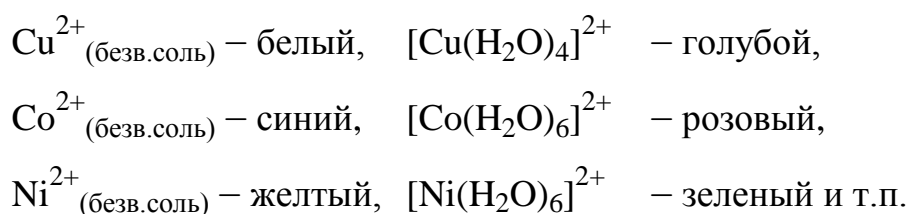
Образование сольватов возможно различными путями в зависимости от природы растворителя и растворимого вещества. Так, если растворенное вещество имеет ионную структуру, то молекулы растворителя

удерживаются у образовавшегося иона за счет электростатических сил взаимодействия. В обычных условиях способность иона гидратироваться зависит от его природы, заряда, размера, строения электронной оболочки и концентрации раствора. Способность ионов к гидратации падает в ряду:



Гидратация изменяет как свойства растворителя, так и свойства иона. Например, гидратация снижает *электрохимическую подвижность* (направленное перемещение под действием электрического тока) ионов. Так, электропроводность расплава LiCl выше электропроводности CsCl. В водных же растворах из-за большей гидратирующей способности Li^{+} по сравнению с Cs^{+} электропроводность указанных солей имеет противоположный характер.

Под влиянием гидратации безводной соли деформируются электронные оболочки ионов, что в большинстве случаев приводит к изменению их окраски:



Гидратированные ионы обладают большей термодинамической устойчивостью, чем ионы, лишенные гидратной оболочки. Часто образующиеся гидраты могут быть настолько прочны, что их можно выделить из раствора в кристаллическом состоянии. Такие кристаллы, содержащие в связанном виде молекулы воды, называют *кристаллогидратами* (в общем случае – кристаллосольватами), а входящую в их состав воду – *кристаллизационной*. Например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Кристаллогидраты сохраняют окраску, характерную для соответствующих растворов. Это

служит доказательством существования в растворе аналогичных гидратных комплексов.

При растворении соединений с ионной кристаллической решеткой, например, NaCl в воде процесс гидратации начинается с ориентации диполей воды относительно ионов кристаллической решетки (ион-дипольное взаимодействие). Когда энергия связи между гидратируемым ионом и молекулами воды становится больше, чем энергия связи между ионами в решетке кристалла, гидратированный ион переходит из кристалла в раствор и происходит постепенное разрушение всего кристалла.

С термодинамической точки зрения вещество может растворяться в растворителе (ж) *самопроизвольно* при постоянном давлении и объеме, равномерно распределяясь в нем, если в результате этого процесса свободная энергия системы уменьшается:

$$\Delta G = (\Delta H - T \cdot \Delta S) < 0$$

Если вещество переходит из упорядоченного (ж) или (т) состояния в раствор, в котором термодинамическая вероятность состояния его частиц значительно больше, то энтропия системы увеличивается: $\Delta S > 0$. Это способствует растворению вещества. Вклад энтропийного фактора будет особенно ощутим при повышенных температурах, поэтому *растворимость твердых и жидких веществ при нагревании, как правило, увеличивается* (рис. 1).

При переходе вещества из (г) состояния в раствор энтропия системы падает: $\Delta S < 0$. Влияние энтропийного фактора на изменение ΔG является минимальным при низких температурах, поэтому *растворимость газов увеличивается при охлаждении*.

В процессе растворения энтальпия системы может также увеличиваться или уменьшаться. При растворении вещества происходит разрушение его структуры, разрыв связей между ионами, атомами или молекулами, что требует затраты энергии ($\Delta H_{\text{структ}} > 0$). Причем, чем

больше энергия связи между частицами в веществе, тем выше $\Delta H_{\text{структ}}$. Одновременно происходит взаимодействие частиц растворяемого вещества с растворителем, сопровождающееся выделением энергии ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$). Общий энергетический эффект зависит от соотношения выделяемой и поглощаемой энергии:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{крист}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

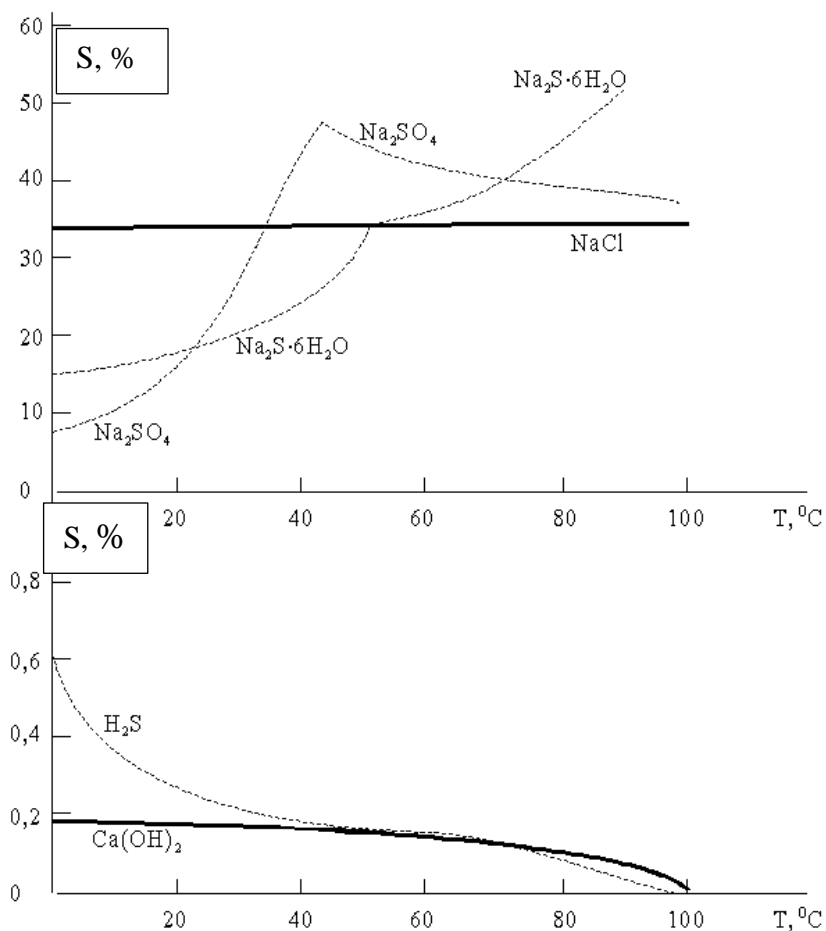


Рис. 1. Зависимость растворимости (S -solubility, %) некоторых веществ от температуры

Если энергия, затраченная на разрыв связей в исходном веществе больше, чем выделившаяся при образовании сольватов, то растворение вещества сопровождается поглощением энергии и снижением температуры раствора.

В этом случае $|\Delta H_{\text{структ.}}| > |\Delta H_{\text{сольв.}}|$ и $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$, и процесс растворения является эндотермическим. Так, например, при растворении ионных кристаллов и других веществ, в которых под действием растворителя происходит разрыв химических связей, величина $\Delta H_{\text{структ.}}$ настолько велика, что не всегда компенсируется энергией взаимодействия растворителя с полученными ионами.

Если, наоборот, энергия, затраченная на разрушение структуры, незначительна по сравнению с энергией, выделяющейся при сольватации, т.е. $|\Delta H_{\text{структ.}}| < |\Delta H_{\text{сольв.}}|$, то процесс растворения сопровождается выделением теплоты и повышением температуры раствора, т.е. является экзотермическим: $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$. Например, при растворении газов $\Delta H_{\text{структ.}} = 0$, т.к. структуры газа не существует. Для молекулярных кристаллов и жидкостей ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия между молекулами и даже Н-связи недостаточно прочны, и обычно $|\Delta H_{\text{структ.}}| < |\Delta H_{\text{сольв.}}|$. Поэтому растворение газов и таких веществ, как, например, сахар, глицерин, спирт и т.п. является экзотермическим процессом.

Если при растворении молекулярных веществ не происходит заметной сольватации их молекул ($\Delta H_{\text{сольв.}} \rightarrow 0$), а сами молекулы неполярны ($\Delta H_{\text{структ.}} \rightarrow 0$), то растворение практически не сопровождается тепловым эффектом. Это наблюдается, например, при растворении йода в четыреххлористом углероде (CCl_4). В этом случае движущей силой процесса является увеличение энтропии. Тепловой эффект растворения бывает близким к нулю и при больших значениях $\Delta H_{\text{структ.}}$ и $\Delta H_{\text{сольв.}}$, если $|\Delta H_{\text{структ.}}| \approx |\Delta H_{\text{сольв.}}|$.

1.3. Растворимость

Растворимостью (S - solubility) называют способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

Растворимость вещества зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, их агрегатного состояния, наличия в растворе посторонних примесей, температуры, а в случае газообразного растворяемого вещества – и от давления. Однако до сих пор не создана теория, позволяющая по строению вещества вычислить его растворимость в данном растворителе.

Согласно эмпирическому правилу *“подобное растворяется в подобном”*, ионные соединения и молекулярные с полярным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях (вода, ацетон, спирт), неполярные вещества – в неполярных растворителях (бензол, четыреххлористый углерод).

Например: простое вещество йод (I_2) мало растворим в полярной воде, но хорошо растворяется в бензоле.

Мерой растворимости вещества при данных условиях является содержание его в насыщенном растворе.

Раствор называют *насыщенным*, если он находится в равновесии с растворяемым веществом ($\Delta G = 0$), т.е. *насыщенный раствор содержит предельное (при данных условиях) количество растворенного вещества.*

Раствор, содержащий вещества больше, чем это определяется его растворимостью, - *пересыщенный*; раствор, содержащий вещества меньше, чем это определяется его растворимостью - *ненасыщенный*.

На практике растворимость (**S**) веществ чаще выражают величиной, называемой *коэффициентом растворимости (k_s)*, который показывает массу безводного вещества, способную раствориться в 100 г растворителя при данной температуре.

Так, при 25° С коэффициент растворимости k_s (NaCl) равен 36, что соответствует $\omega_{(p-ра)} = 26,47\%$. Однако, ее могут выражать теми же способами, что и состав растворов. Для большинства известных неорганических соединений значения (**S**) или (k_s) представлены в справочниках.

По растворимости вещества делят на *хорошо растворимые* (условно при $k_s > 1$ г в 100 г растворителя), *малорастворимые* (при $10^{-3} < k_s < 1$ г в 100 г растворителя) и *практически нерастворимые* (при $k_s < 10^{-3}$ г в 100 г растворителя). В *таблицах растворимости* указанные группы веществ отмечают, соответственно, буквами: (р), (м) и (н). Необходимо отметить, что *абсолютно нерастворимых веществ не существует*.

При повышении температуры растворимость газов обычно уменьшается. Растворимость твердых веществ меняется по-разному, что определяется знаком теплового эффекта процесса растворения (см. рис. 1). Например, для NaCl при повышении температуры от 0 до 100 °С она меняется незначительно, а для KNO₃ возрастает более, чем в 20 раз. Редкое исключение – Li₂SO₄ и Li₂CO₃, растворимость которых убывает в интервале температур 0 - 100 °С, а растворимость CaSO₄ при повышении температуры вначале возрастает, а затем начинает убывать. *Наиболее растворимыми являются соли, содержащие однозарядные ионы: Na⁺, K⁺, NH₄⁺, NO₃⁻*. Из галогенидов щелочных металлов наиболее растворимы соли с большими катионами и маленькими анионами (RbF, CsF) и наоборот, менее растворимы соли с большими анионами и маленькими катионами (LiI, LiBr).

1.4. Способы выражения состава растворов

Существует несколько способов количественного выражения состава растворов.

Концентрация вещества в растворе – физическая величина (размерная или безразмерная), количественно определяющая состав раствора.

На практике состав растворов выражают с помощью следующих величин: **безразмерных** – массовая и мольная доли и **размерных** – молярная концентрация вещества, молярная концентрация вещества эквивалентов, моляльность и титр. Основные способы выражения состава растворов приведены ниже по тексту.

Способы выражения состава растворов:

Массовая доля растворенного вещества В, $\omega(B)$ – отношение массы растворенного вещества В (m_B) к массе раствора (m_p). Безразмерная величина.

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p} = \frac{m_B}{m_B + m_{H_2O}} = \frac{m_B}{V \cdot \rho}$$

Например: $\omega(\text{NaOH}) = 0,2$ или $\omega\% = \omega(\text{NaOH}) \times 100\% = 20\%$ означает, что в 100 масс.ч. раствора содержится 20 масс. ч. NaOH.

Молярная (мольная) доля растворенного вещества В, X_B Отношение количества вещества (ν_B) к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель Безразмерная величина.

$$X_B = \frac{\nu_B}{\sum \nu_i}$$

где $\sum \nu_i = \nu_B + \nu_2 + \dots + \nu_i$

Например: $X_{\text{HCl}} = 0,02$ или $X_{\text{HCl}} = 2\%$ означает, что содержание хлороводорода равно двум мольным процентам.

Моляльность вещества В в растворе, $C_m(B)$ это отношение количества растворенного вещества В (ν_B) к массе растворителя (m_s) в (кг). Выражается в моль/кг.

$$C_m(B) = \frac{\nu_B}{m_s} = \frac{m_B}{M_B \cdot m_s}$$

где M_B – это молярная масса растворённого вещества (г/моль);

ν_B – количество растворённого вещества (моль);

m_B – масса растворённого вещества (г);

m_S – масса растворителя.

Например: $C_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/кг означает, что в растворе на 1 кг H_2O приходится 0,1 моль H_2SO_4 . Раствор называют децимоляльным.

Молярная концентрация вещества В, $C(\text{В})$ Отношение количества растворенного вещества В (ν_B) к объему раствора (V_p), в литрах, выражается в моль/л и обозначается М.

$$C_B = \frac{\nu_B}{V_p} = \frac{\nu_B}{M_B \cdot V_p}$$

Например: $C(\text{KCl}) = 2$ моль/л или $C(\text{KCl}) = 2$ М означает, что в 1 л раствора содержится 2 моль KCl .

Молярная концентрация эквивалентов или эквивалентная концентрация вещества В, $C_{\text{эк}}(\text{В})$ – это отношение количества эквивалентов растворенного вещества В ($\nu_{\text{эк}}$) к объему раствора (V_p) в литрах. Измеряется в моль/л и обозначается (н), где Z – фактор эквивалентности.

$$C_{\text{эк}}(\text{В}) = \frac{\nu_{\text{эк}}(\text{В})}{V_p} = \frac{\nu_B}{M_{\text{эк}}(\text{В}) \cdot V_p} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_p \cdot Z_B} = C_B/Z_B$$

фактор эквивалентности для различных классов находится по формулам:

$$Z_{\text{оксида}} = \frac{1}{\text{число атомов элемента} \cdot \text{валентность элемента}}$$

$$Z_{\text{кислоты}} = \frac{1}{\text{основность кислоты}}$$

$$Z_{\text{основания}} = \frac{1}{\text{кислотность основания}}$$

$$Z_{\text{соли}} = \frac{1}{\text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}}$$

Например: $C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,01$ моль/л или $C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,01$ н означает, что в 1 л раствора содержится 0,01 моль эквивалентов Na_2CO_3 – санинормальный раствор. Что равно содержанию карбоната натрия 0,005 моль/л.

Произведение молярной концентрации эквивалентов вещества В ($C_{\text{эк}}(\text{B})$) на объем раствора ($V_{\text{р}}$) равно количеству эквивалентов этого вещества ($\nu_{\text{эк}}(\text{B})$). Поэтому закон эквивалентов: $\nu_{\text{эк}}(\text{A}) + \nu_{\text{эк}}(\text{B})$ для растворов имеет вид:

$$C_{\text{эк}}(\text{A}) \cdot V_{\text{р}}(\text{A}) = C_{\text{эк}}(\text{B}) \cdot V_{\text{р}}(\text{B})$$

Это уравнение очень часто используют в расчетах, особенно в аналитической химии.

Типр раствора вещества В, **T(B)**. Концентрация стандартного раствора, равная массе вещества В ($m_{\text{В}}$), содержащегося в 1 мл раствора г/мл

$$T = \frac{m_{\text{В}}}{V_{\text{р}}} = \frac{C_{\text{В}} \cdot M_{\text{В}}}{1000} = \frac{C_{\text{эк}}(\text{B}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{B})}{1000} = \frac{C_{\text{эк}}(\text{B}) \cdot M(\text{B})}{Z_{\text{В}} 1000}$$

Например, $T(\text{NaCl}) = 0,0250$ г/мл означает, что в 1 мл раствора содержится 0,0250 г NaCl.

1.5. Свойства растворов неэлектролитов

По способности вещества распадаться или не распадаться в расплаве или растворе на ионы различают, соответственно, **электролиты и неэлектролиты**.

Неэлектролиты – это сложные вещества, которые не распадаются на ионы и вследствие чего их растворы и расплавы не проводят электрический ток. К неэлектролитам относят большую часть органических соединений, например, бензол, глюкозу, крахмал (важнейшие исключения: органические кислоты и органические основания).

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов, относящихся к нелетучим веществам, описываются рядом законов и закономерностей.

1.5.1. Давление пара над растворами

Опытным путем Раулем (1830 – 1901 г.) было найдено, что для разбавленных растворов относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\nu}{\nu + \nu_0}$$

Здесь ν число моль растворенного вещества и ν_0 число моль растворителя, а p и p_0 – давления пара растворителя над раствором и чистым растворителем, соответственно. Написанное соотношение обычно называют законом Рауля.

Таким образом, относительное понижение давления насыщенного пара зависит только от отношения числа молекул растворенного вещества к общему числу молекул в растворе.

Для объяснения закона Рауля с молекулярно-кинетической точки зрения вспомним, что при данной температуре в паровую фазу при испарении переходит определенная доля от общего числа молекул жидкости, подходящих из более глубоких слоев за 1 секунду к каждому квадратному метру поверхности, отделяющей жидкость от пара. Общее число молекул, попадающих на m^2 поверхности за единицу времени, пропорционально числу их в единице объема. При растворении число молекул растворителя в единице объема понижается, поскольку молекулы растворенного вещества в результате оказываемого ими осмотического давления увеличивают объем, занимаемый молекулами растворителя V_0 до объема раствора V .

Первый закон Рауля: относительное понижение парциального давления пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = X_2$$

где p_1^0 – давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре;

p_1 - давление насыщенного пара растворителя над раствором;

X_1 и X_2 - молярная доля растворителя и растворенного вещества, соответственно. Учитывая, что $X_1 + X_2 = 1$ и, проведя преобразования, можно получить:

$$p_1 = p_1^0 \cdot X_1$$

Это уравнение представляет собой другое выражение закона Рауля: ***парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором прямо пропорционально его мольной доле.***

1.5.2. Температура кипения и замерзания растворов

Из первого закона Рауля вытекает, что растворы нелетучих веществ должны кипеть при более высокой и замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Второй закон Рауля: повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot C_m$$

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

где E и K – коэффициенты пропорциональности, соответственно, *эбуллиоскопическая* и *криоскопическая* константы, зависящие только от природы растворителя (для воды $K = 1,86$, $E = 0,516$); C_m – моляльность раствора неэлектролита.

1.5.3. Осмотическое давление

Если раствор и растворитель разделены полупроницаемой (т.е. проницаемой только для растворителя) мембраной, то растворитель проникает в раствор, преодолевая избыточное давление, до достижения его равновесного давления - *осмотического давления*.

Осмотическое давление не зависит от природы растворителя и растворенного вещества. Оно пропорционально молярной концентрации раствора (C) и абсолютной температуре (T):

$$P_{\text{осм.}} = C \cdot R \cdot T \text{ (кПа)}$$

где $R = 8,3144 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ - универсальная газовая постоянная.

Подставляя в выражение $C = \nu/V$, где ν – количество растворенного вещества, моль; V – объем раствора, л; получим уравнение, аналогичное уравнению газового состояния:

$$P_{\text{осм.}} \cdot V = \nu \cdot R \cdot T.$$

Закон Вант-Гоффа: *осмотическое давление численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре находилось в состоянии идеального газа и занимало объем, равный объему раствора.*

1.6. Растворы электролитов. Основы теории электролитической диссоциации

Взаимодействие растворенного вещества с растворителем может вызвать распад вещества на ионы.

Распад растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя называют электролитической диссоциацией или ионизацией вещества в растворах.

Теория электролитической диссоциации была создана в 1884-1887 гг. шведским химиком С. Аррениусом и развита в трудах И.А. Каблукова, В.А. Кистяковского на основе химической (гидратной) теории растворения Д.И.

Менделеева. Эта классическая теория позволила объяснить, как **электропроводность** растворов, так и протекание химических реакций в них.

Основные положения теории электролитической диссоциации:

1. *при растворении солей, кислот и оснований в воде происходит ионизация этих веществ с образованием заряженных частиц - ионов: положительных (катионов) и отрицательных (анионов);*
2. *электрическая проводимость растворов солей, кислот и оснований в воде прямо пропорциональна общей концентрации ионов в растворе.*

Возможность и степень распада растворенного вещества на ионы определяется природой растворенного вещества и растворителя. Электролитической ионизации в полярных растворителях подвержены ионные и молекулярные соединения с полярным типом связи. Вода относится к наиболее сильным ионизирующим растворителям (мерой этого воздействия является относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, значение которой для воды равно $\epsilon = 81$). Однако, электролитическую ионизацию в растворе вызывают не только вода, но и неводные полярные растворители, такие как жидкие аммиак, диоксид серы и др.

Электролитическая ионизация обусловлена взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворенного вещества. Упрощенно, без учета Н-связей (водородных связей) в воде, этапы электролитической диссоциации представлены на рис.2.

Подготовительным этапом электролитической диссоциации является сольватация вещества (этап I). Далее полярные молекулы (например, HCl) поляризуются в силовом поле окружающих их диполей растворителя, и вследствие сильного смещения связывающих электронов связь становится ионной. Происходит ионизация молекулы (этап II), а затем гетеролитическая диссоциация связи с образованием гидратированных ионов (III):

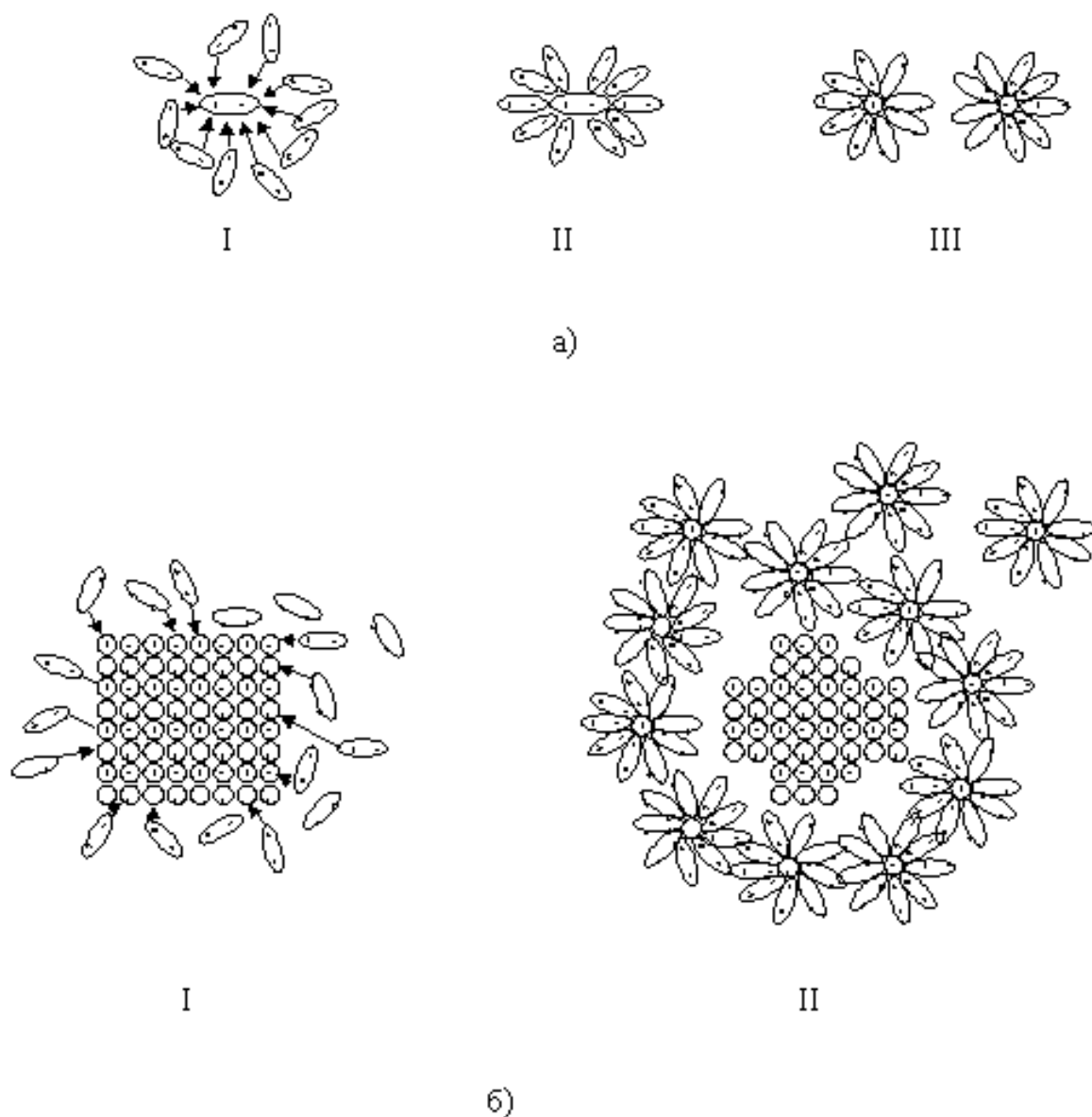
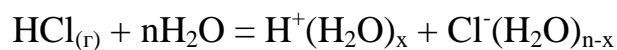
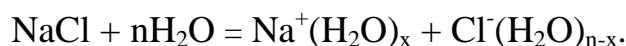


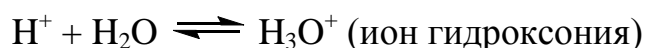
Рис. 2. Этапы электролитической ионизации полярных молекул (а) и ионных кристаллов (б): I – сольватация; II – ионизация; III – диссоциация

Сольватация вещества наблюдается и при растворении преимущественно ионных кристаллов (например, NaCl) в воде. Взаимодействие с полярными молекулами растворителя способствует ослаблению связей в кристалле и обеспечивает возможность перехода ионов Na и Cl в раствор с образованием гидратированных ионов:



Количество молекул в сольватной оболочке меняется в зависимости от природы иона, температуры и концентрации раствора. Поэтому формулой невозможно точно записать состав сольвата, т.к. он может быть, например, $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{23}$ и др. Исключение составляют ионы металлов, являющиеся комплексообразователями с определенным координационным числом, когда молекулы воды составляют его внутреннюю гидратную сферу. Поэтому в ионных уравнениях их записывают: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и т.п.

В водных растворах практически отсутствует в свободном состоянии ион H^+ , т.к. его сильные акцепторные свойства обуславливают протекание химической реакции с участием воды:



Однако, такая запись слишком громоздка и поэтому в ионных уравнениях принято записывать символы свободных ионов водорода:



Электролиты – это вещества способные к электролитической диссоциации, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам принадлежит большинство солей, кислот и оснований.

1.6.1. Степень диссоциации и сила электролитов

Силу электролитов количественно характеризуют степенью диссоциации. *Степень диссоциации (α) – это отношение числа распавшихся на ионы молекул ($N_{\text{дис.}}$) к общему числу молекул растворенного вещества ($N_{\text{общ.}}$):*

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис.}}}{N_{\text{общ.}}} \cdot 100\%$$

Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах. Поскольку общее число молекул вещества в растворе пропорционально количеству его вещества и его молярной концентрации, то можно записать:

$$\alpha = \frac{\nu_{\text{дисс.}}}{\nu_{\text{общ.}}} = \frac{C_{\text{дисс.}}}{C_{\text{общ.}}}$$

где $\nu_{\text{дисс.}}$ и $C_{\text{дисс.}}$ – соответственно, количество и молярная концентрация растворенного вещества, подвергшегося электролитической диссоциации; $\nu_{\text{общ.}}$ и $C_{\text{общ.}}$ – количество и молярная концентрация вещества в растворе в момент его приготовления.

Электролиты, у которых $\alpha = 1$, относят к сильным, у слабых электролитов $\alpha < 1$.

Степень диссоциации обычно определяют по данным измерения электропроводности растворов, которая прямо пропорциональна концентрации свободно движущихся ионов. При этом получают не **истинные α** , а **кажущиеся** значения. Они всегда меньше истинных значений α , т.к. ионы при движении к электродам сталкиваются и частично уменьшают свою подвижность, особенно при высокой их концентрации в растворе, когда возникает электростатическое притяжение между ионами, которое называется ионной ассоциацией, а результатом её является образование ионных ассоциатов. Например, истинное значение степени электролитической диссоциации HCl в разбавленном растворе равно 1, в 1 М растворе $\alpha = 0,78$ (78%) при 18°C, однако, в этом растворе не содержится 22% недиссоциированных молекул HCl, практически все молекулы диссоциированы.

К сильным электролитам условно относят вещества, **кажущаяся степень диссоциации** которых в растворе превышает 30% ($\alpha > 0,3$). При $\alpha < 3\%$ ($\alpha < 0,03$) электролиты считают слабыми, в других случаях о них говорят как об электролитах средней силы. Указанные границы отвечают концентрации 0,1 моль/л.

В общем случае, **электролиты, которые в разбавленном водном растворе диссоциируют практически полностью, называют сильными электролитами.**

К сильным электролитам в водных растворах принадлежат почти все соли, многие неорганические кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, галогеноводородные, кроме HF и др.), гидроксиды s-металлов (исключение – $LiOH$, $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$). Кажущиеся значения α этих электролитов находятся в пределах от 70 до 100%. **Диссоциация сильных электролитов – это практически необратимый процесс:**



Электролиты, которые в разбавленном водном растворе диссоциируют частично, называют слабыми. Диссоциация слабых электролитов – обратимый процесс, например:

процесс диссоциации	α (при 25° C)
$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	$7 \cdot 10^{-5}$ (или 0,007))
$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	0,013 (или 1,3%)

Степень электролитической диссоциации зависит от:

- природы электролита и растворителя;
- концентрации раствора;
- температуры

и возрастает при увеличении разбавления раствора как следует из таблицы 2:

Таблица 2.

Зависимость степени диссоциации уксусной кислоты от концентрации раствора.

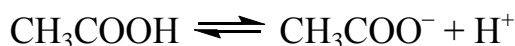
$C(CH_3COOH)$, моль/л	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
α , % (при 25° C)	0,05	1,4	1,9	4,2	6,0	12,4
	слабый электролит			электролит средней силы		

Степень диссоциации возрастает при увеличении температуры раствора. Увеличение кинетической энергии растворенных частиц способствует распаду молекул на ионы, что приводит к возрастанию степени диссоциации при нагревании растворов.

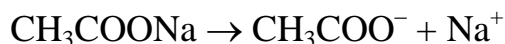
Если в растворе слабой кислоты или слабого основания увеличить концентрацию одноименного иона введением соответствующей соли, то наблюдается резкое изменение степени диссоциации слабого электролита.

Рассмотрим, например, как изменится α уксусной кислоты (CH_3COOH) при введении в раствор ацетата натрия (введение одноименных ионов CH_3COO^-).

Согласно принципу Ле Шателье равновесие процесса диссоциации уксусной кислоты:



сместится влево в результате увеличения концентрации ацетат-ионов CH_3COO^- , образующихся при диссоциации ацетата натрия:



Такое смещение равновесия в сторону *молизации* CH_3COOH означает уменьшение степени ее диссоциации и приводит к уменьшению концентрации ионов водорода, данные таблицы 3.

Таблица 3.

Зависимость концентрации ионов водорода от состава раствора

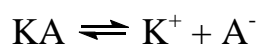
$\text{C}(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/л	0,01	0,01
$\text{C}(\text{CH}_3\text{COONa})$, моль/л	-	0,01
$[\text{H}^+]$, моль/л	$4,32 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, в результате введения в 1 л 0,01 М раствора CH_3COOH 0,01 моль CH_3COONa концентрация ионов водорода уменьшилась в 23 раза.

$$\frac{4,32 \cdot 10^{-4}}{1,86 \cdot 10^{-5}} = 23$$

1.7. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации

Диссоциация слабых электролитов – обратимый процесс. Для диссоциации слабого бинарного электролита состава КА:



на основании закона действия масс при $x = y$, справедливо соотношение:

$$K_d = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{КА}]}$$

Константу равновесия в данном случае называют *константой диссоциации (константой ионизации)* K_d . Как и любая константа равновесия, *константа диссоциации* зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора.

Константа диссоциации – важная характеристика слабых электролитов. Чем меньше величина K_d , тем слабее диссоциирует электролит в данном растворителе.

K_d связана с α простой зависимостью. Если общую молярную концентрацию электролита в растворе обозначить $C_{\text{КА}}$, то для бинарных электролитов концентрации ионов K^+ и A^- будут равны ($\alpha \cdot C_{\text{КА}}$). Очевидно, что

$$[\text{K}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot C_{\text{КА}},$$

$$[\text{КА}] = C_{\text{КА}} - \alpha \cdot C_{\text{КА}} = C_{\text{КА}} \cdot (1 - \alpha), \text{ тогда}$$

$$K_d = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1 - \alpha)}$$

Для слабых электролитов $\alpha \rightarrow 0$ и $(1 - \alpha) \rightarrow 1$. Следовательно,

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

Полученная зависимость является математическим выражением закона разбавления Оствальда (1888 г.): степень диссоциации слабого электролита увеличивается при разбавлении раствора обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации.

1.8. Основания, кислоты, соли в свете теории электролитической диссоциации

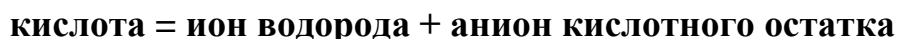
Следует сказать, что на сегодняшний день существует несколько подходов к классификации химических соединений. Теория электролитической диссоциации (ТЭД) и теория жёстких и мягких кислот и оснований (Р.Пирсон 1963г.) – одни из самых распространённых. В дальнейшем мы будем опираться на ТЭД или теорию Аррениуса.

1.8.1. Характеристика кислот и оснований в свете теории электролитической диссоциации

С точки зрения теории электролитической диссоциации (теории Аррениуса) *кислоты – это вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием только одного типа катионов, катионов водорода и анионов кислотного остатка.*

Следует различать *кислородсодержащие* кислоты типа H_2SO_4 , HNO_3 и *бескислородные* кислоты типа HCl , H_2S .

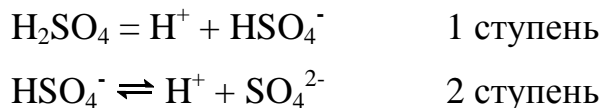
В общем виде уравнение электролитической диссоциации кислоты имеет вид:



К кислотам – сильным электролитам относят H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI и др. В водном растворе они полностью распадаются на ионы.

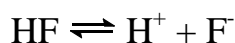


Двухосновная H_2SO_4 диссоциирует ступенчато, причём первый ион H^+ отрывается от молекулы легче, чем второй. Вторая ступень диссоциации является обратимым процессом и характеризуется значением константы диссоциации:



$$K_{\text{д}} = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 10^{-2}$$

К кислотам – слабым электролитам относят HF , H_2CO_3 , HCN , H_2S , CH_3COOH и др. В водном растворе они частично распадаются на ионы. Например:



в растворе одновременно существует три типа частиц: молекулы HF , ионы водорода H^+ и ионы F^- , окружённые гидратными оболочками. Равновесный процесс их получения характеризуется константой

$$K_{\text{д}} = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} = 6,6 \cdot 10^{-4}$$

Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Каждую ступень характеризуют своим значением константы диссоциации, например:



Первый ион водорода H^+ отрывается от молекулы легче, чем последующие от положительно заряженных анионов, поэтому

$$K_{\text{д}}^1 \gg K_{\text{д}}^2$$

В связи со ступенчатой диссоциацией многоосновные кислоты способны образовывать *кислые соли*, NaHSO_4 , NaHCO_3 , K_2HPO_4 и т.д.

Рассмотрим некоторые закономерности. В бескислородных кислотах (образуют элементы VIA - VIIA групп) полярность связи Э-Н возрастает при переходе от элементов VIA группы к элементам VIIA группы и уменьшается в пределах каждой группы сверху вниз. Однако, в этом же направлении, соответственно, увеличивается и уменьшается прочность связи. Поэтому сила кислот возрастает в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$, несмотря на то, что полярность связи в этом направлении уменьшается.

В случае кислородсодержащих кислот картина взаимного влияния атомов становится ещё более разноплановой. Сила кислородных кислот находится в несколько более сложной зависимости, чем от положения в периодической системе. Она зависит от различных факторов. Если сравнивать между собой кислоты аналогичного состава, содержащие кислород, то и в этом случае имеет значение правило, что сила кислот в одном и том же ряду периодической системы возрастает. А вот сила кислот одного и того же элемента, возрастает со степенью окисления этого элемента. При этом существенную роль играет влияние концевых атомов кислорода на прочность связи (О-Н). Рассмотрим влияние индуктивного и индукционного эффектов на силу кислоты на примере оксокислот хлора рисунок 3, *таблица 4*.

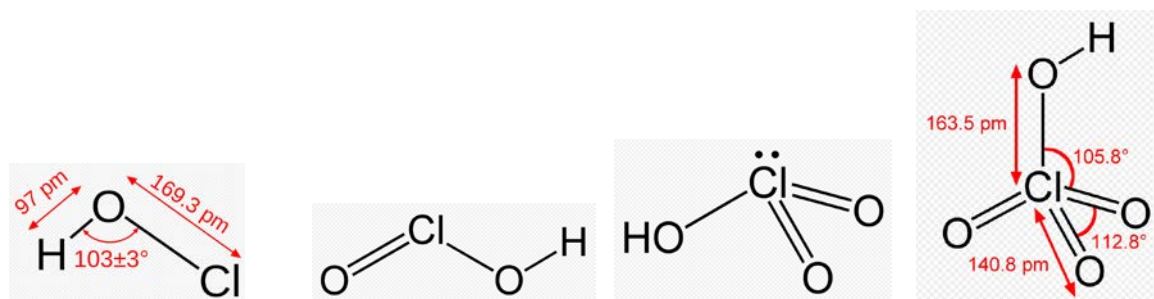
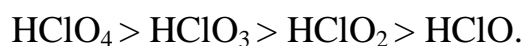


Рис. 3. Структурные формулы оксокислот хлора

Характеристики оксокислот хлора

формула	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
длина связи С-О	1.69	1.64	1.57	1.45
энергия связи С-О	209.0	244.5	243.7	363
pK _a 25°C	7,6	2,0	~ -1	~-10

Из сопоставления величин pK_a , приведенных в *таблице 4*, следует, что легкость отщепления протона в оксокислотах уменьшается в ряду



Правила, характеризующие силу оксокислот, сформулированы Л.Полингом. **Первое правило:** величина первой константы диссоциации оксокислот с общей формулой $(\text{HO})_n\text{XO}_m$ определяется числом m концевых, негидроксильных атомов кислорода. Чем выше значение m , тем сильнее данная кислота. Это правило качественно объясняют так называемым **индукционным эффектом**.

Индукционный эффект заключается в том, что более электроотрицательный концевой (негидроксильный) атом кислорода оттягивает на себя электронную плотность от атома хлора. Атом хлора с увеличенным положительным зарядом, в свою очередь, оттягивает электроны от атома кислорода гидроксильной группы. Таким образом, концевой атом кислорода понижает электронную плотность на связи Н-О, ослабляет ее и, тем самым, увеличивает легкость отщепления протона молекулами воды.

По мере перехода от HClO к HClO₄ число концевых атомов кислорода и индукционный эффект увеличиваются, а сила кислот, соответственно, возрастает.

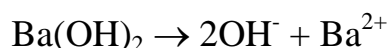
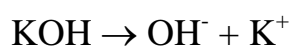
Второе правило Полинга касается величин констант диссоциации многоосновных кислот $(\text{HO})_n\text{XO}_m$, где $n > 1$: последовательные константы диссоциации $K_1, K_2, K_3 \dots K_j$ находятся в отношении $1: 10^{-5}: 10^{-10} \dots$. Это правило является эмпирическим, а уменьшение величин констант диссоциации обусловлено увеличением заряда аниона.

С точки зрения теории электролитической диссоциации *основания* – это вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием только одного типа анионов, гидроксид-ионов OH^- и катионов металла.

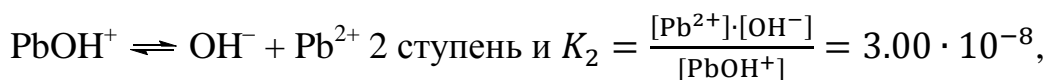
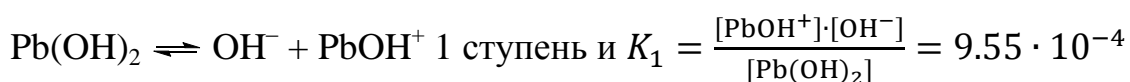
В общем виде уравнение электролитической диссоциации основания имеет вид:

основание = гидроксид-ион + катион металла

Сильные основания (щелочи) в водном растворе практически полностью распадаются на ионы, например:



Слабые многокислотные основания как и многоосновные кислоты, так же диссоциируют ступенчато:



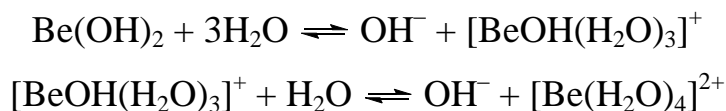
т.е. $K_1 > K_2$.

Этим объясняют способность многокислотных оснований образовывать основные соли: CuOHCl , $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$ и др.

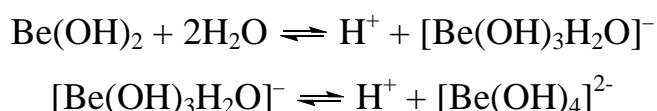
С точки зрения теории электролитической диссоциации **амфотерные гидроксиды (амфолиты)** – это вещества, диссоциирующие в водном растворе как по типу кислот, так и по типу оснований. К ним относят

Be(OH)₂, Zn(OH)₂, Pb(OH)₂, Sn(OH)₂, Al(OH)₃, Cr(OH)₃, и др. Например, уравнения электролитической диссоциации Be(OH)₂:

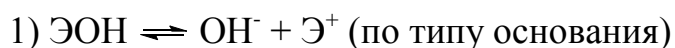
1) диссоциация по типу основания:



2) диссоциация по типу кислоты:



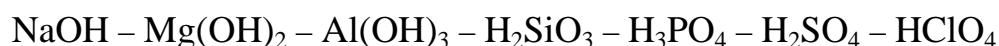
Рассмотрим некоторые общие закономерности в изменении свойств гидроксидов. Диссоциация кислородсодержащих гидроксидов зависит от сравнительной прочности и полярности связей Э-О и О-Н. Чем менее прочна или более полярна связь, тем легче происходит электролитическая ионизация по этой связи в водных растворах. Таким образом, диссоциация гидроксидов может протекать по двум направлениям:



Чем больше степень окисления и меньше радиус центрального иона (Э), тем менее полярна связь Э-О и выше ее прочность сравнительно со связью О-Н. В данном случае диссоциация идет по типу кислоты, т.е. с отщеплением иона водорода. И наоборот, чем меньше степень окисления и больше радиус центрального иона, тем более полярна связь Э-О и меньше ее прочность, чем связи О-Н. В этом случае диссоциация идет, преимущественно, по типу основания, т.е. с отщеплением гидроксид-ионов. Если полярности связей Э-О и О-Н близки, то диссоциация гидроксида

ЭОН может протекать как по типу основания, так и по типу кислоты, т.е. гидроксид является амфотерным.

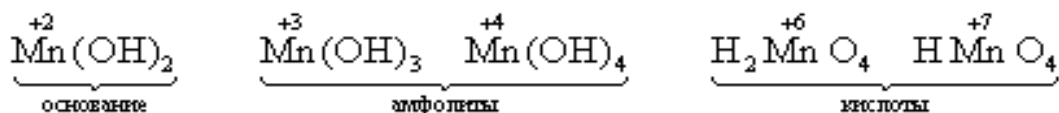
В периодах с увеличением заряда ядер элементов радиусы ионов уменьшаются, а максимальная степень окисления в соединениях типа $\text{ЭO}_m(\text{OH})_n$ возрастает от 1 до 7. В связи с этим уменьшается полярность и увеличивается прочность связи Э-О, т.е. основные свойства гидроксидов ослабевают, а кислотные возрастают. Так, в ряду



NaOH - сильное основание, $\text{Al}(\text{OH})_3$ - амфолит, H_2SiO_3 - слабая кислота, HClO_4 - сильная кислота.

В главных подгруппах с увеличением заряда ядер элементов радиусы ионов увеличиваются, а максимальная степень окисления постоянна. По этой причине в соединениях увеличивается полярность и уменьшается прочность связи Э - О, т.е. сверху вниз основные свойства увеличиваются, а кислотные убывают. Это хорошо видно на примере гидроксидов элементов ПА группы: $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфолит, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание средней силы, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – сильное основание.

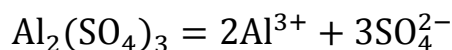
Если элемент образует гидроксиды в различных степенях окисления, то в соединениях элементов с низшими степенями окисления более выражены основные свойства, а в соединениях с высшими степенями окисления преобладают кислотные свойства, например:



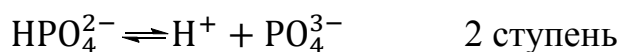
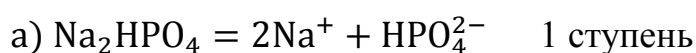
Объясняется это тем, что для одного и того же элемента с увеличением степени окисления его электроотрицательность растет, а радиус иона уменьшается, что приводит к уменьшению полярности и увеличению прочности связи Э-О и, следовательно, ослаблению основных свойств гидроксида.

Следовательно, с возрастанием степени окисления и уменьшением ионного радиуса у кислородсодержащих гидроксидов преобладает кислотный тип диссоциации. Наоборот, с уменьшением степени окисления и увеличением ионного радиуса центрального иона преобладает основной тип диссоциации.

С точки зрения теории электролитической диссоциации *соли – это вещества, диссоциирующие в водном растворе на катион металла и анион кислотного остатка*. Соли, как правило, являются сильными электролитами (исключение составляют $ZnCl_2$, $Fe(CNS)_3$, $HgCl_2$, $Mg(CN)_2$, и др.) и в водных растворах полностью распадаются на ионы:



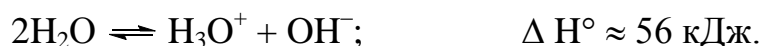
При этом, в отличие от средних солей, кислые и основные соли диссоциируют ступенчато:



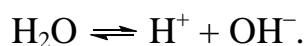
Следует иметь в виду, что определения Аррениуса справедливы только для водных растворов электролитов.

1.9. Ионное произведение воды

Вода является очень слабым амфотерным электролитом:



Свободные ионы водорода H^+ не способны к существованию в водном растворе – они мгновенно гидратируются водой до катионов гидроксония H_3O^+ (точнее $H_9O_4^+$). Однако, для простоты записи, часто используют обозначение H^+ :



Константа диссоциации воды равна:

$$K_D = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}, \text{ при } 25^\circ\text{C}$$

В воде и разбавленных водных растворах электролитов молярная концентрация воды практически постоянна и равна

$$C = \frac{1000}{18} = 55,34 \text{ моль/л}$$

где 1000 - масса 1 л воды, г; 18 - молярная масса воды, г/моль.

Поэтому можно считать постоянным произведение:

$$K_D \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,34 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}$$

Произведение равновесных концентраций ионов водорода и гидроксид-иона в воде и разбавленных водных растворах (при постоянной температуре) есть величина постоянная – ионное произведение воды (K_B).

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ при } 25^\circ\text{C}$$

При увеличении температуры K_B значительно возрастает, таблица 5:

Таблица 5

Зависимость константы воды от температуры

T, °C	0	18	25	30	50	60
$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	0,1139	0,5702	1,0008	1,469	5,474	9,614

Следовательно, в чистой воде при 25° C

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В водных растворах электролитов молярные концентрации ионов H^+ и OH^- не обязательно равны 10^{-7} моль/л (как в чистой воде), но их произведение при 25°С всегда равно $1 \cdot 10^{-14}$. Следовательно, если задано значение $[H^+]$, то легко определить и $[OH^-]$, и наоборот:

$$[H^+] = \frac{K_B}{[OH^-]}$$

В кислых растворах преобладает концентрация ионов H^+ :

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-], \text{ т.е. } [\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ и } [\text{OH}^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В *основных растворах* преобладает концентрация ионов $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+], \text{ т.е. } [\text{OH}^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ и } [\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Для удобства вместо значений $[\text{H}^+]$ используют **водородный показатель рН**. **Водородный показатель есть отрицательный десятичный логарифм числового значения молярной концентрации ионов водорода:**

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (1)$$

По аналогии используют **гидроксильный показатель (рОН)**:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Поскольку $K_B = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{const}$ при $T = \text{const}$, то

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_B = f(T).$$

При 25 °С $\text{pH} + \text{pOH} = -\lg 1 \cdot 10^{-14} = 14$, или $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Величина рН используется как мера кислотности, нейтральности или основности водных растворов:

- в кислой среде $\text{pH} < 7$,
- в нейтральной среде $\text{pH} = 7$,
- в основной среде $\text{pH} > 7$.

Значение рН может быть больше 14 (очень щелочная среда) или отрицательным (очень кислая среда).

Существуют различные методы определения концентрации ионов водорода (и, соответственно, гидроксид-ионов). Один из простейших методов основан на использовании кислотно-основных индикаторов. В качестве таких индикаторов служат органические кислоты и основания,

(¹) Внимание! Вспомни основные действия с логарифмами \lg :

$$\lg a = x \quad 10^x = a$$

$$\lg ab = \lg a + \lg b$$

$$\lg a/b = \lg a - \lg b$$

$$\lg a^x = x \lg a$$

которые резко изменяют свою окраску в определенном узком интервале рН. Обычно стараются подобрать индикатор с узким интервалом перехода (не более двух единиц рН). В таблице 6 показаны интервалы перехода окраски важнейших кислотно-основных индикаторов.

Часто используют смеси индикаторов – *универсальные индикаторы*, которые способны многократно изменять окраску: определенному интервалу рН (иногда узкому, до 0,2 единиц) отвечает характерная окраска, присущая одному из индикаторов смеси. Окраска и диапазон применения наиболее распространенных индикаторов приведена в таблице 6. Более точным методом определения рН является *потенциометрический*, основанный на измерении зависимости потенциала электрода от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе.

Таблица 6

Окраска важнейших кислотно-основных индикаторов в различных средах

Индикатор	Цвет индикатора в различных растворах		
	кислый р-р	нейтральный р-р	основной р-р
Метиловый оранжевый	красный $\text{pH} < 3,1$	оранжевый $3,1 < \text{pH} < 4,4$	желтый $\text{pH} > 4,4$
Лакмус	красный $\text{pH} < 5$	фиолетовый $5 < \text{pH} < 8$	синий $\text{pH} > 8$
Фенолфталеин	бесцветный $\text{pH} < 5$	бледно-малиновый $8,0 < \text{pH} < 9,8$	малиновый $\text{pH} > 9,8$

1.10. Буферные растворы

Нередко в научно-практических целях, да и в природных объектах требуется поддержание постоянства значений кислотности среды. В таких случаях прибегают к использованию, так называемых, буферных систем,

которые чаще всего представляют собой растворы, содержащие слабый электролит и его соль.

Буферными называют растворы, обладающие свойством достаточно стойко сохранять постоянство концентрации водородных ионов при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разбавлении и концентрировании.

Сама способность стойко сохранять постоянное значение рН называется **буферным действием**. Буферные системы позволяют точно регулировать концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов, и, следовательно, делают возможным контроль реакций, зависящих от величины рН.

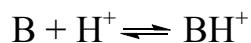
В организме человека гомеостаз поддерживается функционированием сразу нескольких буферных систем:

1. Бикарбонатный буфер, представляющий собой основную буферную систему плазмы крови; он является системой быстрого реагирования, так как продукт его взаимодействия с кислотами CO_2 – быстро выводится через легкие. Помимо плазмы, эта буферная система содержится в эритроцитах, интерстициальной жидкости, почечной ткани.
2. Гемоглибиновый буфер является главной буферной системой эритроцитов, на долю которой приходится около 75% всей буферной ёмкости крови. Участие гемоглобина в регуляции рН крови связано с его ролью в транспорте кислорода и CO_2 . Гемоглибиновая буферная система крови играет значительную роль сразу в нескольких физиологических процессах: дыхании, транспорте кислорода в ткани и в поддержании постоянства рН внутри эритроцитов, а в конечном итоге – в крови.
3. Фосфатный буфер содержится как в крови, так и в клеточной жидкости других тканей, особенно почек. В клетках он представлен солями K_2HPO_4 и KH_2PO_4 , а в плазме крови и в межклеточной жидкости Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Функционирует в основном в плазме и включает: дигидрофосфат ион H_2PO_4^- и гидрофосфат ион HPO_4^{2-} .
4. Белковый буфер состоит из белка-кислоты и его соли, образованной сильным основанием.

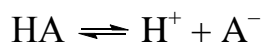
Рассмотрим наиболее распространённые минеральные буферные системы подробнее.

1.10.1. Состав буферных растворов

С точки зрения протолитической теории кислот и оснований Ч. Бренстеда и Т. Лоури (1923 г.) буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия:



основание (B) – сопряженная кислота (BH^+)



кислота (HA) – сопряженное основание (A^-)

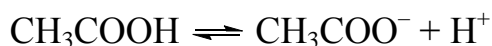
Сопряженные кислотно-основные пары B/BH^+ и HA/A^- называют буферными системами.

Буферные системы могут быть четырех типов:

а) слабая кислота и сопряженное с ней основание HA/A^-

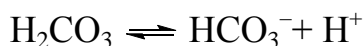
Например:

- ацетатная буферная система



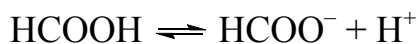
кислота и сопряженное основание CH_3COOH / CH_3COO^-

- гидрокарбонатная система



кислота и сопряженное основание H_2CO_3 / HCO_3^-

- формиатная система

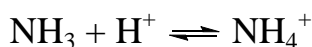


кислота и сопряженное основание $HCOOH / HCOO^-$;

б) слабое основание и сопряженная с ним кислота B/BH^+ .

Например:

- аммиачная буферная система

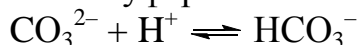


основание и сопряженная кислота; $NH_3 \cdot H_2O / NH_4^+$

в) анионы кислой и средней соли или двух кислых солей.

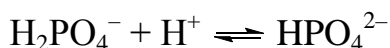
Например:

- карбонатная буферная система (в растворе $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$)



основание и сопряженная кислота $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$

- фосфатная буферная система



кислота и сопряженное основание $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

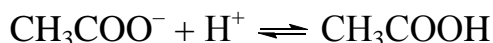
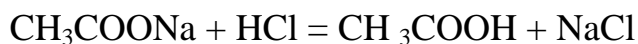
1.10.2. Механизм буферного действия

Рассмотрим буферное действие ацетатного буфера. В этом растворе содержатся такие ионы: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$



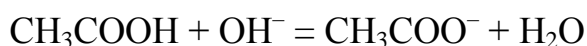
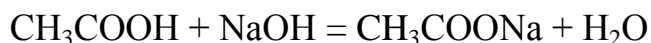
Главный источник ацетат-ионов – сильный электролит CH_3COONa . Если к этой системе добавить сильную кислоту, то ионы будут взаимодействовать с анионами соли, образуя слабодиссоциирующую уксусную кислоту:



Как видим, сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой, диссоциация которой в присутствии ацетат-ионов подавлена.

В соответствии с законом разведения (разбавления) Оствальда повышение концентрации уксусной кислоты понижает степень ее диссоциации, а в результате этого концентрация ионов H^+ в буфере увеличивается незначительно.

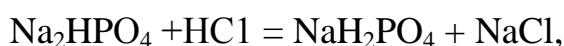
При добавлении к буферному раствору щелочи концентрация водородных ионов и pH изменяется также незначительно. Щелочь при этом будет реагировать со слабой кислотой по реакции нейтрализации:



В результате этого добавленная щелочь заменяется эквивалентным количеством слабоосновной соли, в меньшей степени влияющей на реакцию среды. Незначительное изменение рН может происходить за счет гидролиза и уменьшения концентрации уксусной кислоты. В процессе этой реакции расходуется уксусная кислота. Однако активная кислотность смеси (определяется концентрацией ионов водорода) почти не изменяется, так как вместо прореагировавших ионов кислоты (H^+ и CH_3COO^-) за счет потенциальной кислотности (определяется концентрацией недиссоциированных молекул кислоты) образуются новые ионы H^+ и CH_3COO^- .

Механизм действия фосфатного буфера аналогичен действию ацетатного буфера.

При добавлении к буферу сильной кислоты по реакции:

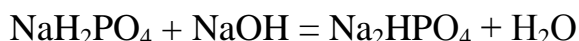


происходит связывание протонов:

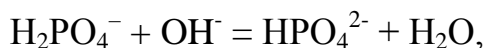


уменьшается количество сопряженного основания, но увеличивается количество слабой кислоты.

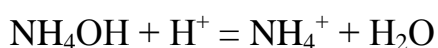
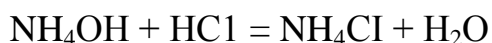
Если к этой системе добавить щелочь, то будет иметь место следующий процесс:



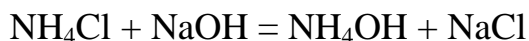
в результате которого, произойдет уменьшение концентрации слабой кислоты и увеличение количества сопряженного основания.



Механизм действия аммиачного буфера заключается в том, что при добавлении к буферу сильной кислоты происходит реакция нейтрализации и сильная кислота заменяется эквивалентным слабой сопряженной кислоты:



Концентрация свободных гидроксид-ионов восполняется за счет потенциальной основности гидроксида аммония. Щелочь, добавленная к буферу, взаимодействует с сопряженной кислотой, в результате чего образуется слабое основание, и pH среды мало изменяется:

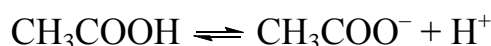


1.10.3. Расчет pH буферных систем

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

Рассмотрим ацетатную буферную систему.

В состав ацетатного буфера входит слабая уксусная кислота. Кислота частично диссоциирует на ионы по уравнению:



К процессу диссоциации слабой уксусной кислоты можно применить закон действующих масс и записать выражение для константы диссоциации:

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

Решив это уравнение относительно равновесной концентрации ионов водорода, получим выражение:

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

откуда следует, что концентрация ионов водорода зависит от константы диссоциации кислоты и соотношения концентраций недиссоциированных молекул кислоты и анионов.

В присутствии второго компонента буферного раствора – сильного электролита CH_3COONa кислотно-основное равновесие уксусной кислоты сдвинуто влево. Потому с достаточным приближением можно считать, что концентрация недиссоциированных молекул кислоты равна исходной

концентрации $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{кислота}$, концентрация соли равна $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COONa}]$;

Если $[\text{соль}] = [\text{сопряженное основание}]$. Тогда можно записать:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

или в логарифмическом виде:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

выполнив преобразование

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

получим:

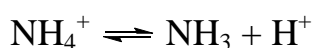
$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$$

Последнее равенство известно как **уравнение Гендерсона-Хассельбаха**.

По теории Бренстеда-Лоури, анион кислоты является для нее сопряженным основанием. В более общем виде уравнение Гендерсона-Хассельбаха записывается так:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{сопряжённое основание}]}{[\text{кислота}]}$$

для аммиачной буферной системы $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$ концентрацию ионов водорода можно рассчитать исходя из константы кислотно-основного равновесия:



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Отсюда уравнение Гендерсона-Хассельбаха для расчета pH аммиачного буфера:

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Уравнение можно представить в следующем виде:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b - \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$\text{pK}_b = -\lg K_b(\text{NH}_4\text{OH})$$

Для фосфатной буферной системы уравнение кислотно-основного равновесия слабой кислоты (дигидрофосфат-иона):

$$K_a = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, \text{ отсюда}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]},$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-).$$

1.10.4. Влияние разбавления и концентрирования на pH буферных растворов

Концентрация ионов водорода буферного раствора зависит от константа диссоциации слабого электролита и соотношения концентраций кислоты и соли:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

Если буферный раствор разбавить в 10-20 раз, то заметного изменения pH не наблюдается, так как при разбавлении или концентрировании одновременно изменяется концентрация обоих компонентов, а их соотношение остается таким же, например:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{\frac{[\text{кислота}]}{10}}{\frac{[\text{соль}]}{10}} = K_a \frac{10[\text{кислота}]}{10[\text{соль}]}$$

Конечно, некоторое изменение pH происходит, поскольку с уменьшением концентрации, увеличивается степень диссоциации слабой кислоты, а уменьшение концентрации соли также изменяет степень гидролиза. Однако это изменение весьма незначительно.

1.10.5. Буферная емкость

Способность буферных систем поддерживать постоянное значение рН не является беспредельной, она ограничена. Этот предел характеризуется буферной емкостью.

Буферная емкость В – это количество вещества эквивалента сильной кислоты или сильного основания, которое следует добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

Буферная емкость по кислоте (моль/л):

$$B_a = \frac{\nu\left(\frac{1}{z}HA\right)}{\Delta pH \cdot V(\text{буфера})} = \frac{c\left(\frac{1}{z}HA\right) \cdot V(HA)}{|pH_1 - pH_2| \cdot V(\text{буфера})};$$

Буферная емкость по щелочи (моль/л):

$$B_a = \frac{\nu\left(\frac{1}{z}B\right)}{\Delta pH \cdot V(\text{буфера})} = \frac{c\left(\frac{1}{z}B\right) \cdot V(B)}{|pH_1 - pH_2| \cdot V(\text{буфера})};$$

где $V(HA)$, $V(B)$ – объемы добавленных кислоты HA или щелочи B , л;

$\nu\left(\frac{1}{z}HA\right)$ и $\nu\left(\frac{1}{z}B\right)$ – количество эквивалента кислоты или щелочи, моль;

$c\left(\frac{1}{z}HA\right)$ и $c\left(\frac{1}{z}B\right)$ – молярная концентрация эквивалента кислоты или щелочи, моль/л;

pH_1 и pH_2 – значения рН буферного раствора до и после добавления кислоты или щелочи;

$|pH_1 - pH_2|$ – разность рН по модулю;

$V(\text{буфера})$ – объём буферного раствора, л.

Рассмотрим примеры, как и от чего, зависит буферная емкость.

1. Чем выше концентрация компонентов буферного раствора, тем выше буферная емкость:

$$[H^+] = K_a \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]};$$

$$A) [H^+] = K_a \frac{10 \text{ ммоль}}{10 \text{ ммоль}}$$

$$Б) [H^+] = K_a \frac{100 \text{ ммоль}}{100 \text{ ммоль}}$$

Если в оба раствора добавить 5 ммоль сильной кислоты, то:

$$А) [H^+] = K_a \frac{10+5}{10-5} = K_a \frac{15}{5} = 3 \cdot K_a$$

$$Б) [H^+] = K_a \frac{100+5}{100-5} = K_a \frac{105}{95} = 1,1 \cdot K_a$$

В первом случае соотношение компонентов буферного раствора изменится в 3 раза, а во втором – всего лишь в 1,1 раза.

2. Буферная емкость максимальна при соотношении компонентов, равном единице.

Сравним буферные растворы, содержащие

$$А) \frac{50 \text{ ммоль кислоты}}{50 \text{ ммоль соли}} = 1$$

$$Б) \frac{80 \text{ ммоль кислоты}}{20 \text{ ммоль соли}} = 4$$

Если к обеим системам добавить одинаковое количество сильной кислоты (по 10 ммоль), оно по-разному будет влиять на изменение концентрации ионов водорода:

$$[H^+] = K_a \frac{50+10}{50-10} = K_a \cdot 1,5,$$

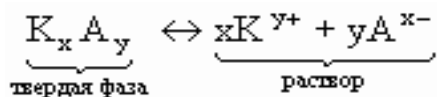
$$[H^+] = K_a \frac{80+10}{20-10} = K_a \cdot 9.$$

В первом случае отношение концентраций компонентов изменилось только в 1,5 раза, во втором – в 9 раз.

Поэтому при приготовлении буферных растворов обычно учитывают эти факторы, то есть приготавливают буферные системы из достаточно концентрированных растворов с соотношением компонентов, близким к единице.

1.11. Гетерогенные дисперсные системы. Константа (произведение) растворимости

Применение закона действующих масс к гетерогенной системе – насыщенному раствору сильного малорастворимого электролита, находящемуся в равновесии со своим осадком:



даёт выражение константы равновесия:

$$K_S = [K^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y,$$

которая в данном случае называется **константой растворимости** (в более ранних источниках можно встретить величину **произведение растворимости** ПР).

$$\text{ПР} = [K^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y$$

Таким образом, *в насыщенном растворе сильного малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам при данных ионах (при данной температуре), есть величина постоянная, называемая произведением растворимости.*

Величина K_S (ПР) характеризует сравнительную растворимость однотипных (образующих при диссоциации одинаковое количество ионов) веществ. Чем больше K_S (ПР) данного вещества, тем больше его растворимость.

Например:

	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Fe(OH) ₂
ПР	5,5 · 10 ⁻⁶	5,0 · 10 ⁻¹²	4,8 · 10 ⁻¹⁶

В данном случае наименее растворимым является гидроксид железа (II).

Условие образования осадка:

$$[K^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y > \text{ПР}(K_x A_y).$$

Данное условие достигается введением одноименного иона в систему насыщенный раствор - осадок. Подобный раствор является *пересыщенным* относительно данного электролита, поэтому из него будет выпадать осадок.

Условие растворения осадка:

$$[K^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y < \text{ПР}(K_x A_y).$$

Это условие достигается, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор. Раствор в данном случае – *ненасыщенный*. При введении в него кристаллов малорастворимого электролита они будут растворяться. Равновесные молярные концентрации ионов K^{y+} и A^{x-} пропорциональны растворимости S (моль/л) вещества $K_x A_y$:

$$[K^{y+}] = x \cdot S \text{ и } [A^{x-}] = y \cdot S$$

Отсюда

$$\text{ПР} = (x \cdot S)^x \cdot (y \cdot S)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}$$

$$S = \frac{1}{x} \cdot [K^{y+}] = \frac{1}{y} \cdot [A^{x-}] = \sqrt[x+y]{\frac{\text{ПР}}{x^x \cdot y^y}}$$

Полученные выше соотношения позволяют рассчитывать значения ПР по известной растворимости веществ (а, следовательно, и равновесные концентрации ионов) по известным значениям ПР при $T = \text{const}$.

1.12. Реакции обмена в растворах электролитов

Необходимым условием протекания обменных реакций в растворах электролитов является удаление из раствора тех или иных ионов вследствие образования малодиссоциирующих (слабые электролиты и комплексные ионы) или малорастворимых веществ (осадки и газы).

Реакции обмена в растворах электролитов записывают в виде трех уравнений: молекулярного, полного ионно-молекулярного и сокращенного ионно-молекулярного. Для составления этих уравнений необходимо знать характер электролитической диссоциации участников реакции. ***Малодиссоциирующие и малорастворимые вещества в ионно-***

молекулярных уравнениях записываются в молекулярном виде. Реакции, в которых слабые электролиты или малорастворимые вещества входят в состав только продуктов реакции, протекают, как правило, необратимо, т.е. до конца.

Примеры реакций, протекающих практически необратимо:

1. с образованием малодиссоциирующих соединений:

а) $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ – молекулярное уравнение,

$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ – полное ионно-молекулярное уравнение,

$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ – сокращенное ионно-молекулярное уравнение;

б) $\text{NaF} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HF}$,

$\text{F}^- + \text{H}^+ = \text{HF}$ – сокращенное ионно-молекулярное уравнение;

в) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$,

$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

Таким образом, сильные кислоты (основания) вытесняют слабые кислоты (основания) из растворов их солей.

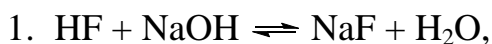
2. с образованием малорастворимых веществ:

а) $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$

$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$ – сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

Реакции, в которых слабые электролиты или малорастворимые вещества входят в состав, как продуктов, так и исходных веществ, протекают, как правило, не до конца, т.е. являются обратимыми. Равновесие обратимого процесса в этих случаях смещено в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых частиц. Примеры обратимых реакций, равновесие которых смещено вправо:

Пример:



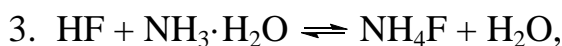
$\text{HF} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

Вода более слабый электролит, чем HF: $K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$; $K_{\text{д}}(\text{HF}) = 6,6 \cdot 10^{-4}$, поэтому равновесие обратимого процесса смещено в сторону образования H_2O .



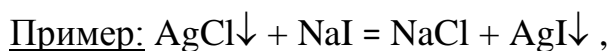
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение

$$K_{\text{д}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,78 \cdot 10^{-5}; K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$$



$\text{HF} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

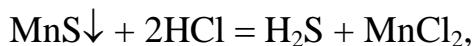
Реакции нейтрализации слабых кислот (оснований) сильными основаниями (кислотами) или слабых кислот слабыми основаниями не доходят до конца (т.е. точка эквивалентности находится, соответственно, в основной или кислой области значений pH).



$\text{AgCl} \downarrow + \text{I}^- = \text{Cl}^- + \text{AgI} \downarrow$ – сокращенное ионно-молекулярное уравнение

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad \text{ПР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

$\text{ПР}(\text{AgI})$ меньше $\text{ПР}(\text{AgCl})$, равновесие обратимого процесса смещено в сторону образования AgI .



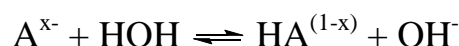
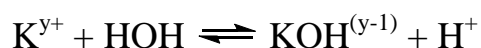
$\text{MnS} \downarrow + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + \text{Mn}^{2+}$ – сокращенное ионно-молекулярное уравнение.



$\text{Be}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{OH}^- = [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

1.12.1. Гидролиз солей

Гидролизом соли называют реакцию поляризационного взаимодействия ионов соли с молекулами воды, сопровождающуюся образованием малодиссоциирующих веществ и изменением рН среды. Иными словами, обменную реакцию между водой и соединением называют гидролизом.



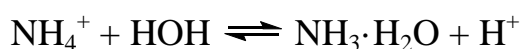
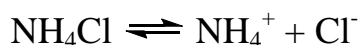
Гидролиз обусловлен образованием малодиссоциирующих частиц $KOH^{(y-1)}$ и $HA^{(x+1)}$. Чем больше заряд и меньше радиус ионов соли, тем сильнее их поляризационное взаимодействие с водой, слабее диссоциация образующихся частиц $KOH^{(y-1)}$ и $HA^{(1-x)}$ и тем в большей степени происходит гидролиз.

Поляризующее влияние на молекулы воды невелико у катионов s-элементов (исключение составляют Be^{2+} и Mg^{2+}), у анионов сильных кислот, например, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , т.е. соли, образованные анионом сильной кислоты и катионом сильного основания, гидролизу не подвергаются (рН = 7). Возможны следующие случаи гидролиза солей: гидролиз по аниону, по катиону, по катиону и аниону одновременно.

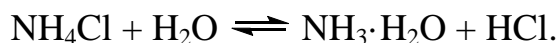
Гидролиз по катиону. Ему подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты ($ZnSO_4$, $FeCl_2$, $Co(NO_3)_2$ и др.). При гидролизе создается кислая среда (рН < 7). Характер продуктов гидролиза зависит от природы катиона.

Например:

1. катион однозарядный.

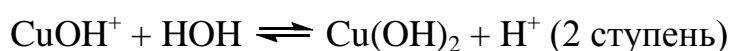


молекулярное уравнение гидролиза:

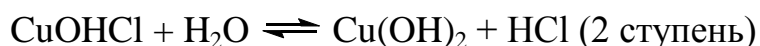


Продуктами гидролиза в данном случае являются слабое основание и сильная кислота. Процесс обратим, равновесие гидролиза сильно смещено влево ($K(\text{H}_2\text{O}) \ll K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$).

2. *катион многозарядный*. Гидролиз многозарядного катиона протекает *ступенчато*, в связи со ступенчатой диссоциацией многокислотных оснований. Например:



Молекулярные уравнения, соответственно, имеют вид:



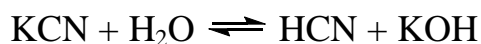
Вследствие накопления в смеси ионов H^+ гидролиз (при обычных условиях) протекает, главным образом, *по первой ступени*. Следовательно, *продуктами гидролиза будут основная соль и сильная кислота*.

Гидролиз по аниону. Он характерен для солей, образованных катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (NaF , K_2S , K_3PO_4 , CH_3COONa и др.). При гидролизе создается основная среда ($\text{pH} > 7$). Вид продуктов гидролиза зависит от величины заряда и природы аниона. Например:

1. *анион однозарядный*.

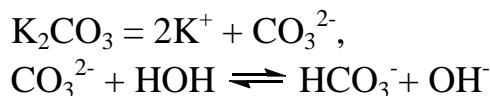


Молекулярное уравнение гидролиза:

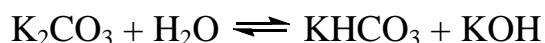


Продуктами гидролиза в данном случае являются слабая кислота и сильное основание.

2. анион многозарядный.

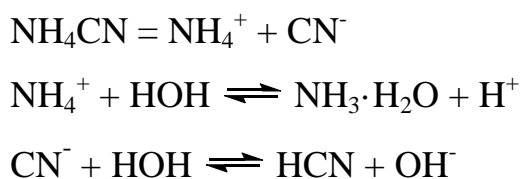


Молекулярное уравнение 1 степени гидролиза:

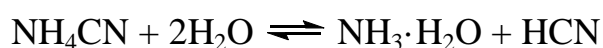


В связи с накоплением в реакционной системе ионов OH^- гидролизом по второй степени можно пренебречь. *Продуктами гидролиза в этом случае будут кислая соль и сильное основание.*

Гидролиз по катиону и аниону. Этот случай имеет место для солей, образованных катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Причем, чаще всего независимо от величины заряда катиона и аниона, *продуктами гидролиза являются слабое основание и слабая кислота.* Характер среды определяется соотношением величины констант диссоциации образующихся кислот и оснований, т.е. их силой. Например:

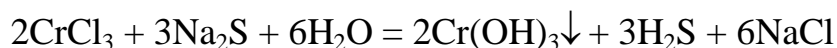
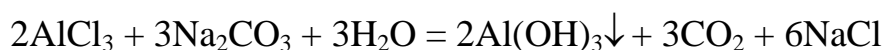


Молекулярное уравнение гидролиза:



Гидролиз в данном случае протекает довольно интенсивно. Образующиеся при гидролизе ионы H^+ и OH^- связываются в молекулы H_2O , что усиливает гидролиз и по катиону, и по аниону. Реакция среды в данном случае слабоосновная (рН несколько больше 7) ($K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > K(\text{HCN})$).

Если кислота и основание, образующие соль, не только являются слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием газообразных продуктов, гидролиз таких солей в ряде случаев протекает *практически необратимо*. По этой причине сульфиды и карбонаты алюминия, хрома и др. нельзя получить в водном растворе:



Ионно-молекулярные уравнения гидролиза, соответственно:



1.13. Вопросы и задания к теме растворы

1. Дайте определение понятий раствор, растворитель, растворённое вещество.
2. Дайте определение термину сольватация.
3. Какие причины обуславливают изменение объема раствора при растворении в воде серной кислоты; этилового спирта?
4. Что такое растворимость?
5. Чем отличаются ненасыщенные и насыщенные растворы?
6. Что способствует повышению растворимости газов?
7. Какие факторы способствуют повышению растворимости твёрдых веществ?
8. Дайте определение и математическую запись понятия массовая доля.
9. Дайте определение и математическую запись понятия мольная доля.
10. Дайте определение и математическую запись понятия объёмная доля.
11. Дайте определение и математическую запись понятия молярность.
12. Дайте определение и математическую запись понятия моляльность.
13. Дайте определение и математическую запись понятия нормальность.
14. Что такое осмос?
15. Чем объясняется возникновение осмотического давления?
16. Сформулируйте правило Вант-Гоффа.

17. Чем объяснить разность в температурах кипения раствора и чистого растворителя?
18. Чем объяснить разность в температурах замерзания раствора и чистого растворителя?
19. Как связаны полярность молекул и растворение?
20. Что такое электролиты и неэлектролиты?
21. Почему растворы кислот, щелочей и солей не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа?
22. Что такое степень диссоциации α ?
23. Слабые электролиты. Что означает термин «слабые»?
24. Приведите примеры диссоциации 2-х слабых электролитов в растворе.
25. Запишите выражение для константы диссоциации слабого основания.
26. Математическая запись закона разбавления Оствальда.
27. Ионное произведение воды. Как найти концентрацию воды в 1 литре чистой воды в молярной шкале?
28. Какие кислотно-основные индикаторы вам известны? Назовите их.
29. Как изменяется окраска кислотно-основных индикаторов с уменьшением pH растворов?
30. Что такое многоосновные кислоты? Приведите 3 примера.
31. Как отличаются последовательные константы диссоциации многоосновных кислот?
32. Что такое буферный раствор?
33. Из каких двух главных компонентов состоит типичный буферный раствор?
34. Каким образом буферный раствор сопротивляется попыткам изменения его pH?
35. Из каких двух главных компонентов состоит типичный буферный раствор. Приведите примеры.
36. Что такое произведение растворимости? К каким системам применимо данное понятие?

37. Каково соотношение между растворимостью и произведением растворимости ПР, например, для фторида кальция?
38. Что называют гидролизом?
39. В чём причина возникновения гидролиза?
40. Что ведёт к усилению гидролиза?
41. Как подавить гидролиз? Возможно ли это?
42. Приведите примеры гидролиза солей по катиону и аниону. Какие соли в растворе не подвергаются гидролизу?
43. Почему соли многоосновных слабых кислот подвергаются гидролизу преимущественно по первой ступени?
44. Можно ли считать, что нейтральная реакция среды водного раствора соли однозначно свидетельствует об отсутствии гидролиза соли?
45. В каких случаях водные растворы солей слабых кислот и сильных оснований могут иметь $\text{pH} < 7$?
46. Можно ли предсказать, какой из водных растворов одинаковой молярной концентрации, FeCl_3 или FeCl_2 , имеет более низкое значение pH ? Если можно, то, каким образом, если нет, то почему?

Задачи.

1. Какова мольная доля этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в растворе, содержащем 92 г вещества в 8 моль воды?
2. К 100 мл 0.3 н раствора сульфата натрия добавили 200 мл 0.54 М раствора этой соли. Вычислите нормальность полученного раствора.
3. Имеется 0.01 н раствор гидроксида бария ($\rho \sim 1 \text{ г/см}^3$). Вычислите молярность, нормальность, моляльность раствора, мольную долю и мольный процент в нем $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

4. Смешаны 0.8 л 1.5 н. раствора едкого натра и 0.4 л 0.6 н. раствора едкого натра. Какова нормальность (эквивалентная концентрация) полученного раствора?
5. Из 5 л раствора гидроксида калия с массовой долей КОН 50% и плотностью ($\rho=1.538 \text{ г/см}^3$) надо приготовить раствор с массовой долей КОН 18%. Какой объем воды надо взять?
6. Какой объем 32%-ной хлороводородной кислоты ($\rho=1.16 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 200 мл 0.1 н раствора?
7. Сколько воды и кристаллической соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) необходимо взять для приготовления 100 г 0.5%-ного раствора карбоната натрия?
8. До какого объема надо разбавить 30 мл 20%-ного (по массе) раствора хлорида меди (II) ($\rho = 1.29 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 0.5 молярный раствор с $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.
9. Во сколько раз следует разбавить 12 н раствор фосфорной кислоты, чтобы получить 1 М раствор?
10. Смешали 300 мл 1.2 М раствора и 200 мл 2 М раствора некоторого вещества. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.
11. Чему равно осмотическое давление раствора, содержащего 17,1 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 500 мл воды ($T = 273 \text{ K}$)?
12. При какой температуре осмотическое давление раствора, содержащего 18.6 г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в 3 л раствора, достигнет $2.84 \cdot 10^5 \text{ Па}$?
13. Молекулярная масса неэлектролита равна 123.11. Какая масса неэлектролита должна содержаться в 1 л раствора, чтобы раствор при 20°C имел осмотическое давление, равное $4.56 \cdot 10^5 \text{ Па}$?
14. Раствор, содержащий 1.05 г неэлектролита в 30 г воды ($K=1,86$) замерзает при -0.7°C . Вычислите молекулярную массу неэлектролита.
15. Раствор, содержащий 0.162 г серы в 20 г бензола ($E = 2,57$), кипит при температуре на 0.081° выше, чем чистый бензол. Рассчитайте

- молекулярную массу серы в растворе. Сколько атомов содержится в одной молекуле серы?
16. Какова концентрация ионов водорода в 1 н растворе HCN, если ее $K_{\text{дисс.}} = 4.9 \cdot 10^{-10}$? Какая масса ионов CN^- содержится в 1.5 л указанного раствора?
 17. Вычислите pH раствора азотной кислоты ($\omega = 0.05\%$). Плотность раствора и степень диссоциации HNO_3 считать равными единице.
 18. Константа диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени равна $7.11 \cdot 10^{-3}$. Пренебрегая диссоциацией по другим ступеням, вычислите концентрацию водородных ионов в 0.5 М растворе.
 19. Чему равно pH ацетатного буфера, если 1 л его содержит 0,9 моль-экв уксусной кислоты и 0,6 моль-экв ацетата натрия (константа диссоциации уксусной кислоты $1,75 \cdot 10^{-5}$)?
 20. Сколько мл 0,2М раствора уксусной кислоты нужно добавить к 40 мл 0,1М раствора ацетата натрия, чтобы получить раствор с pH 4?
 21. Рассмотреть, как изменится pH 0,4М ацетатного буфера при добавлении к 1 л этого раствора:
 - а) 0,2 моль гидроксида натрия,
 - б) 0,2 моль соляной кислоты,
 - в) 0,4 моль соляной кислоты.
 22. Рассчитать величину буферной емкости фосфатного буферного раствора, если после добавления 10 мл 0,5М раствора гидроксида натрия к 20 мл этого раствора pH последнего увеличивается с 7,2 до 8,0.
 23. 40 мл 60% раствора ортофосфорной кислоты плотностью 1.42 г/мл разбавлены водой до объема 2 л. Определить молярность и нормальность полученного раствора.
 24. Какой объем 78% раствора серной кислоты плотностью 1.71 г/мл нужно взять для приготовления 900 мл 0.5 н раствора.

25. Водный раствор содержит 577 г сернистой кислоты в 1 л. Плотность раствора равна 1.335 г/мл. Вычислите массовую долю (%) сернистой кислоты в растворе, молярную и нормальную концентрации этого раствора.
26. Определите массу (г) кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и объем воды (мл), необходимые для приготовления 150 г 10%-го раствора при комнатной температуре.
27. Определите, какой объем воды при комнатной температуре надо добавить к 0.5 л 40%-го раствора NaOH с плотностью 1430 г/л для приготовления 10%-го раствора.
28. Вычислите давление пара воды над раствором, содержащим 45 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в 720 г воды при 25 °С. Давление пара воды при 25 °С составляет 3168 Па.
29. Вычислите осмотическое давление раствора при 22 °С, в 1.2 л которого содержится 20.5 мг сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ($M_r = 342$ г/моль).
30. В каком количестве воды следует растворить 23 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, чтобы получить раствор с температурой кипения 100,104 °С? ($E(\text{H}_2\text{O})=0,52$ град.·кг·моль⁻¹).
31. При какой температуре осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 45 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, достигнет 607.8 кПа?
32. При растворении 0,4 г некоторого вещества в 10 г воды температура кристаллизации понижается на 1.24 °С. Вычислите молекулярную массу растворенного вещества. ($K(\text{H}_2\text{O})=1,86$ град.·кг·моль⁻¹).
33. Сколько граммов HCOONa следует прибавить к 0.4 М раствора HCOOH для того, чтобы $[\text{H}^+]$ в растворе стала равной 1×10^{-3} моль/л. (для HCOOH $pK=3.75$).
34. Вычислите pH раствора, содержащего 0.2 моль/л NaHCO_3 и 1 моль/л Na_2CO_3 . (Для H_2CO_3 $pK_1=6,35$; $pK_2=10,32$).

35. Вычислите pH раствора, содержащего одновременно аммиак в концентрации 1.2 М и хлорид аммония в концентрации 1 М, если константа диссоциации аммиака $K=2 \cdot 10^{-5}$.
36. Определите степень диссоциации и pH в 0.005 М растворе NH_4OH . $K_{\text{дисс}}=5.75 \cdot 10^{-10}$.
37. Вычислить pH раствора, полученного смешением 50 мл 0.5 М раствора KOH , 20 мл 0.5 М HCl и 30 мл H_2O . Коэффициенты активности ионов принять равными единице.
38. Определите, выпадет ли осадок после сливания равных объемов 0.0023 М растворов AgNO_3 и KBr ? $\text{PP}_{\text{AgBr}}=5 \cdot 10^{-13}$.
39. Определите, выпадет ли осадок после сливания равных объемов 0.0023 М растворов FeCl_2 и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$? $\text{PP}(\text{FeC}_2\text{O}_4)=2.1 \cdot 10^{-7}$. Ответ подтвердите расчётом.
40. Сколько грамм цианида калия ($K_{\text{д}(\text{HCN})}=7.9 \cdot 10^{-10}$) надо растворить в 200 мл воды, чтобы полученный раствор имел $\text{pH} = 10$?
41. Определите, выпадет ли осадок после сливания равных объемов 0.0023 М растворов CsBr и KIO_3 ? $\text{PP}(\text{CsIO}_3)=1.0 \cdot 10^{-2}$. Ответ подтвердите расчётом.
42. Определите, выпадет ли осадок после сливания равных объемов 0.0023 М растворов NaClO_4 и KCl ? $\text{PP}(\text{KClO}_4)=1 \cdot 10^{-2}$. Ответ подтвердите расчётом.

2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Окисление – процесс в котором какие-либо частицы (атомы, молекулы или ионы) отдают электроны. *Восстановление*, напротив, связано с приобретением электронов. Реакция окисления неотделима от реакции восстановления необходимо рассматривать как компоненты единого окислительно-восстановительного процесса.

Все окислительно-восстановительные процессы можно разбить на две группы:

- *окислительно-восстановительные реакции*, не связанные с наличием электрического тока (ОВР);
- *электрохимические процессы*, протекающие под действием электрического тока или сопровождающиеся превращением химической энергии в электрическую, например электролиз или работа химических источников тока.

2.1. Окислительно-восстановительные реакции в дисперсных системах

2.1.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна. Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью – положительные.

Расчет степени окисления:

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0).
2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.

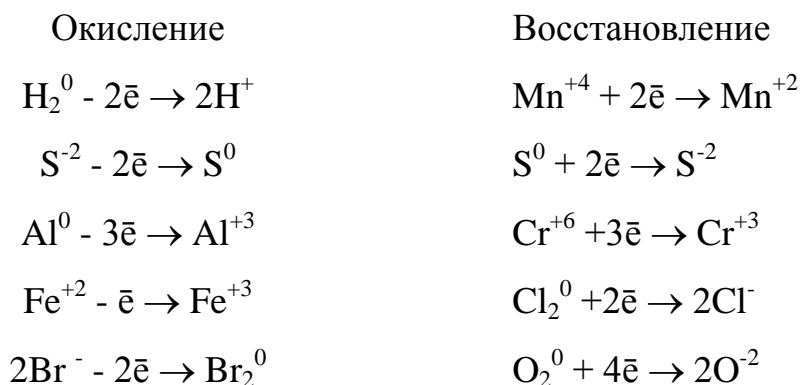
3. Степень окисления металлов всегда положительна, максимально может быть равна номеру группы, в которой расположен металл в периодической системе.
4. Постоянную степень окисления имеют атомы:
- а) щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2)
 - б) фтора (-1)
 - в) водорода (+1)
 - г) кислорода (-2)
5. Для элементов неметаллов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы, а минимальная отрицательная находится как разность номера группы и 8 (номер группы отнять 8).
6. В случае «противоречий» (NaH^{-1} , $H_2O_2^{-1}$) каждый предыдущий пункт Правил главнее последующего.

Степень окисления – формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью. Так происходит в случае, если в молекуле присутствуют ковалентные неполярные связи между атомами одного вида.

Пример:

гидразин N_2H_4 азот в степени окисления (-2) проявляет валентность (III); перекись водорода H_2O_2 , кислород в степени окисления (-1) проявляет валентность (II).

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



Вещества, атомы или ионы, которых в данной реакции присоединяют электроны являются *окислителями*, а вещества атомы или ионы которых отдают электроны – *восстановителями*.

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

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент.

Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами. Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

Важнейшие восстановители и окислители:

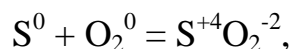
восстановители	окислители
<ul style="list-style-type: none"> • Металлы (Na, Ca, Cu...) • водород (H₂) 	<ul style="list-style-type: none"> • галогены (Cl₂, I₂, Br₂) • перманганат калия (KMnO₄)

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • графит, кокс (C) • оксид углерода (II) (CO) • сероводород (H₂S) • оксид серы (IV) (SO₂) • сернистая кислота H₂SO₃ и ее соли • галогеноводородные кислоты и их соли (HCl, NaCl) • катионы металлов в низших степенях окисления: SnCl₂, FeCl₂, MnSO₄, Cr₂(SO₄)₃ • азотистая кислота HNO₂ • аммиак NH₃ • гидразин NH₂NH₂ • оксид азота(II) (NO) • катод при электролизе | <ul style="list-style-type: none"> • манганат калия (K₂MnO₄) • оксид марганца (IV) (MnO₂) • дихромат калия (K₂Cr₂O₇) • хромат калия (K₂CrO₄) • азотная кислота (HNO₃) • серная кислота (H₂SO₄)_{конц} • оксид меди(II) (CuO) • оксид свинца(IV) (PbO₂) • оксид серебра (Ag₂O) • пероксид водорода (H₂O₂) • хлорид железа(III) (FeCl₃) • бертолетова соль (KClO₃) • анод при электролизе |
|---|---|

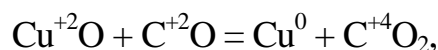
2.1.3. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

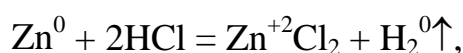
Атомы изменяющие степень окисления находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



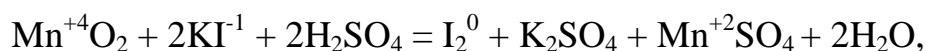
где S – восстановитель; O₂ – окислитель;



где CO – восстановитель; CuO – окислитель;

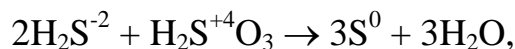


где Zn – восстановитель; HCl – окислитель;



где KI – восстановитель; MnO₂ – окислитель.

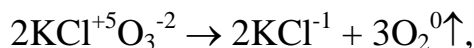
Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



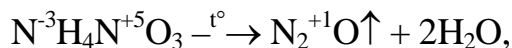
где H₂S – восстановитель; H₂SO₃ – окислитель.

Внутримолекулярные окислительно - восстановительные реакции.

Во *внутримолекулярных* реакциях атомы, меняющие степени окисления, находятся *в одной и той же* молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при *термическом разложении* веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



где KClO₃ за счёт (Cl⁺⁵) – окислитель; KClO₃ за счёт (O⁻²) – восстановитель;



где NH₄NO₃ за счёт (N⁺⁵) – окислитель; NH₄NO₃ за счёт (N⁻³) – восстановитель;

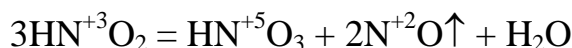


где Pb(NO₃)₂ за счёт (N⁺⁵) – окислитель; Pb(NO₃)₂ за счёт (O⁻²) – восстановитель

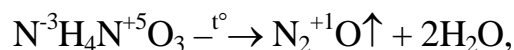


где (NH₄)₂Cr₂O₇ за счёт (Cr⁺⁶) – окислитель; (NH₄)₂Cr₂O₇ за счёт (N⁻³) – восстановитель.

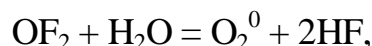
Диспропорционирование (дисмутации) это окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент в составе одного вещества одновременно повышает и понижает степень окисления.



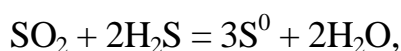
Конпропорционирование (сопропорционирование, конмутации) это окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент, находящийся в различных степенях окисления, составе одного или нескольких выступает в роли окислителя и в роли восстановителя. При этом образуется продукт с элементом в промежуточной степени окисления.



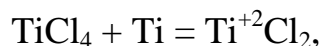
где NH_4NO_3 за счёт (N^{+5}) – окислитель; NH_4NO_3 за счёт (N^{-3}) – восстановитель;



где OF_2 окислитель за счёт O^{+2} , а H_2O – восстановитель за счёт O^{-2} ;



где SO_2 – окислитель за счёт (S^{+4}), а H_2S – восстановитель за счёт (S^{-2});



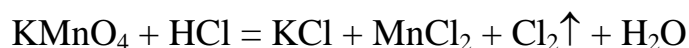
где TiCl_4 окислитель за счёт Ti^{+4} , а Ti^0 – восстановитель.

2.1.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

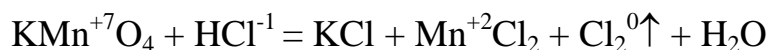
Метод электронного баланса – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. *Число электронов, отданное восстановителем должно быть равно числу электронов, получаемых окислителем.*

Уравнение составляется в несколько стадий:

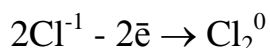
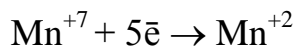
1. Записывают схему реакции.



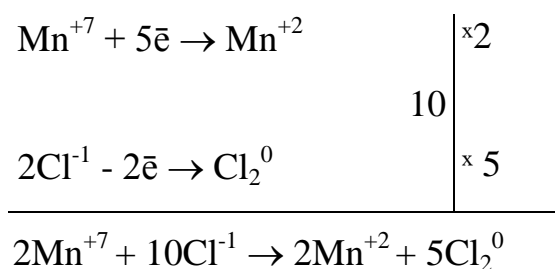
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, у которых она изменяется.



3. Выписывают элементы, изменяющие степени окисления и составляют уравнения полуреакций с указанием числа приобретенных или отданных электронов. Уравнения полуреакций составляются с учётом правил материального баланса:



4. Определяют общее кратное число для отдаваемых и принимаемых электронов. Уравнивают количества отдаваемых и принимаемых в ходе реакции электронов. Для этого используют коэффициенты (у нас 2 и 5) для уравнений полуреакций. Выполняют сложение участников левых и правых частей уравнений с учётом множителей, записывают суммарное сокращённое ионное уравнение.



5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.



Метод электронного баланса позволяет подобрать коэффициенты для окислительно-восстановительных реакций, протекающих между газами, твёрдыми веществами, расплавами и растворами.

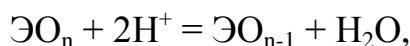
Метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций) метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды позволяет подобрать коэффициенты и к ионам H^+ и OH^- , и к молекулам H_2O . Данный метод удобно применять для реакций с участием веществ, в которых трудно

однозначно определить степени окисления элементов, например, KCNS или органические вещества, например, CH₃-CH₂-OH.

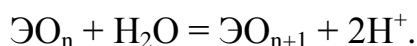
При составлении уравнений полуреакций малорастворимые соли, слабые электролиты и газообразные вещества следует писать в молекулярном виде. Электронно-ионные схемы составляют различно в зависимости от реакции среды.

Реакции в среде сильных кислот:

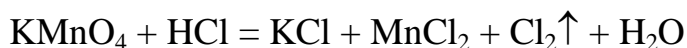
Для составления полуреакций дополнительно используют только ионы водорода и молекулы воды. При этом если нужно отнять у соединения атом кислорода, то его связывают в молекулу воды:



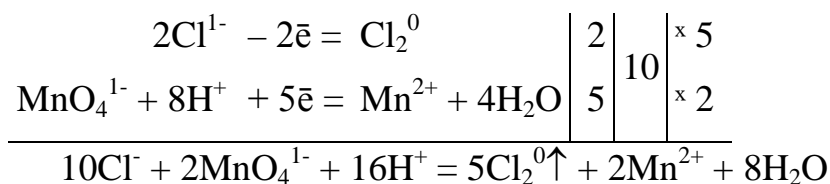
а если нужно добавить атом кислорода, то добавляют молекулу H₂O, при этом освобождается 2 иона H⁺:



Пример: пункты 1 и 2 совпадают с методом электронного баланса.

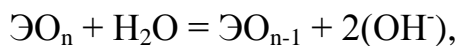


полуреакции составляют с учётом участия кислоты и воды и повторяют действия 4 и 5 из метода электронного баланса:

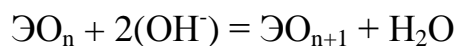


Реакции в среде сильных оснований.

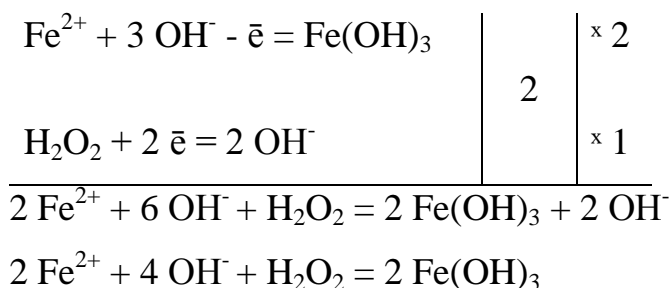
Для составления полуреакций дополнительно используют только ионы гидроксида и молекулы воды. Если нужно отнять атом кислорода, то добавляют молекулу H₂O, а освобождается 2 гидроксид-иона:



а если нужно добавить атом кислорода, то добавляют 2 гидроксид-иона и выделяется молекула воды:



Пример: $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$



Окончательное уравнение реакции:



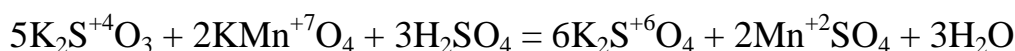
В правой части суммарного ионно-молекулярного уравнения не следует оставлять такие ионы, которые могут образовать друг с другом малодиссоциирующее соединение. например OH^- и H^+ .

2.1.5. Типичные реакции окисления-восстановления

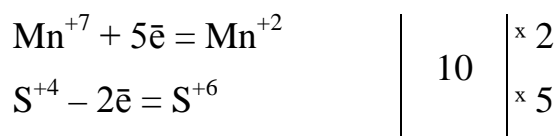
Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя.

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

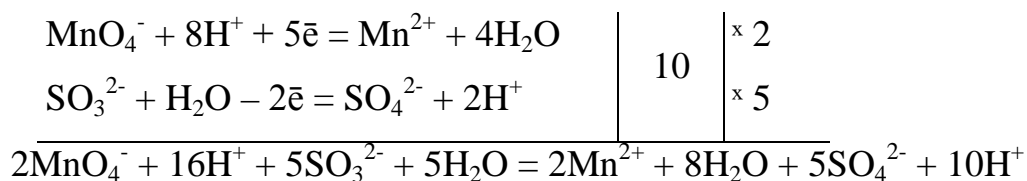
Реакции в кислой среде.

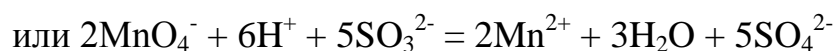


электронный баланс



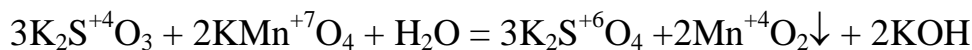
метод полуреакций



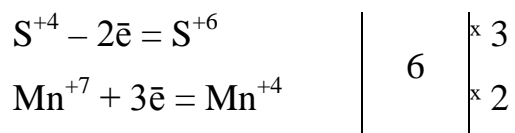


Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при добавлении раствора K_2SO_3 .

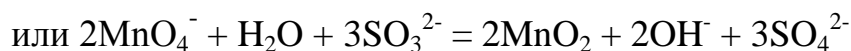
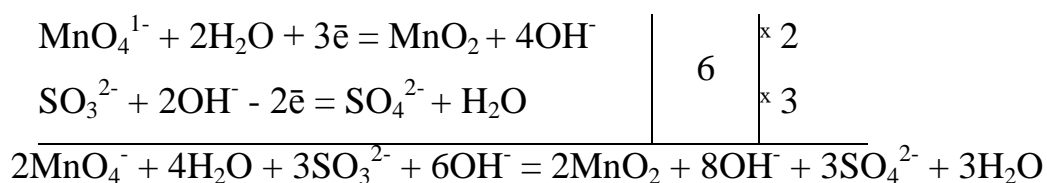
Реакции в нейтральной среде



электронный баланс

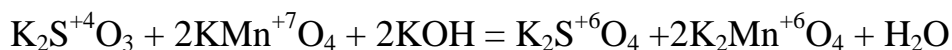


метод полуреакций:

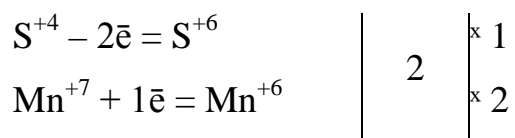


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

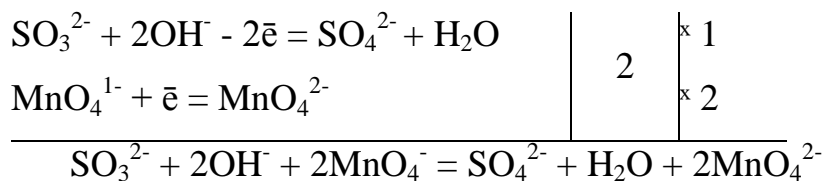
Реакции в щелочной среде.



электронный баланс



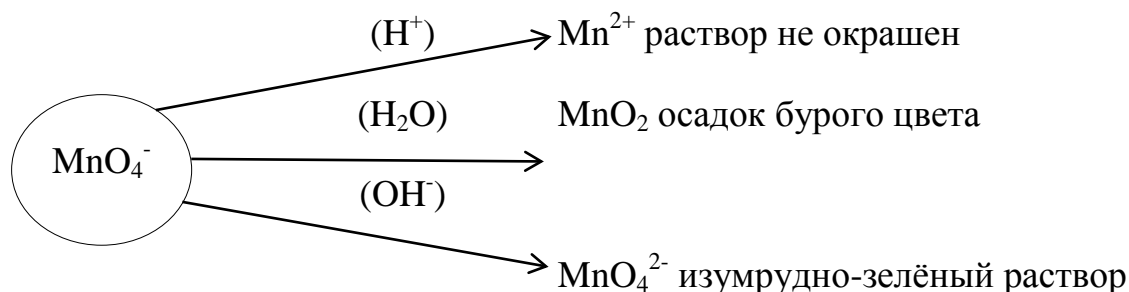
метод полуреакций:



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в изумрудно-зелёный раствор K_2MnO_4 .

Таким образом,

окисленная форма *среда раствора* *восстановленная форма*

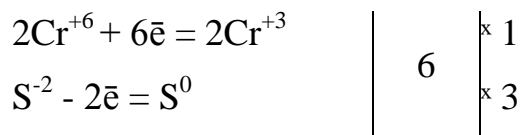


Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя

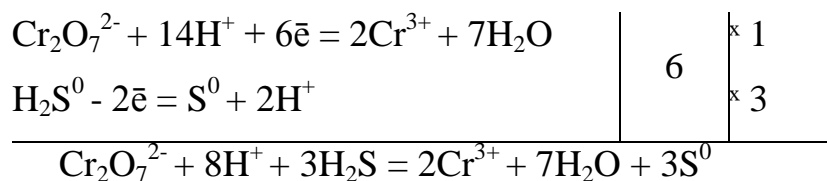
Степень окисления хрома понижается с +6 до +3. Наблюдается изменение окраски реакционной массы с желто-оранжевого цвета до зеленого или фиолетового.



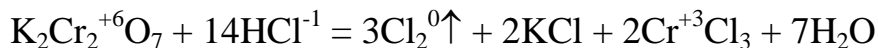
электронный баланс:



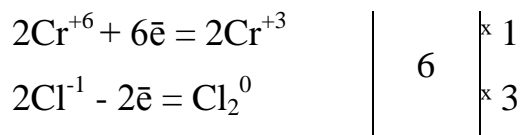
метод полуреакций:



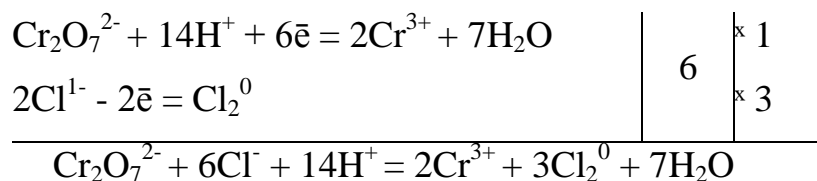
Наблюдается переход окраски раствора из оранжево-жёлтой в зелёную.



электронный баланс:



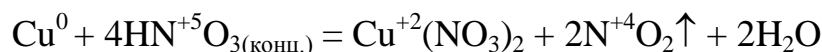
метод полуреакций:



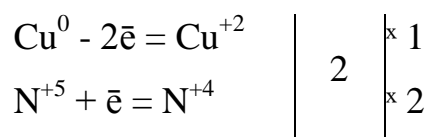
Наблюдается переход окраски раствора из оранжево-жёлтой в зелёную выделяется газ с резким запахом (Cl_2).

Окислительные свойства азотной кислоты

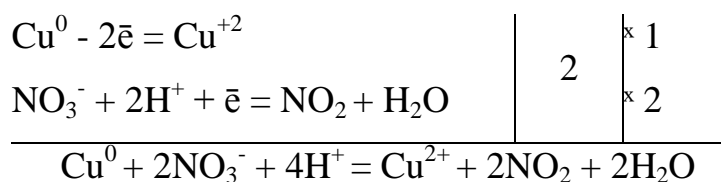
Окислительные свойства молекулы азотной кислоты определяются N^{+5} , который в зависимости от концентрации HNO_3 и силы восстановителя (например, активности металла) принимает от 1 до 8 электронов, образуя при этом одно или несколько соединений из приведённого ряда: N^{+4}O_2 ; N^{+2}O ; N_2^{+1}O ; N_2^0 ; $\text{N}^{-3}\text{H}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$;



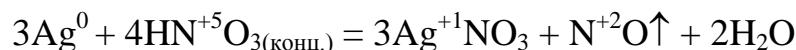
электронный баланс:



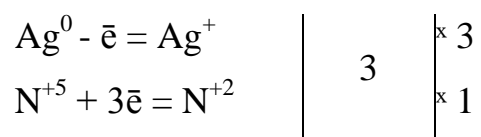
метод полуреакций:



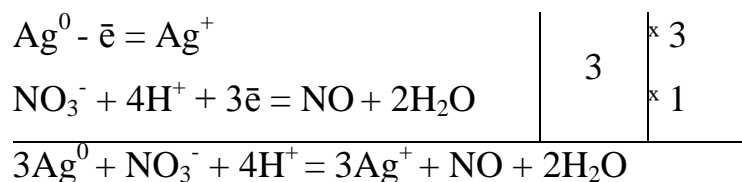
Наблюдается растворение меди и появление голубой окраски раствора.



электронный баланс:



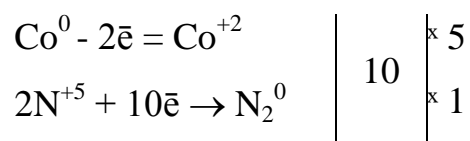
метод полуреакций:



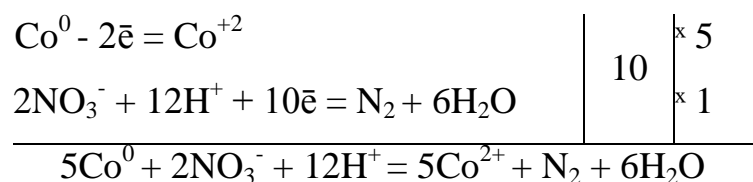
Наблюдается растворение серебра и выделение газа с резким запахом.



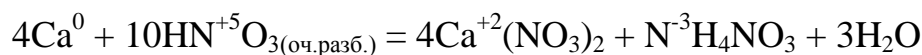
электронный баланс:



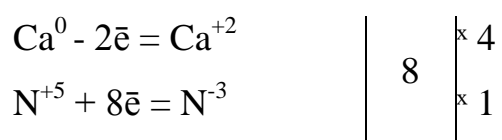
метод полуреакций:



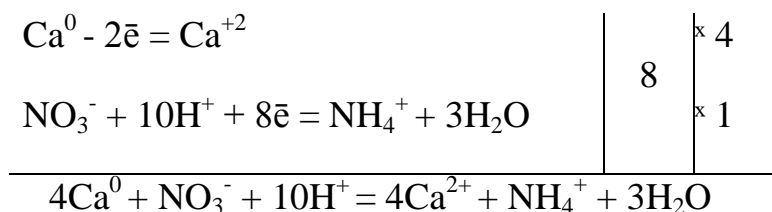
Наблюдается растворение кобальта, окрашивание раствора в розовый цвет и выделение газа без запаха и не поддерживающего горение.



электронный баланс:

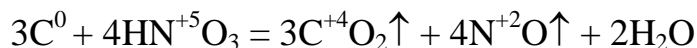


метод полуреакций:

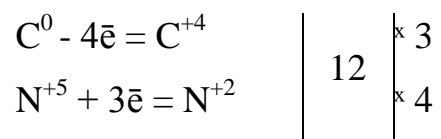


Наблюдается растворение металла.

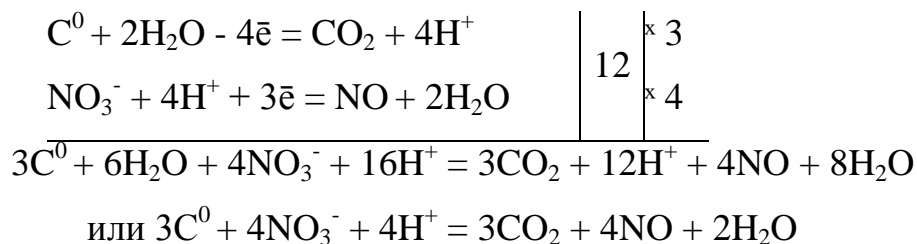
При взаимодействии HNO_3 с неметаллами выделяется, как правило, NO :



электронный баланс:

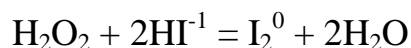


метод полуреакций:

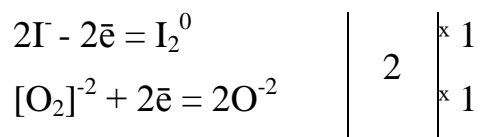


Пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях

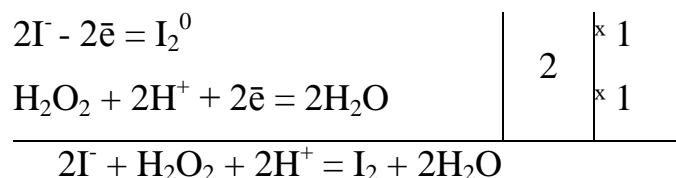
Обычно пероксид водорода используют как окислитель:



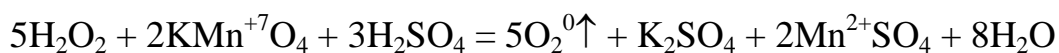
электронный баланс:



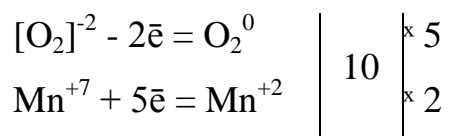
метод полуреакций:



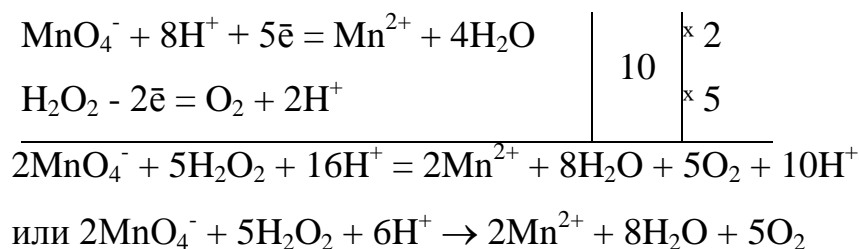
При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя кислород и воду.



электронный баланс:



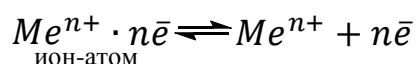
метод полуреакций:



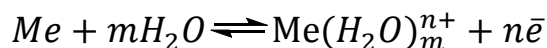
2.2. Гальванический элемент

2.2.1. Понятие об электродном потенциале

Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор собственных ионов. Металлы имеют кристаллическое строение. В узлах решеток расположены ион-атомы, находящиеся в равновесии со свободными электронами:



При погружении металла в раствор начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важной реакцией является взаимодействие поверхностных ион-атомов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами растворителя (воды), ориентированными у поверхности электрода. В результате указанного процесса происходит окисление металла, и его сольватированные (гидратированные) ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:



Металл с поверхности становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл - раствор возникает двойной электрический слой рис.4.

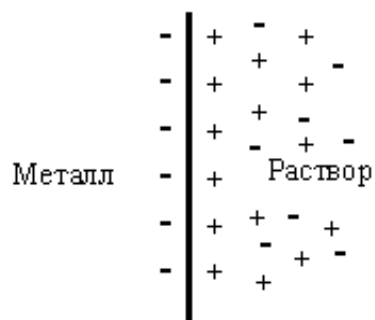
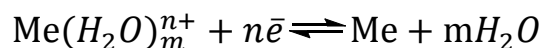
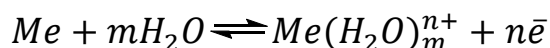


Рис.4. Двойной электрический слой на границе раздела металл – раствор.

Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется электрохимическим потенциалом (ЭП) или потенциалом электрода и обозначается Φ . По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует дальнейшему окислению металла. Наряду с этой реакцией протекает обратная реакция - восстановление ионов металла до атомов.



С увеличением скачка потенциала между электродом и раствором скорость прямой реакции падает, а обратной реакции растет. При некотором значении электродного потенциала (Φ) скорость прямого процесса будет равна скорости обратного процесса. При этом устанавливается равновесие:



Для упрощения гидратационную воду обычно в уравнение реакции не включают и его записывают в виде:



Равновесие имеет динамический характер, т.е. процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом.

Абсолютные значения ЭП экспериментально определить невозможно. Однако можно определить их разность. Для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями ЭП. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, который принят за эталон.

2.2.2. Гальванический элемент (ГЭ) Даниэля-Якоби

Рассмотрим систему, в которой два электрода находятся в растворах собственных ионов. Примером может служить гальванический элемент Даниэля-Якоби, схема которого приведена на рис. 5.

Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . На поверхности цинковой и медной пластин возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие, характеризующееся определенными значениями ЭП.

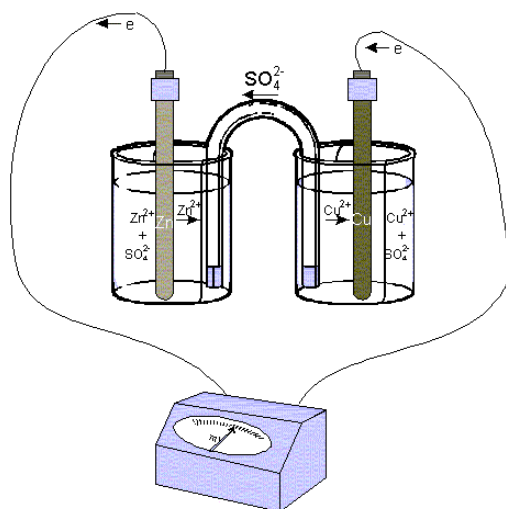
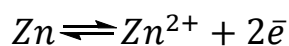


Рис. 5. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби.



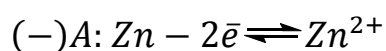
Вследствие большей активности цинка с его поверхности уходит больше ионов и на поверхности металлической пластины возникает большой избыток электронов. Поэтому при замыкании внешней цепи, т.е.

при соединении цинка с медью металлическим проводником, электроны будут переходить от цинка к меди. В результате этого процесса равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разряд дополнительного количества ионов меди.

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. (Чтобы предотвратить явление, известное как “запирание ГЭ”, т.е. дать возможность ионам соли свободно перемещаться из одного раствора в другой, используют солевой мостик. Он представляет собой изогнутую (U-образную) стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия. Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выровняются потенциалы электродов или не растворится цинковая пластина (или не высадятся из раствора все ионы меди).

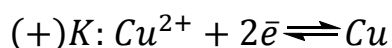
Итак, при работе медно-цинкового элемента протекают следующие основные процессы:

1) реакция окисления цинка



процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами;

2) реакция восстановления ионов меди

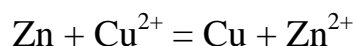


процессы восстановления в электрохимии получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами;

3) движение электронов во внешней цепи;

4) движение ионов в растворе.

Суммируя электродные реакции, получаем:



Вследствие этой химической реакции в ГЭ возникает электрический ток, поэтому ее называют токообразующей.

При схематической записи ГЭ границу раздела между проводником 1-го рода (металлом) и проводником 2-го рода (раствором электролита) обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя чертами. Схема элемента Даниэля-Якоби записывается в виде:



2.2.3. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента

Электродвижущая сила гальванического элемента (ε) – это предельное значение разности электродных потенциалов (напряжений) элемента, при токе через элемент, стремящемся к нулю.

Оно равно разности равновесных потенциалов катода и анода гальванического элемента.

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

По уравнению, связывающему химическую и электрическую энергии при известных значениях энергии Гиббса реакции ΔG , рассчитывают величину ε :

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \varepsilon,$$

где n – число электронов, участвующих в процессе;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

ε – напряжение гальванического элемента.

При стандартных условиях, т.е. при концентрациях реагентов и продуктов реакции, равных 1 моль/л, температуре 298 К и давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па:

$$\varepsilon^0 = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F}$$

где ε^0 – стандартное напряжение гальванического элемента.

Откуда стандартная энергия Гиббса реакции элемента Даниэля-Якоби:

$$\Delta G^0(298 \text{ K}) = -212,3 \text{ кДж/моль} = -212,3 \text{ кВт} \cdot \text{с/моль}.$$

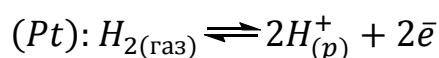
Стандартное напряжение элемента Даниэля-Якоби равно:

$$\varepsilon^0 = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} = \frac{-212,3 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{с/моль}}{2 \cdot 96500 \text{ А} \cdot \text{с/моль}}$$

2.2.4. Потенциалы газовых электродов

Существуют металлы, отличающиеся высокой химической стойкостью (платина, золото и др.), которые практически не могут «посылать» свои ионы в раствор. Электроды, изготовленные из подобных металлов, называют инертными.

Однако такие металлы могут адсорбировать молекулы, атомы и ионы других веществ. Например, платина адсорбирует на своей поверхности многие газы и, в частности, водород. Если такая платиновая пластина, насыщенная адсорбированным водородом, находится в растворе, содержащем катионы H^+ (H_3O^+), то на поверхности ее будет протекать следующий процесс:



Такой электрод называется водородным ($\text{H}_2, \text{Pt} \mid 2\text{H}^+$). Водородный электрод рис.б относится к газовым электродам. В этом электроде скачок потенциала отвечает установлению равновесия между катионами H^+ и молекулами H_2 через посредство платиновой поверхности, имеющей свободные электроны и адсорбирующей водород.

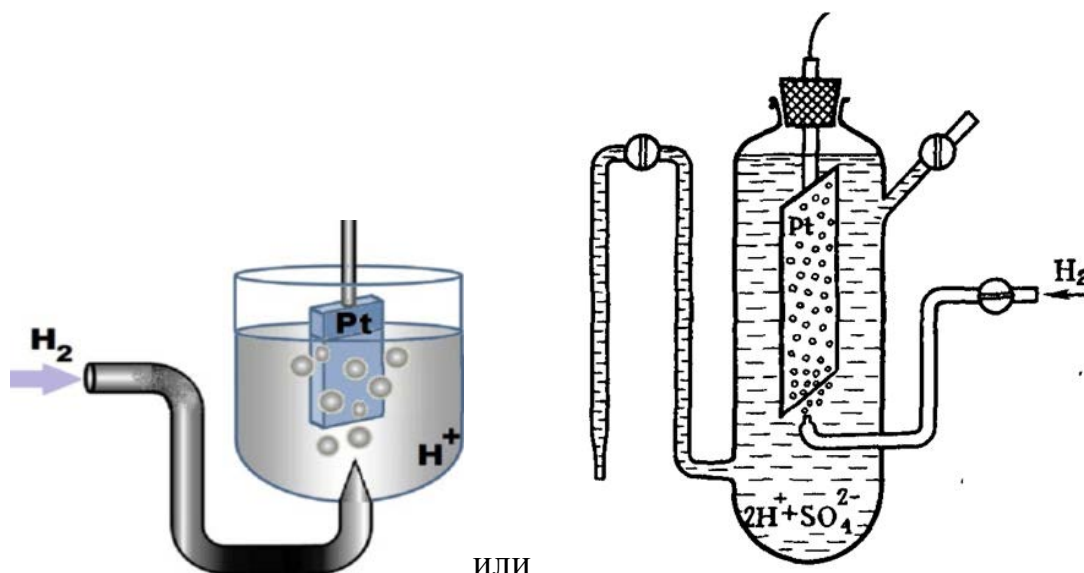


Рис. 6. Схема водородного электрода

Уравнение Нернста для водородного электрода имеет вид:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot \lg C(H^+)$$

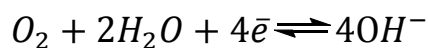
Учитывая, что $\lg C(H^+) = -pH$, получим:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH$$

Аналогично водородному электроду можно создать кислородный электрод. Для этого металлическую пластину, например, Pt, необходимо привести в контакт с O_2 и раствором, содержащим ионы, которые образуются при восстановлении кислорода (ионы OH^-)



На кислородном электроде протекает реакция, выражаемая уравнением:



Можно рассчитать потенциал кислородного электрода при любых значениях pH и давлении кислорода. Если $p = 1$ атм (101 кПа), то

$$\varphi_{O_2/4OH^-} = 1,23 - 0,059 \cdot pH$$

Зависимость потенциала водородного и кислородного электродов от pH растворов приведена на рис. 7.

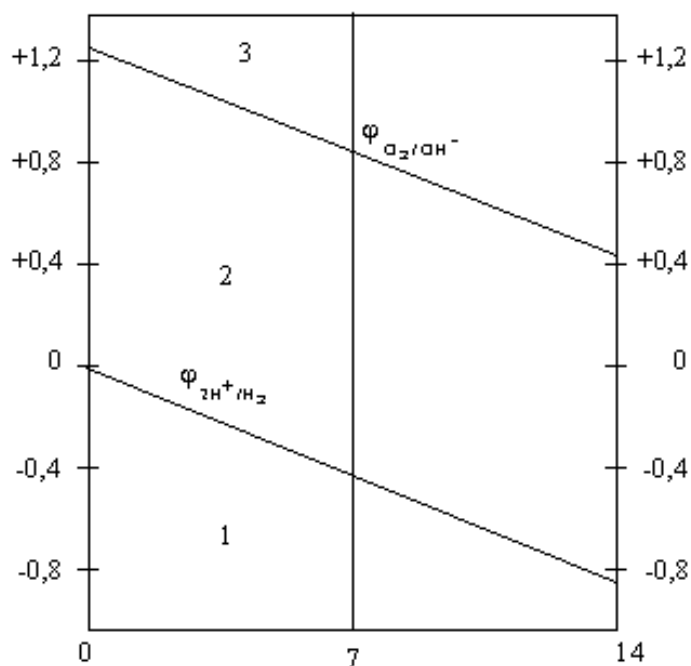
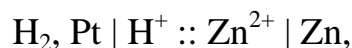


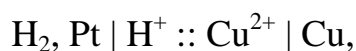
Рис. 7. Зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от рН среды (диаграмма Пурбэ)

2.2.5. Водородная шкала потенциалов

Наиболее часто в качестве электрода сравнения (эталона) принято использовать водородный электрод. Поэтому измеряют напряжение гальванического элемента, составленного из исследуемого и стандартного водородного электрода, стандартный электрохимический потенциал которого принимают равным нулю. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева – водородный электрод, справа – измеряемый электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения потенциала цинкового электрода имеет вид:



а схема элемента для измерения потенциала медного электрода:



Напряжение гальванического элемента равно разности потенциалов правого и левого электродов:

$$\varepsilon = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}}$$

А так как потенциал левого электрода условно принимают равным нулю, то напряжение измеряемого элемента будет равно потенциалу правого электрода, т.е. стандартному электродному потенциалу. Для водородно-цинкового элемента напряжение равно:

$$\varepsilon = \varphi_{Zn^{2+}/Zn} - \varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 \text{ В}$$

т.е. водородный электрод имеет меньший отрицательный заряд, чем цинковый. Таким образом, во внешней цепи электроны перемещаются от цинкового электрода к водородному. Для медно-водородного электрода:

$$\varepsilon = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,337 \text{ В}$$

т.е. медный электрод заряжен более положительно, чем водородный. Таким образом, во внешней цепи электроны перемещаются от водородного электрода к медному. Тогда стандартное напряжение для элемента Даниэля-Якоби равно:

$$\varepsilon^0 = \varphi_k - \varphi_a = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В}$$

Стандартные электродные потенциалы металлических электродов в водных растворах приведены в справочной литературе. Величины стандартных ЭП металлов (E^0 или φ^0) являются мерой восстановительной способности их атомов и мерой окислительной способности ионов металлов. Чем более отрицательное значение имеет потенциал системы Me^{n+}/Me , тем более сильной восстановительной способностью обладает атом. И наоборот, чем более положителен потенциал металлического электрода, тем более сильной окислительной способностью обладают его ионы. Например, к наиболее сильным восстановителям (в водном растворе) относится литий ($\varphi_{Li^+/Li}^0 = -3,04 \text{ В}$), а к наиболее сильным окислителям – ионы золота Au^{3+} , Au^+ ($\varphi_{Au^{3+}/Au}^0 = +1,50 \text{ В}$, $\varphi_{Au^+/Au}^0 = +1,69 \text{ В}$).

2.2.6. Потенциалы металлических электродов

Электрохимический потенциал любой окислительно-восстановительной системы, находящейся в нестандартных условиях, можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окислен.}}}{a_{\text{восстан.}}} [B]$$

где: φ – электрохимический потенциал окислительно-восстановительного электрода, В;

φ^0 – стандартный электрохимический потенциал этого же электрода, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К)

T – температура, К;

n – число электронов в уравнении электродной реакции;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;

$a_{\text{окислен.}}$, $a_{\text{восстан.}}$ – активности окисленной формы восстановителя (Me^{n+}) и восстановленной формы окислителя (Me) в электродной реакции.

Подставив в уравнение Нернста $T = 298 \text{ K}$, R, F и введя множитель 2,3 (переход к десятичным логарифмам), получим:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окислен.}}}{a_{\text{восстан.}}}; [B]$$

Уравнение Нернста для металлического электрода имеет вид:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентрации ($a \approx C$):

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

Величина $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ называется стандартным ЭП металлического электрода. Значение ЭП металлического электрода равно величине стандартного ЭП металлического электрода при концентрации ионов металла в растворе, равной 1 моль/л. Таким образом, **стандартный**

электродный потенциал (напряжение) – напряжение гальванического элемента, содержащего в качестве левого электрода стандартный водородный электрод, а в качестве правого электрода – измеряемый электрод, в условиях, когда активности всех участников окислительно-восстановительной реакции равны единице, а внешнее давление составляет 1 атм.

2.2.7. Поляризация в электрохимических процессах

Равновесные потенциалы электродов могут быть определены в условиях отсутствия в цепи тока. При прохождении электрического тока потенциалы электродов меняются. Это явление называют **поляризацией**:

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_p,$$

где $\Delta\varphi$ - поляризация;

φ_i - потенциал электрода при прохождении тока;

φ_p - равновесный потенциал ($i = 0$).

Так как поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, то различают катодную $\Delta\varphi_K$ и анодную $\Delta\varphi_A$ поляризации.

Любая электрохимическая реакция многостадийна. Условно ее можно разбить на 3 стадии: 1) подвод реагентов к электроду; 2) собственно электрохимическая реакция; 3) отвод продуктов реакции от электрода.

Если бы все эти стадии протекали мгновенно, то потенциал электрода при прохождении тока не изменялся бы и, соответственно, поляризация была бы равна нулю. Однако, все три стадии протекают с конечными скоростями, причем одна из них лимитирует всю реакцию и для ее ускорения необходимо изменение потенциала электрода, т.е. поляризация. Следовательно, возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. Соответственно, в зависимости от характера замедленной стадии на электроде возникает или концентрационная, или электрохимическая поляризация.

Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется **концентрационной поляризацией**.

Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий реакций, называется **электрохимической поляризацией (перенапряжением)**.

Потенциал **катода** в любой электрохимической системе при прохождении электрического тока становится **более отрицательным**, а потенциал **анода** – **более положительным**.

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют **поляризационной кривой**. На рис. 8 представлены поляризационные кривые электродов.

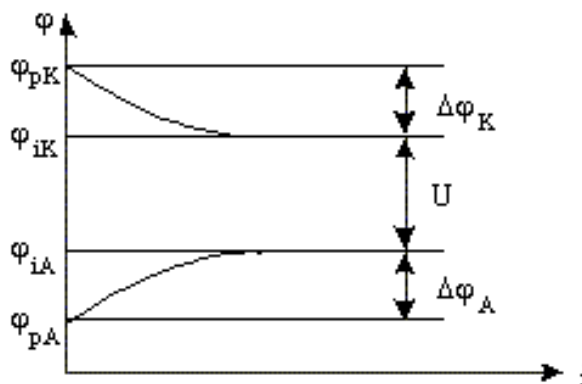


Рис. 8. Поляризационные кривые электродов.

Плотность тока:

$$i = \frac{I}{S},$$

где I - сила тока, А;

S - площадь электродов, м^2 .

Величину поляризации электрода можно определить по разности между потенциалом при прохождении тока и равновесным потенциалом φ_p . А разность потенциалов катода и анода при прохождении тока называется напряжением.

$$U = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}}$$

Таким образом, напряжение гальванического элемента при прохождении электрического тока меньше его напряжения при $I \approx 0$ вследствие поляризации электродов и омических потерь.

$$U = E_0 - \Delta\varphi_{\text{К}} - \Delta\varphi_{\text{А}} - I \cdot R$$

2.3. Электролиз

2.3.1. Общее понятие об электролизе

Электролизом называют процессы, происходящие на электродах в растворах и расплавах электролитов под действием постоянного электрического тока, подаваемого от внешнего источника тока.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Для этого процесса $\Delta G > 0$, при стандартных условиях он самопроизвольно не идет.

Ячейка для электролиза, называемая электролизером (рис. 9), состоит из двух электродов и электролита.

Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), у электролизера подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу источника тока.

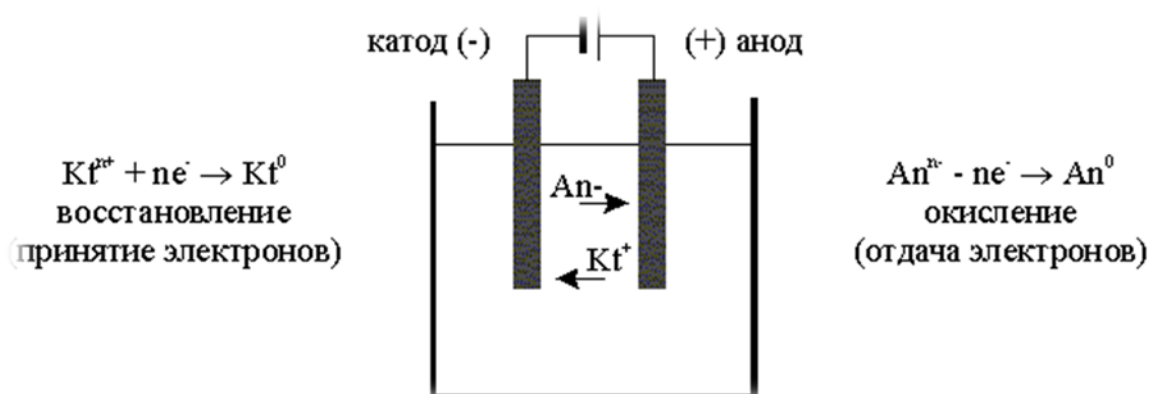


Рис. 9. Схема, иллюстрирующая принцип действия электролизера

Положительно заряженные ионы – катионы перемещаются к отрицательному электроду – катоду, а отрицательно заряженные ионы – анионы перемещаются к положительному электроду – аноду. Таким образом, сущность процесса электролиза заключается в том, что *на катоде происходит процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления.*

Для практического осуществления электролиза конкретного электролита необходимо определенное минимальное пороговое напряжение. Это напряжение называется напряжением разложения электролита $U_{н.р.}$. Повышение напряжения, необходимое для развития процесса электролиза, обусловленное поляризацией электродов и омическими потерями, называется перенапряжением.

$$U = (\varphi_A - \varphi_K) + \Delta\varphi_{поляриз.} + I \cdot R$$

При наличии перенапряжения потенциал *катада* становится *более отрицательным*, а потенциал *анода* – *более положительным* (рис.10).

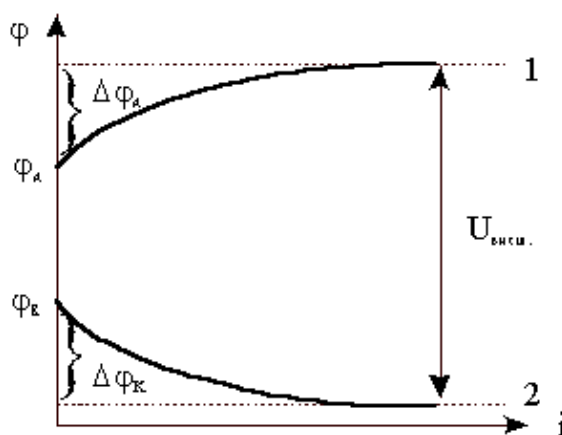


Рис. 10. Поляризация электродов при электролизе. 1 – поляризация анода, 2 – поляризация катода

Увеличение напряжения по сравнению с э.д.с. приводит к перерасходу электрической энергии.

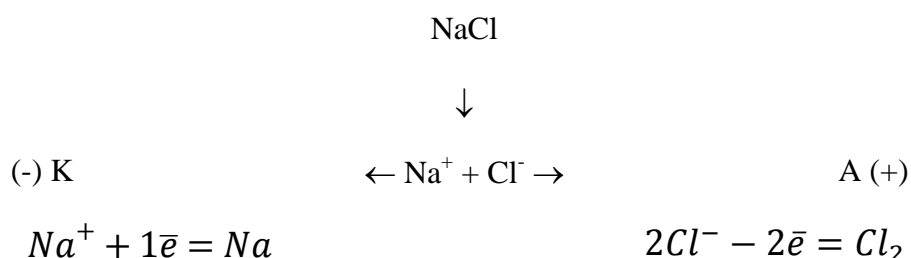
2.3.2. Электролиз расплавов электролитов

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия.

Под действием температуры ионная кристаллическая решетка NaCl разрушается на ионы Na^+ и Cl^- . Если погрузить в расплавленную соль два графитовых (инертных) электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будут происходить следующие реакции:

а) восстановление ионов Na^+ до металлического натрия (катодный процесс).

б) окисление ионов Cl^- до газообразного хлора (анодный процесс).



Суммируя уравнения катодного и анодного процессов, (с учетом электронного баланса) получим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую при электролизе:



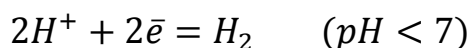
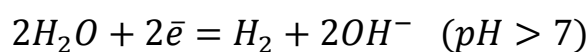
2.3.3. Электролиз растворов электролитов

При электролизе растворов электролитов происходит конкуренция между растворенным веществом и растворителем за участие в электродных процессах. Например, в водных растворах солей кроме анионов и катионов соли всегда имеются молекулы H_2O и ионы H^+ и OH^- . При наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекул электрохимически активных веществ возможно протекание нескольких электродных реакций.

Для объяснения электродных процессов, происходящих при электролизе разбавленных водных растворов электролитов, можно руководствоваться следующими правилами:

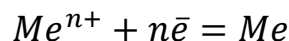
На *катоде* в первую очередь восстанавливаются (принимают электроны) катионы с наиболее высокими (максимальными) значениями электродного потенциала (сильные окислители).

1. Если электродный потенциал катиона $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} < -1,6 \text{ В}$, то на катоде восстанавливаются ионы H^+ молекулы H_2O с выделением H_2 и накоплением в растворе OH^- :



2. При значении стандартного электродного потенциала катиона

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} \geq 0 \text{ В}$, на катоде восстанавливаются только ионы металла, а разряд ионов H^+ не происходит:



3. Если $-1,6 \text{ В} < \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} < 0 \text{ В}$, то на катоде протекают два процесса: восстановление ионов H^+ и ионов металла. Это обусловлено тем, что, во-первых, потенциал водородного электрода зависит от pH раствора:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH},$$

во-вторых, выделение водорода на катоде происходит с более высоким перенапряжением по сравнению с перенапряжением разряда многих металлов.

Таким образом, при некоторой плотности тока потенциал выделения водорода становится отрицательнее, чем потенциал выделения металла (рис.11).

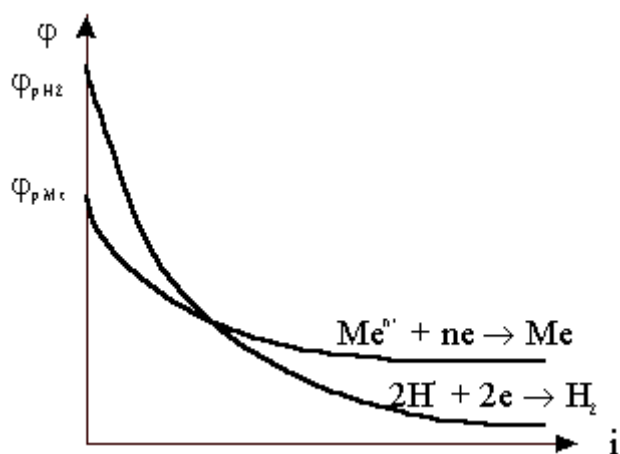


Рис. 11. Поляризационные кривые катодного выделения водорода и металла, полученные на Pt электроде.

Высокое водородное перенапряжение (см. определение стр. 85) – явление положительное, благодаря этому, из водных растворов удастся выделять на катоде марганец, цинк, хром, железо, кадмий, кобальт, никель и другие металлы.

Все вышесказанное можно представить следующей схемой:

Ряд разряжаемости на катоде (для распространенных катионов)

$K^+, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$ Трудно разряжаемые	$H^+, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$ →	Cu^{2+}, Ag^+ Легко разряжаемые
Продукты электролиза в водном растворе		
Только H_2	Металл и H_2	Только металл

На *аноде*, в первую очередь, окисляются (отдают электроны) анионы с *минимальным* значением электродного потенциала (сильные восстановители).

1) К таким анионам относятся $I^-, Br^-, S^{2-}, OH^-, Cl^-$. Потенциал кислородного электрода в широкой области pH меньше потенциалов галогидных ионов (за исключением иона I^-).

$$\varphi_{O_2/4OH^-} = 1,23 - 0,059 \cdot pH$$

Однако при наличии в растворе ионов галогенов вследствие высокой поляризации реакции выделения O_2 в первую очередь на аноде выделяется йод, затем – бром. При наличии ионов Cl^- в растворе при малых плотностях тока идет выделение O_2 , при высоких плотностях тока – выделение хлора (рис. 12).

2) Кислородсодержащие анионы (NO_3^- , PO_4^{3-}) не способны окисляться. Фторид- и сульфат- ионы (F^- , SO_4^{2-}), характеризующиеся слишком высокими для восстановителей значениями электродных потенциалов ($\varphi^\circ > 2$ В), в водных растворах не окисляются. Вместо них на нерастворимом аноде окисляются ионы OH^- и H_2O с выделением кислорода и накоплением в растворе ионов H^+ .

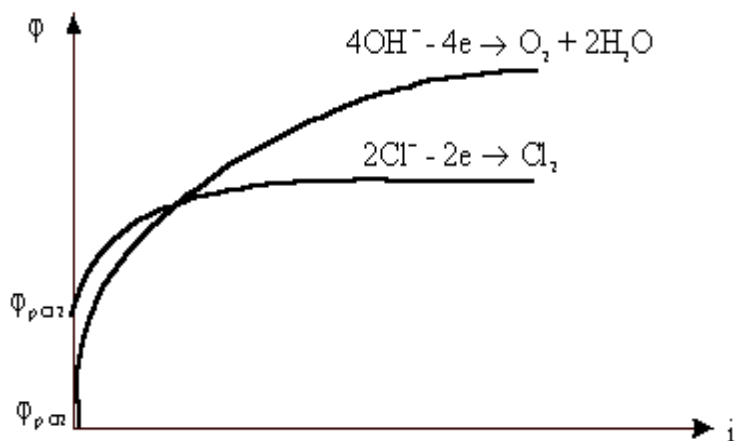
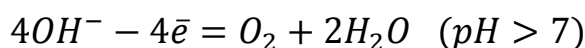
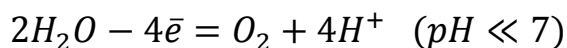


Рис. 12. Поляризационные кривые анодного выделения O_2 и Cl_2



3) Возможно окисление атомов металла (растворение анода).

Рассмотрим электролиз с нерастворимым анодом водных растворов нескольких солей.

1. Раствор Na_2SO_4 ($\text{pH} = 7$) (рис.13).

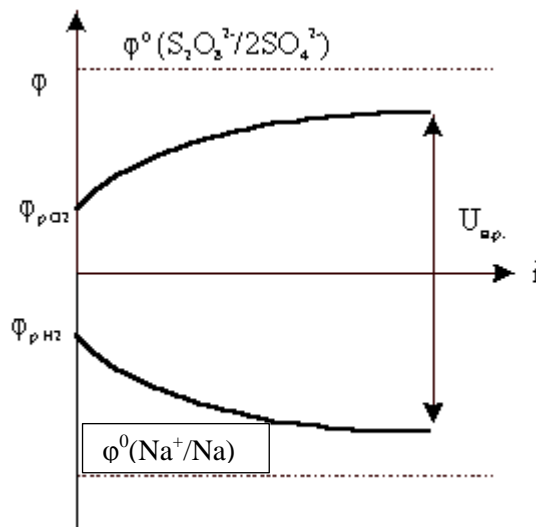
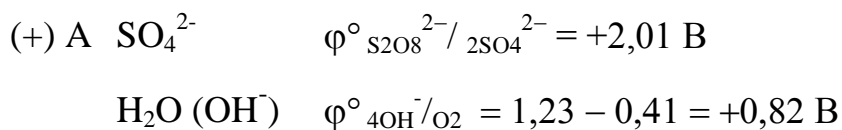
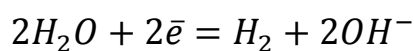


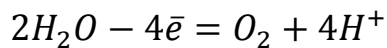
Рис. 13. Поляризационные кривые выделения O_2 и H_2



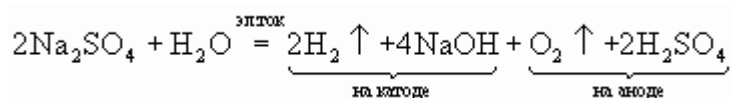
Так как $\varphi^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} < \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$, то на катоде выделяется водород:



Так как $\varphi^\circ_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}} > \varphi^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$, то на аноде выделяется кислород:

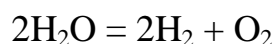


Суммарное уравнение процесса:



Таким образом, этот процесс может быть использован для получения щелочей и кислот, если катодное и анодное пространства разделены пористой полупроницаемой перегородкой – диафрагмой, препятствующей смешению анодных и катодных продуктов электролиза.

Если не принимать специальных мер, то суммарный процесс при электролизе запишется в виде:



2) Раствор $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ ($\text{pH} = 0$) (рис.14.).

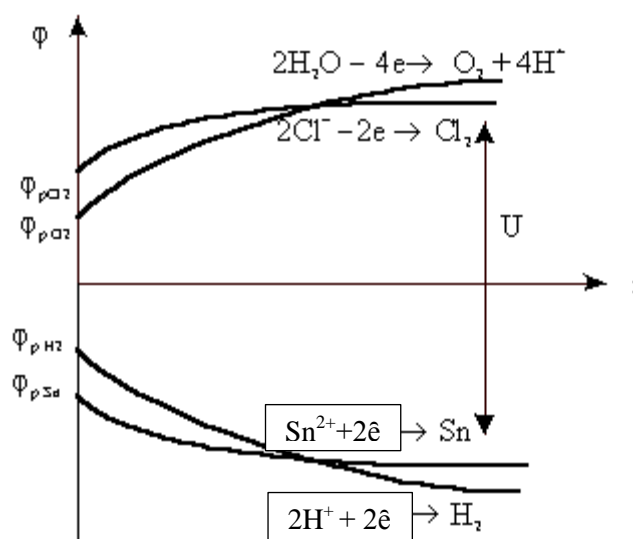
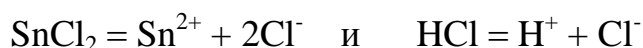
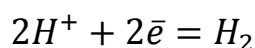


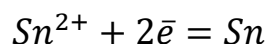
Рис. 14. Поляризационные кривые



Как видно, равновесный потенциал оловянного электрода отрицательнее потенциала водородного электрода. При малых плотностях тока на катоде выделяется H_2 .

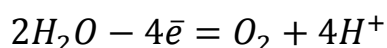


Но перенапряжение выделения водорода больше, чем перенапряжение выделения олова, поэтому при повышении плотности тока начинает выделяться и олово. При высокой плотности тока на электроде выделяется, в основном, олово.

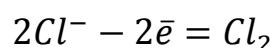


Выделяющийся водород взрывает олово и не дает ему осаждаться в виде компактной массы.

Как видно, равновесный потенциал кислородного электрода меньше, чем равновесный потенциал хлорного электрода. Однако, выделение кислорода протекает со значительно более высокой поляризацией, чем выделение Cl_2 . Поэтому при малых плотностях тока выделяется лишь O_2 .



При высоких плотностях тока выделяется, в основном, хлор.



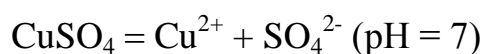
2.3.4 Электролиз с растворимым анодом

До сих пор были рассмотрены случаи электролиза с нерастворимыми (пассивными) электродами, когда материалы электродов не претерпевали никаких изменений. Важными являются случаи электролиза с растворимыми анодами. Само название анодов говорит о том, что такие электроды под действием внешнего напряжения растворяются, т.е. в процессе окисления участвуют материалы анодов. К растворимым относятся медные, оловянные, серебряные, никелевые, цинковые, кобальтовые, кадмиевые аноды ($\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < +1,23 \text{ В}$).

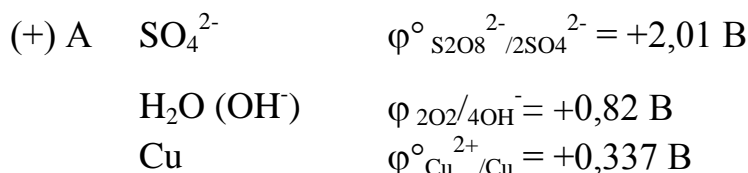
При электролизе водных растворов на растворимом аноде возможно протекание следующих процессов:

1. окисление анода;
2. окисление анионов раствора;
3. окисление молекул воды.

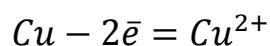
В первую очередь на аноде пойдет процесс с наименьшей величиной электрохимического потенциала. Например, при электролизе водного раствора CuSO_4 с медным анодом:



На аноде:

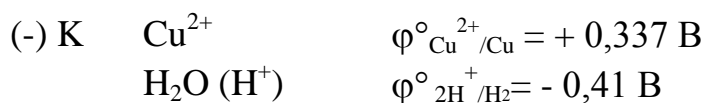


Наименьшее значение электрохимического потенциала – для меди. Поэтому на аноде окисляется медь (т.е. материал анода):

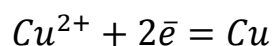


Катионы меди из металлической решетки переходят в раствор.

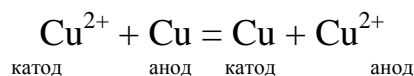
На катоде:



Восстанавливаются ионы меди:



Таким образом, сущность этого процесса сводится к переносу ионов металла с анода на катод.



Как видим, в случае растворимых анодов никаких принципиальных отличий от случаев электролиза с нерастворимыми анодами нет, и процессы, протекающие на электродах, подчиняются тем же закономерностям.

2.3.5. Законы электролиза

Количественные соотношения при электролизе были исследованы английским физиком М. Фарадеем и описаны двумя законами.

Первый закон Фарадея. *Масса веществ, выделяющихся на электродах, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит.*

$$m = k \cdot Q, \text{ где}$$

Q – количество электричества (Кл),

k – константа, электрохимический эквивалент.

$$\text{Так как } Q = I \cdot \tau, \text{ то } m = k \cdot I \cdot \tau, \text{ где}$$

I – сила тока в амперах (А);

τ – продолжительность электролиза в секундах (с).

Второй закон Фарадея. *Равные количества электричества выделяют при электролизе из различных электролитов эквивалентные количества вещества.*

$$n_{\text{эк}}(A) = n_{\text{эк}}(B) \text{ или}$$

$$\frac{m(A)}{M_{\text{эк}}(A)} = \frac{m(B)}{M_{\text{эк}}(B)}$$

Для восстановления на катоде и окисления на аноде 1 моль эквивалентов вещества через электролит должно пройти 96500 кулонов электричества. Это количество электричества называют числом Фарадея (F).

$$F = N_A \cdot q_e$$

где N_A – число Авагадро, $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹

q_e – заряд электрона, $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл

$$F = I \cdot \tau = 96500 \text{ Кл/моль.}$$

Оба закона можно свести в одну формулу:

$$m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

где m – масса вещества (г);

$M_{\text{эк}}$ – молярная масса эквивалентов выделившегося вещества (г/моль);

$$M_{\text{эк}} = \frac{M}{Z}$$

где M – молярная масса выделившегося вещества (г/моль);

Z – число эквивалентности, равное числу электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления на электродах при получении 1 моль вещества.

Если необходимо рассчитать объем газа, выделившегося в процессе электролиза, то выражение законов Фарадея может быть записано следующим образом:

$$V^0 = \frac{V_{\text{эк}} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

где V^0 – объем выделившегося газа при н.у., (л);

$V_{\text{эк}}$ – молярный объем эквивалентов газа (л/моль);

$$V_{\text{эк}} = \frac{V_m}{Z}$$

где V_m – молярный объем газа, равный 22.4 л/моль.

В случае параллельных процессов часть количества электричества расходуется на выделение одного вещества, часть – на выделение другого. Доля общего количества электричества (в процентах), которая расходуется на выделение одного из веществ, называется выходом по току этого вещества:

$$\text{ВТ}_A = \frac{Q_A}{Q} 100\%$$

где ВТ – выход по току вещества А;

Q_A – количество электричества, израсходованное на превращение вещества А;

Q – общее количество электричества, прошедшее через электрод.

Так как по первому закону Фарадея

$$m = k \cdot Q, \text{ то}$$

$$BT_A = \frac{m_A}{m} \cdot 100\%$$

где m_A – масса реально выделенного вещества А на электроде;
 m – теоретическая масса вещества А, рассчитанная по закону Фарадея.

2.3.6. Применение электролиза

Электролиз широко используется в различных областях народного хозяйства.

В энергетике водород, полученный электролизом, используют для охлаждения генераторов на тепловых и атомных электростанциях.

Электролизом растворов (водных и неводных) получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы. В этих процессах используют нерастворимые аноды.

Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий и кальций, а также сплавы некоторых металлов.

Метод электролиза используют для рафинирования (очистки) металлов: меди, золота, серебра, свинца, олова и др. При рафинировании анодом служит очищаемый металл. На аноде растворяется основной металл и примеси, потенциал которых отрицательнее потенциала основного металла. Примеси, имеющие более положительный потенциал, выпадают из анода в виде шлама.

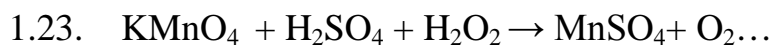
Электролиз используется для нанесения металлических покрытий на металлы и пластмассы (гальванические покрытия). При этом катодом служит обрабатываемое изделие, анодом – или металл покрытия, или нерастворимый электрод.

2.4. Задания к теме ОВР

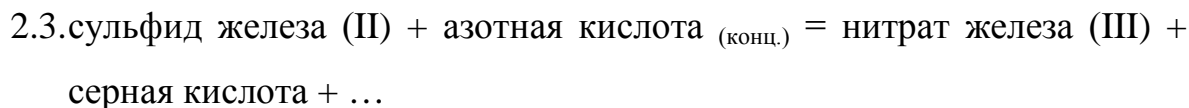
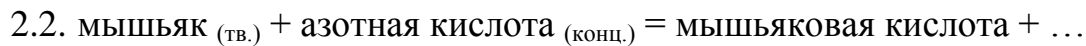
1. Составьте подробный электронный баланс, подберите коэффициенты в уравнении, дописав при этом формулы недостающих участников реакции. Определите эквивалентную массу ($M_{\text{ЭК}}$) окислителя и

восстановителя. Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

- 1.1. $\text{Sb}_2\text{S}_5 + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \dots$
- 1.2. $\text{Sb}_2\text{S}_5 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HSbO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} \dots$
- 1.3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 \dots$
- 1.4. $\text{CH}_2\text{O} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{MnSO}_4 \dots$
- 1.5. $\text{FeCrO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \dots$
- 1.6. $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \dots$
- 1.7. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \dots$
- 1.8. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KNO}_2 \dots$
- 1.9. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} \dots$
- 1.10. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 \dots$
- 1.11. $\text{NaJ} + \text{NaJO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{J}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \dots$
- 1.12. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \dots$
- 1.13. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{MnSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 \dots$
- 1.14. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{BiONO}_3 \dots$
- 1.15. $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{S} \dots$
- 1.16. $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} \dots$
- 1.17. $\text{Au} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} \dots$
- 1.18. $\text{HgS} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{S} + \text{NO} \dots$
- 1.19. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SeO}_2 \rightarrow \text{Se} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{NaOH} \dots$
- 1.20. $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{MnCl}_2 \dots$
- 1.21. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \dots$
- 1.22. $\text{Sb}_2\text{S}_5 + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \dots$



2. Составьте уравнения реакций и подберите коэффициенты методом электронно-ионного баланса:



3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

3.1. Основные понятия координационной химии

3.1.1. Понятие о координационных соединениях

К концу XIX в. был накоплен обширный экспериментальный материал, показывающий, что многие молекулы с уже реализованными химическими связями способны вступать в дальнейшее взаимодействие с образованием более сложных молекул второго порядка.

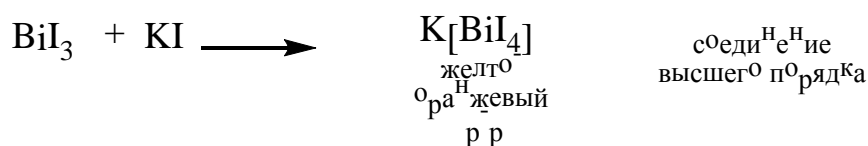
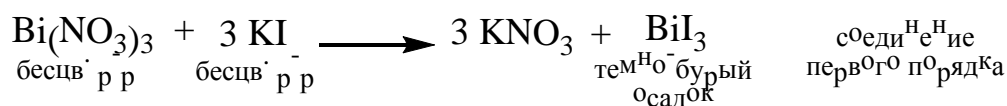
Существенный вклад в развитие этой области химии внесли работы Альфреда Вернера. Ему удалось выявить то общее, что присуще целому классу соединений, а не только объяснять индивидуальные особенности в свойствах отдельных соединений. В качестве общего он выделил центральный атом, внешнюю и внутреннюю координационные сферы. В 1893 г. А. Вернер выдвинул, так называемую, координационную теорию.

Основные моменты теории А. Вернера:

1. Помимо главных валентностей, у атомов существует также побочные валентности, которые проявляют себя при некоторых реакциях.

2. Насыщение главных валентностей лежит в основе образования соединений первого порядка (простейших бинарных соединений типа H_2O , HCl , NH_3 , $CuCl_2$ и т.д.).

3. Насыщение побочных валентностей лежит в основе образования соединений высшего порядка, являющихся продуктами сочетания соединений первого порядка ($NH_3 \times HCl - NH_4Cl$, $Fe(CN)_2 \times 4KCN - K_4[Fe(CN)_6]$, $AlCl_3 \times 6H_2O - [Al(H_2O)_6]Cl_3$, и т.д.).



Основным пунктом теории Вернера явилось признание централизованного строения координационного соединения. Все группы, входящие в его состав, располагаются определенным образом вокруг иона металла-комплексообразователя, который Вернер назвал центральным атомом. Он впервые выдвинул предположение о внутренней координационной сфере согласно которому различие между группами внутренней сферы и внешнесферными ионами сводится к различию между ковалентной и ионной связью.

Существует несколько определений комплексных (координационных) соединений:

В большинстве случаев в молекулярном виде координационные соединения могут рассматриваться как состоящие из простых, способных к самостоятельному существованию молекул (А.Вернер).

Координационными называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома (акцептора электронов), окруженного лигандами (донорами электронов). Лиганды способны ступенчато и обратимо отщепляться от центрального атома по гетеролитическому типу (Ю.Н. Кукушкин).

Комплексным называется такое индивидуальное химическое соединение, которое отвечает трем признакам: 1) содержание атомов не менее трех различных элементов (кроме водорода); 2) содержание хотя бы одного многоатомного структурного фрагмента (или иона, в котором присутствуют атомы не менее двух видов, причем хотя бы в одном структурном фрагменте соединения (или иона) по крайней мере один из атомов является центральным; 3) в качестве центрального атома выступает атом металла (Киселев Ю.М.)

Типичные комплексы – это сложные молекулярные частицы, образованные в результате донорно-акцепторного взаимодействия атома (иона), называемого центральным атомом (ионом) или комплексообразователем, и заряженных или нейтральных частиц (лигандов), способных к независимому

существованию в средах (в растворе, расплаве, твёрдой и газовой фазах), в которых происходит образование комплекса. (Г.А. Крестов, Б.Д. Березин).

Таким образом, характеризуя комплексный ион (или комплекс), имеют в виду сложный ион, состоящий из атома элемента с определенной степенью окисления, связанного с одной или несколькими молекулярными, или ионными частицами, способными к самостоятельному существованию, и со свойствами, отличными от свойств составляющих его молекул. Комплексные соединения присутствуют либо в водных (или неводных) растворах, либо выделяются из них (путем кристаллизации или за счет малой растворимости). В растворах комплексы часто диссоциируют и содержат положительно и отрицательно заряженные частицы – катионы и анионы.

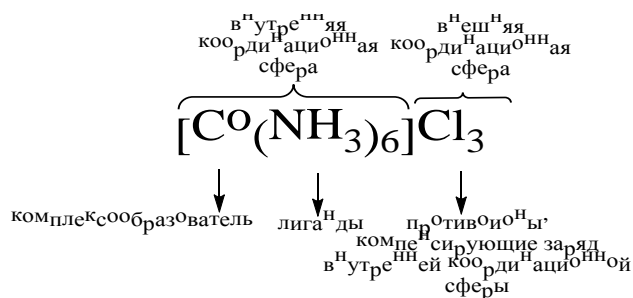
3.1.2. Терминология химии координационных соединений

Основные понятия: *комплексообразователь, координационное число, лиганд, дентатность лигандов, заряд комплексной частицы, координационный полиэдр.*

Согласно современным представлениям в структуре молекул координационных (комплексных) соединений следует различать:

1) внутреннюю координационную сферу – центральный атом (комплексообразователь), вокруг которого находятся связанные с ним лиганды.

2) внешнюю координационную сферу – совокупность всех ионов, непосредственно не связанных с центральным атомом и находящихся за пределами внутренней координационной сферы:



Комплексообразователь (центральный атом) – один из атомов, занимающий центральное место в молекуле комплексного соединения. В основном в качестве комплексообразователя выступают катионы металлов (Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Al^{3+}) катионы неметаллов (B^{3+} , Si^{4+}), атомы переходных металлов (Fe , Cr , Mn).

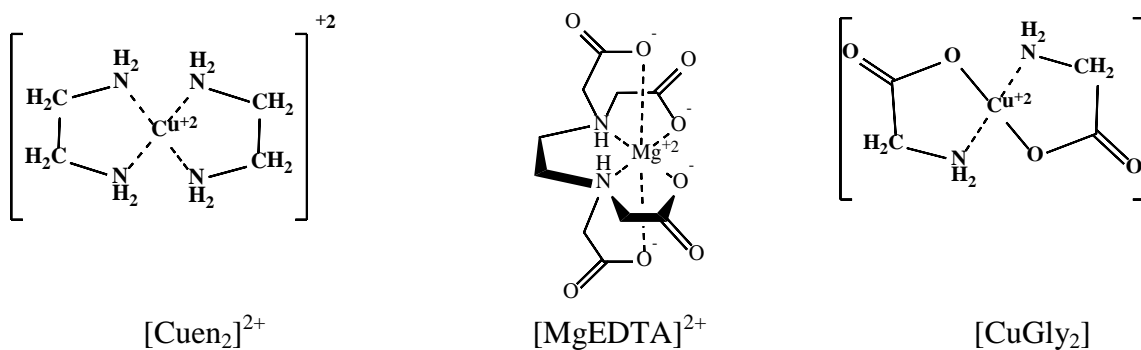
Лиганды – это атомы и атомные группировки, входящие в состав координационного соединения и связанные с центром координации. Лигандами могут быть отрицательно заряженные ионы (например, OH^- , F^- , Cl^- , I^- , CN^- , SCN^-) или неорганические и органические молекулы (например, H_2O , CO , NO , NH_3 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

Координационное число (КЧ) – это число электронодонорных центров лигандов (атомом или π -связей), непосредственно взаимодействующих с комплексообразователем. Координационное число зависит от: природы и заряда комплексообразователя. В зависимости от природы и размеров центрального атома координационное число может варьироваться от 1 до 12, причем наиболее часто встречающимися координационными числами являются 4 и 6 (табл. 7).

Таблица 7.

Координационные числа и примеры комплексообразователей

КЧ	Комплексообразователь
2	Cu^+ , Ag^+ , Au^+
3	Cu^+ , Ag^+ , Au^+
4	Cu^{+2} , Pt^{+2} , Au^{+3} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pd^{+2} , Hg^{+2} , Co^{+2} , Ni^0
5	Fe^0 , Ni^0
6	Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Al^{+3} , Co^{+3} , Pd^{+4} , Pt^{+4}
7-15	Лантаниды, актиниды, Zr^{+4} , Hf^{+4} , Th^{+4} , Ta^{+5} , Nb^{+5} , U^{+6} , Mo^{+6} , W^{+6}



Координационный полиэдр – способ упаковки лигандов в комплексах. Это виртуальный молекулярный многогранник, вершинами которого являются атомы лигандов, непосредственно связанные с центральным атомом. Виртуальность определяется наличием химической связи между центральным атомом и вершинами полиэдра (лигандами), но не между последними. Число вершин равно координационному числу комплексообразователя. Ребра координационных полиэдров – отрезки прямых, попарно соединяющие атомы его координационной сферы. Число разных полиэдров при заданном числе вершин определяется теорией многогранников. Все реальные координационные полиэдры выпуклые рисунок 15.

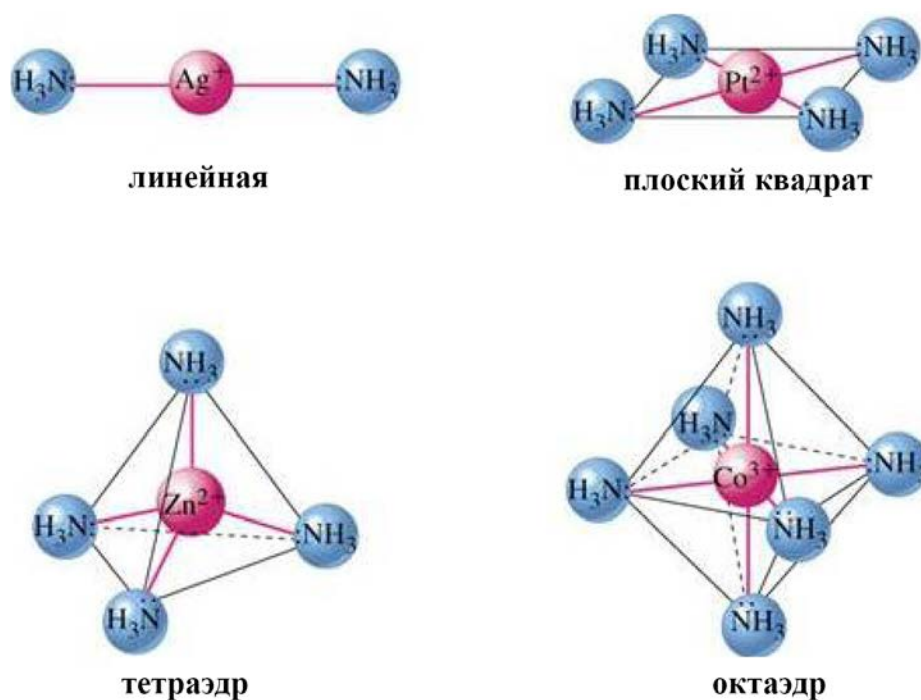


Рис. 15. Основные типы геометрии координационных структур

Хиральность – это свойство химических частиц, характеризующееся отсутствием в них зеркально-поворотных осей симметрии. Все распространенные координационные полиэдры при наличии одинаковых лигандов ахиральны. Хиральность возникает при введении в координационный полиэдр лигандов нескольких видов и расположении их в полиэдре определенным образом. Плоский квадрат всегда ахирален, так как имеет плоскость симметрии; тетраэдр хирален, только если все четыре лиганда различны. В тригональной бипирамиде и тетрагональной пирамиде для достижения хиральности достаточно лигандов только трех видов.

3.2. Номенклатура координационных соединений

3.2.1. Составление формул

Эмпирическая формула комплексного соединения составляется по общим правилам: сначала пишется катион – комплексный или обычный, затем анион – также комплексный или обычный. Во внутренней сфере комплексного соединения сначала пишут комплексообразователь, затем лиганды. При написании формулы внутренней сферы одноядерного комплекса, содержащей один вид лигандов L, записывают центральный атом M, затем лиганды с указанием их числа. Внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Внешнесферные катионы записывают с указанием их числа слева от внутренней сферы, а внешнесферные анионы – справа. Разные по знаку заряда лиганды располагают в следующем порядке: $[M(L^+)(L^0)(L^-)]$. При равенстве зарядов лигандов учитывают расположение элементов в периодах Периодической системы (ПС). Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных.

3.2.2. Название комплексов различного строения и название лигандов

Для наименования комплексных соединений применяется систематическая номенклатура – номенклатура IUPAC (ИЮПАК) –

International Union of Pure and Applied Chemistry (Международного союза теоретической и прикладной химии). Так как комплексные соединения относятся к классу солей, то первым в именительном падеже называется анион, а вторым – катион в родительном падеже.

Для того чтобы дать название комплексному соединению, нужно перечислить составные части его эмпирической формулы справа налево. При этом внутренняя сфера называется одним длинным словом состоящем из перечисления лигандов, а затем указания комплексообразователя. Его начинают с указания лигандов-анионов с добавлением соединительной гласной «о», затем перечисляют нейтральные лиганды, именуемые как свободные молекулы, затем указывают центральный атом, римской цифрой в скобках приводят его степень окисления. Названия наиболее распространенных лигандов приведены в таблице 8.

Таблица 8

Виды и названия лигандов

L^-		L^0, L^+	
F^-	фторо-	H_2O	аква
Cl^-	хлоро-	CO	карбонил
Br^-	бromo-	CS	тиокарбонил
I^-	йодо-	NO	нитрозил
O^{2-}	оксо-	C_2H_4	этилен
O_2^{2-}	пероксо-	N_2	диазот
S^{2-}	тио-	O_2	дискислород
OH^-	гидроксо-	NH_3	аммин
HS^-	меркапто-	N_2H_4	гидразин
CN^-	циано-	CH_3NH_2	метиламин
NCS^-	родано- (тиоцианато-)	(py) C_5H_5N	пиридин
NO^-	нитрозо-	(en) $H_2N(CH_2)_2NH_2$	этилендиамин
NO_2^-	нитро- (нитрито-)*	PEt_3	триэтилфосфин
NO_3^-	нитрато-	PPh_3	трифенилфосфин

SO_3^{2-}	сульфито-	PF_3	трифторофосфор
SO_4^{2-}	сульфато-	N_2H_5^+	гидразиний
CO_3^{2-}	карбонато-	NO_2^+	нитроний
CH_3COO^-	ацетато-	NO^+	нитрозоний
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато-	H^+	гидро

* – Анион NO_2^- имеет название нитро-, если он присоединяется к комплексообразователю азотом, и нитрито-, если присоединяется кислородом.

У амбидентатных лигандов, содержащих несколько различных донорных атомов, в зависимости от того через какой донорный атом образуется связь с центральным атомом меняется название лиганда. Роданид анион (SCN^-): если донорный атом S – тиоцианато-лиганд, если донорный атом N – изотиоцианато-лиганд. Цианид ион (CN^-): если донорный атом C – циано-лиганд, если донорный атом N – изоциано-лиганд.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Исходя из этого, комплексные ионы делят на группы:

1) Комплексные катионы, образованные в результате координации вокруг положительно заряженного иона-комплексообразователя, отрицательно заряженных лигандов и нейтральных молекул. Название начинают с названия отрицательно заряженных лигандов с добавлением гласной «о». Затем перечисляют нейтральные лиганды и указывают центральный атом (римской цифрой в скобках приводят его состояние окисления). Число лигандов, например, «хлоро», «бром», «аква», «оксалато», обозначают префиксами «ди», «три», «тетра» и т.д.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ – хлорид дихлоротетраамминкобальта(III)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Br}$ – бромид трихлоротриамминплатины(IV)

Если лиганды сложные, например, этилендиамин, триалкилфосфин, перед ними ставят префиксы «бис», «трис», «тетракис» и т.д.

$[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ – нитрат дихлоро-бис-(этилендиамин)кобальта(III)

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]\text{Br}$ – бромид бром-трис-(трифенилфосфин)платины(II).

2) Комплексные анионы. Комплексные анионы называют согласно тем же правилам, но с добавлением суффикса «ат» к названию комплексообразователя. Для некоторых элементов-комплексообразователей вместо русских используют корни их латинских названий: серебро – «аргент», золото – «аур», медь – «купр», железо – «ферр», кобальт – «кобальт», никель – «никел», марганец – «манган», олово – «станн», свинец – «плюмб», палладий – «паллад». В случае ртути используют корень английского названия – «меркур».

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраиодомеркурат(II) калия

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ – нитропентацианоферрат(III) калия

$\text{Na}_3[\text{FeNH}_3(\text{CN})_5]$ – пентацианоамминферрат(II) натрия

$\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ – гексафтороалюминат калия

$(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ – тетрахлоропалладат(II) аммония.

3) Нейтральные комплексы. Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывают число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже. В случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов. Например: $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – октакарбонилдикобальт.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]$ – трибромотриамминкобальт

$[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ – гексахлородиалюминий

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ – трифторотриаквакобальт

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

4) Координационные соединения, содержащие комплексный катион и анион.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – гексанитрокобальтат(III) гексаамминкобальта(III),

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – тетрахлороплатинат(II) тетраамминмеди(II) (фиолетовый цвет),

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ – тетрахлокоупрат(II) тетрамминплатины(II) (желто-коричневый цвет).

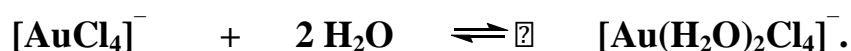
3.3. Классификация координационных соединений (по типу координируемых лигандов)

Применима для тех координационных соединений, внутренняя сфера которых состоит из одинаковых лигандов.

Ацидокомплексы – комплексные соединения, в которых лигандами служат только анионы кислот (так называемые ацидогруппы). Это общее название галогенидных, нитритных, ацетатных, оксалатных и других комплексов, где в качестве лигандов выступают анионы органических и неорганических кислот. Координационные соединения этой группы имеют, как правило, не очень высокие константы устойчивости, что определяет легкость их превращений.

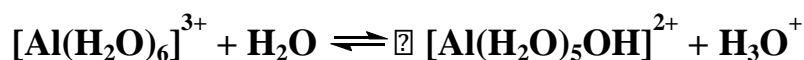


Аквакомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов одну или несколько молекул воды. Комплексы могут быть катионные ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$), анионные ($\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$) и нейтральные (не заряженные, $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$). Они легко образуются из других при внутрисферном замещении, гидратации катионов, а также в случае присоединения молекул воды, что сопровождается повышением КЧ:



В водных растворах солей многие ионы непереходных и переходных первого ряда металлов существуют в виде комплексных акваионов: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и т.д. При кристаллизации таких солей из водных растворов молекулы воды остаются связанными с центральным атомом: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. К аквакомплексам относят и кристаллогидраты: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

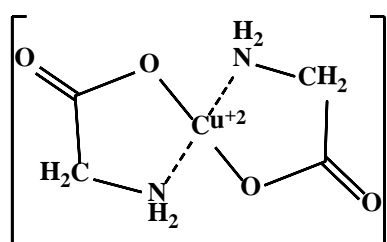
Гидроксокомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов одну или несколько монодентатных гидроксильных групп OH^- . Подобные комплексы образуются из аквакомплексов при протолизе:



либо при растворении амфотерных гидроксидов в водных растворах гидроксидов щелочных металлов.

Амины и аммиакаты. Координационные соединения, содержащие в качестве лигандов одну или несколько молекул NH_3 . Если химическая связь с центральным атомом реализуется через атом азота молекулы аммиака, то комплекс называется амином. Если молекула аммиака находится во внешней координационной сфере, то это аммиакат.

Хелаты. Это координационные соединения, в которых центральный атом связан одновременно с двумя или более донорными атомами одной молекулы лиганда. В результате замыкается один или несколько гетероциклов. Хелаты, в которых при замыкании хелатного цикла используют протонсодержащую и нейтральную электронодонорные группы и формально связан с центральным атомом ковалентной и донорно-акцепторной связью, называют внутрикмоплексными соединениями (ВКС). Например, комплексонаты – типичные ВКС.



бис-(глицинат)меди (II)

3.4. Изомерия координационных соединений

Изомеры – вещества одинакового состава, но различного строения.

Изомерия координационных соединений делят на две группы:

пространственную

структурную

- | | |
|-------------------|--|
| 1) геометрическая | 1) ионизационная и гидратная |
| 2) оптическая | 2) координационная и полимеризационная |
| | 3) изомерия связи – связевая (структурная) |
| | 4) конформационная |

3.4.1. Геометрическая изомерия

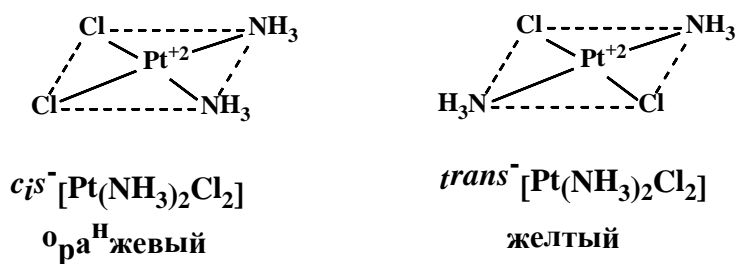
Геометрическая изомерия комплексных соединений наблюдается в тех случаях, когда лиганды во внутренней сфере располагаются по-разному относительно друг друга. Число изомеров, т.е. число вариантов расположения лигандов, зависит как от строения координационного соединения, так и от количества неодинаковых лигандов.

Таким образом, необходимым и достаточным условием геометрической изомерии – это наличие во внутренней координационной сфере не менее двух разных лигандов, неравноценно в ней расположенных. Проявляется в форме цис- и транс-изомерии.

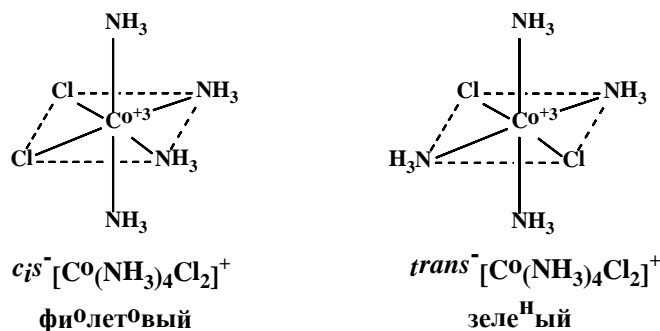
Геометрическая изомерия наблюдается преимущественно у координационных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды. Координационные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением не имеют геометрических изомеров, поскольку места расположения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

Геометрическая изомерия не зависит от химической природы координированных групп. Типичным примером геометрически изомерных соединений со структурой плоского квадрата являются, например, давно известные производные платины(II) состава PtA_2X_4 . Для подобных соединений характерна цис- и транс-изомерия.

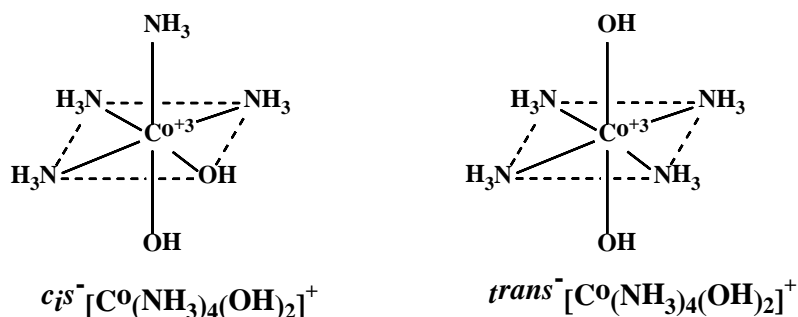
Комплекс дихлородиамминплатина(II) может быть получен в виде оранжевого цис-изомера и в виде желтого транс-изомера. Эти соединения отличаются не только по цвету, но и по биологическим свойствам, которые проявляет цис-изомер, известный как онкологический препарат цисплатин.



Геометрические изомеры в октаэдре, в случае $[MA_4X_2]$, например $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



катион дигидроксотетраамминкобальта (III) $[Co(NH_3)_4(OH)_2]^+$ имеет два изомера:



3.4.2. Оптическая (зеркальная) изомерия

Сtereoизомеры – это соединения, построенные из одинакового набора атомов, но отличающиеся расположением атомов. Основными стереохимическими понятиями являются хиральность, конфигурация и конформация.

Оптические изомеры отличаются друг от друга только по оптической активности. Один из оптических изомеров эту плоскость вращает вправо (*D*-изомер), другой влево (*L*-изомер).

В виде оптически активных изомеров могут существовать только такие вещества, молекулы которых не имеют ни одной плоскости симметрии, т.е. нет плоскости, которая разделила бы молекулу на две одинаковые части. Оптические изомеры являются зеркальным

изображением друг друга. Молекулы или ионы, у которых оптические изомеры являются зеркальным отражением друг друга, называются *хиральными*. Оптическая изомерия возможна у тетраэдрических (рис. 16) и октаэдрических (рис. 17) структур, но невозможна у квадратных.

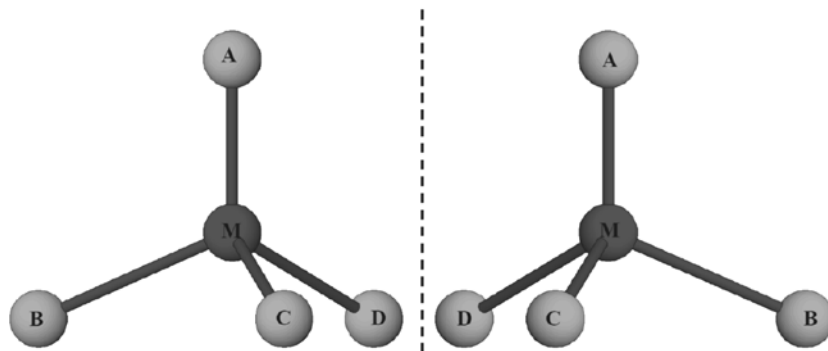


Рис. 16. Зеркальные изомеры тетраэдрического комплекса

Оптические изомеры комплекса кобальта(III) с этилендиамином $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$:

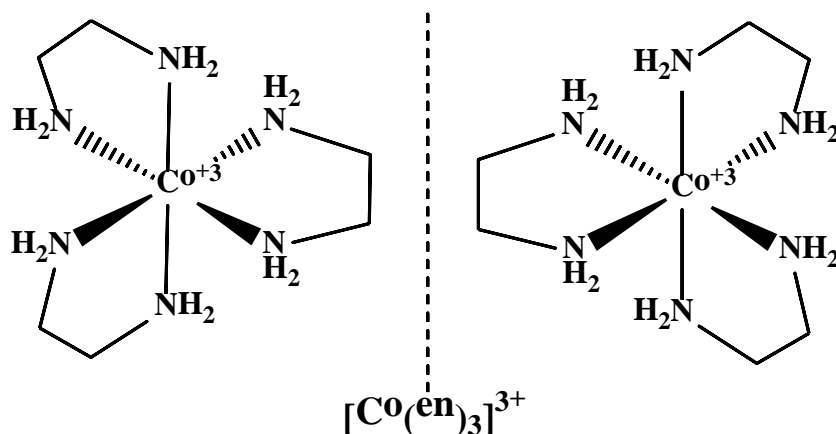


Рис. 17. Оптическая изомерия октаэдрического комплекса

3.4.3. Ионная (ионизационная) изомерия

Частным случаем геометрической изомерии является ионная изомерия, которая обусловлена различиями в распределении заряженных лигандов (например, кислотных остатков) между внешней и внутренней сферами комплекса и характеризует способность координационных соединений с одним и тем же элементарным составом давать в растворе разные ионы.

Например, ионизационными изомерами являются галогенид-амиачные комплексы платины (IV) которые различаются по окраске или по pH среды раствора.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$
яркая	бледная
оранжево-желтая окраска	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{OH})_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$
pH > 7	pH ≈ 7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$
красно-фиолетовая окраска	красная окраска

3.4.4. Гидратная (сольватная) изомерия

Частным случаем ионной изомерии является гидратная (сольватная) изомерия. Между внешней и внутренней координационными сферами определенным образом распределяются сольватированные молекулы (или молекулы воды). Во многих случаях внедрение молекул растворителя сильно изменяет свойства вещества. У $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – четыре изомера:

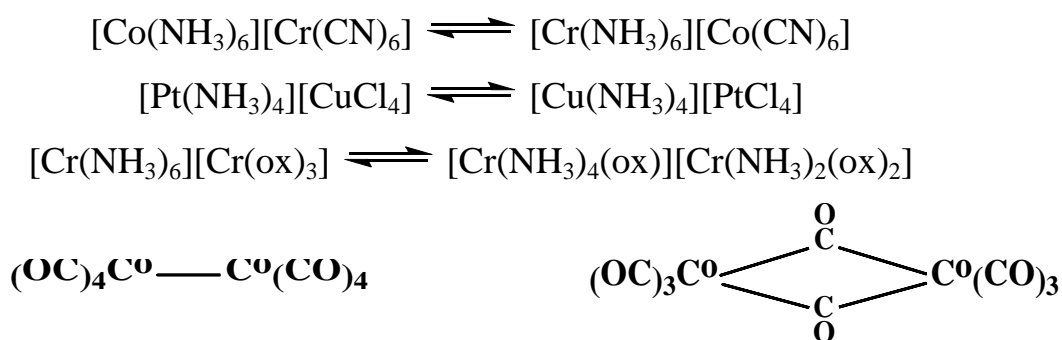
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	фиолетовый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	светло-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$	темно-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \times 3\text{H}_2\text{O}$	красный

Например, составу $\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{NH}_3)_5 \times \text{H}_2\text{O}$ отвечает два гидратных изомера: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$.

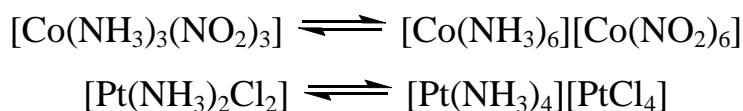
Важно отметить, что молекулы растворителя во внешней сфере соответствующих кристаллосольватов, как правило, достаточно легко удаляются, например, при слабом нагревании. Эти же молекулы, размещаясь во внутренней сфере координационных соединений, напротив, удаляются с трудом, чаще всего с деструкцией комплекса.

3.4.5. Координационная и полимеризационная изомерия

Координационная и полимеризационная изомерия проявляется только в полиядерных комплексах. Координационная изомерия присуща соединениям, состоящим из комплексного катиона и комплексного аниона, центральные атомы которых различны. Координационные изомеры отличаются различным распределением лигандов между центральными атомами, входящими в анионный и катионный комплексы.



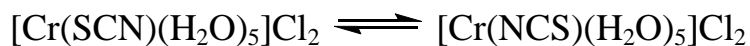
Полимеризационные изомеры – эти соединения не являются изомерами в строгом смысле слова, но их принято рассматривать с этой точки зрения. Они различаются по молекулярному весу, хотя обладают одинаковым эмперическим составом.



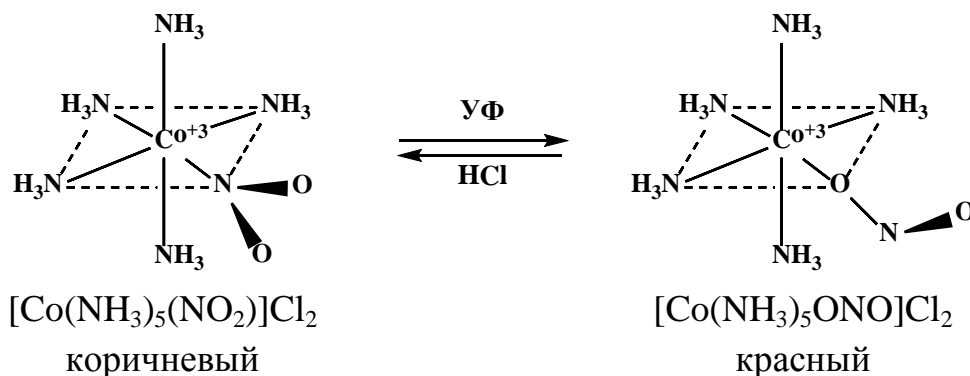
3.4.6. Связевая (структурная) изомерия

В ряде координационных соединений различается способ связывания монодентатно координированного лиганда, имеющего два или более неэквивалентных донорных центра во внутренней сфере комплекса при сохранении строения лиганда. Например, анион SCN^- в зависимости от природы металла может образовывать связь $\text{M}-\text{SCN}$ (тиоцианатный комплекс) и связь $\text{M}-\text{NCS}$ (изотиоцианатный комплекс). С цинком(II) осуществляются связи $\text{Zn}^{2+}-\text{NCS}$ в соединении $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NCS})_4]$, а с ртутью

$\text{Hg}^{2+} - \text{SCN}$ $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Хром(III) способен присоединять этот анион и через атом серы, и через атом азота:

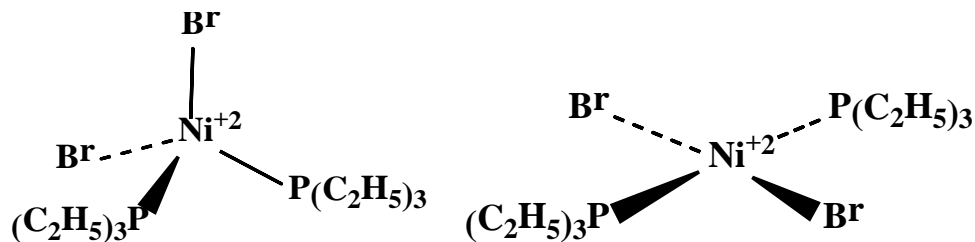


Анион NO_2^- с кобальтом образует связи либо через кислород $\text{Co}^{3+} - \text{ONO}$ (нитритокомплекс), либо через азот $\text{Co}^{3+} - \text{NO}_2$ (нитрокомплекс).

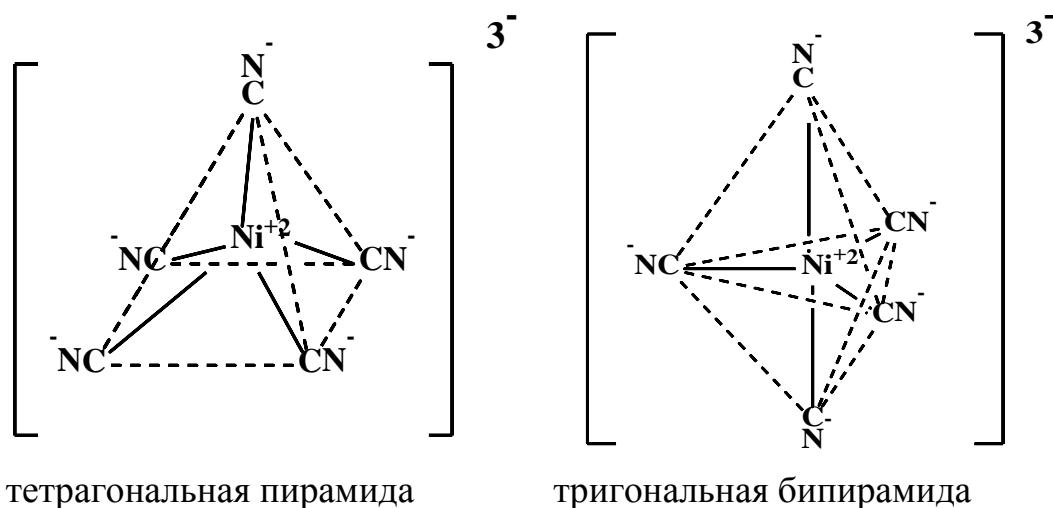


3.4.7. Конформационная изомерия

Для комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ конформационные изомеры – тетраэдрический (зеленого цвета) и квадратный (коричневого цвета).



Для комплексного аниона $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ существуют два конформационных изомера:



3.5. Химическая связь в координационных соединениях

3.5.1. Теория валентных связей и гибридизация атомных орбиталей

Как и все другие квантово-механические теории, ТВС является приближенной. Была создана в тридцатые годы XX века американским учёным Л.Полингом. Основное предположение теории в том, что химическая связь всегда является двухэлектронной связью.

Химические связи в координационных соединениях, как правило, образуются с участием электронов различных подуровней комплексообразователя. Поэтому для объяснения природы связи учёный прибегнул к понятию гибридизации АО комплексообразователя.

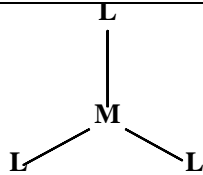
Все орбитали электронов комплексообразователя, осуществляющие химические связи, становятся совершенно одинаковыми, за исключением их направлений. Образуются гибридные орбитали, характерной особенностью которых является растянутость электронного облака в направлениях, обусловленных расположением лигандов, т.е. гибридные орбитали направлены к лигандам. Растянутая форма подобных орбиталей способствует большему перекрыванию при взаимодействии с орбиталями лигандов. Гибридизация делает связь более прочной. Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное положение, причем их число соответствует координационному числу комплексообразователя. При этом

часто происходит объединение неспаренных электронов комплексообразователя в пары, что позволяет высвободить некоторое число атомных орбиталей, которые затем участвуют в гибридизации и образовании химических связей. Неподеленные пары электронов лигандов взаимодействуют с вакантными гибридными орбиталями комплексообразователя, и происходит перекрывание соответствующих орбиталей комплексообразователя и лиганда с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, взаимодействуют с вакантными атомными орбиталями лиганда, упрочняя связь по дативному механизму. Таким образом, химическая связь в комплексных соединениях является обычной ковалентной связью, достаточной прочной и энергетически выгодной.

Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что структура комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от типа гибридизации (табл. 9).

Таблица 9.

Примеры видов гибридизации и геометрии комплексов

К.Ч.	Тип гибридизация	Геометрия комплекса		Примеры
2	sp	линейная	$L—M—L$	$[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$
3	sp^2	треугольная		$[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[HgI_3]^-$

4	sp^3, d^3s	тетраэдр		$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$
4	dsp^2	квадрат		$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{AuCl}_4]^-$
5	$sp^3d,$ dsp^3	тригональная бипирамида		$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{CdCl}_5]^{3-}$, $[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	$dsp^3,$ d^4s	тетрагональная пирамида		$[\text{MnCl}_5]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	$sp^3d^2,$ d^2sp^3	октаэдр		$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
7	sp^3d^3	пентагональная бипирамида		$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$
8	d^4sp^3	тетрагональная антипризма		$[\text{TaF}_8]^{3-}$

Валентные орбитали атомов комплексообразователей близки по энергии: $E_{(n-1)d} \approx E_{ns} \approx E_{np} \approx E_{nd}$

Наиболее прочные связи образуются в тех случаях, когда комплексообразователь может использовать при гибридизации свои d -орбитали. Следовательно, самыми типичными комплексообразователями

будут элементы, у которых *d*-орбитали заполнены не полностью (переходные элементы). Экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

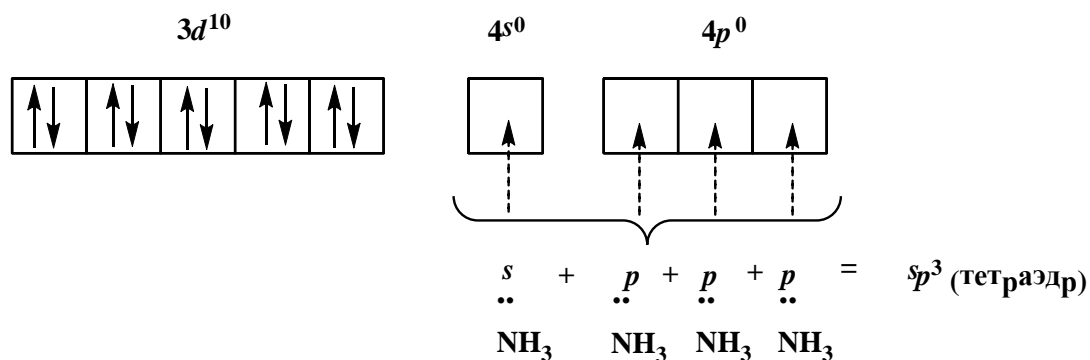
Теория валентных связей позволяет объяснить магнитные свойства веществ. Каждый электрон обладает определенным магнитным моментом. Если электроны спарены, их магнитные моменты взаимно компенсируются и вещество является диамагнитным. Если в состав молекул входят неспаренные электроны, то вещество имеет магнитные свойства, т.е. оно является парамагнитным.

Таким образом, если известно число неспаренных электронов в молекуле координационного соединения, то можно предвидеть, что это соединение обязательно будет парамагнитным. Магнитный момент вещества вычисляют по формуле:

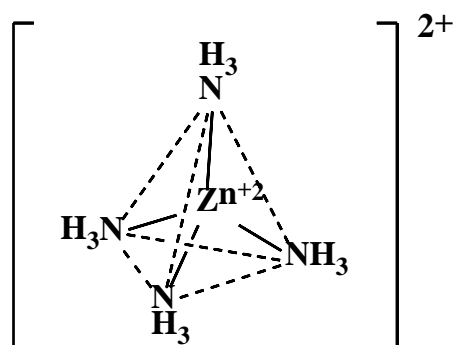
$$\mu = \sqrt{n(n + 2)}$$

где *n* – число неспаренных электронов в молекуле.

Например, катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексобразователь цинк(II). Электронная оболочка иона Zn^{2+} имеет формулу $3d^{10}4s^04p^0$ и может быть условно изображена так:

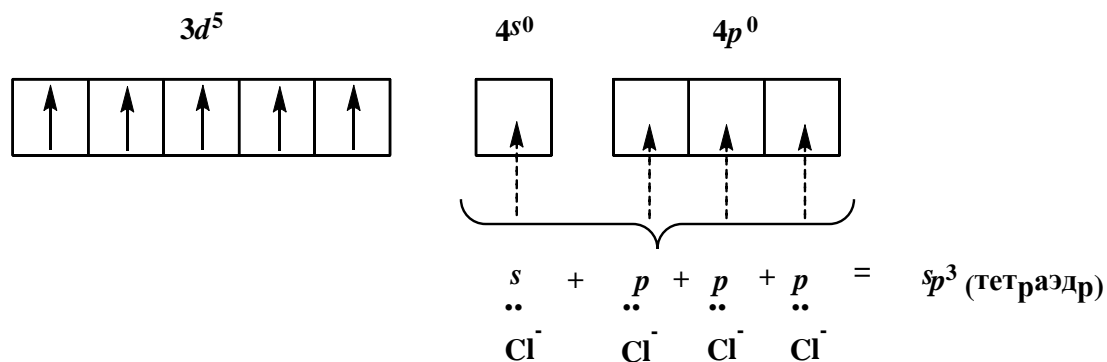


Вакантные 4*s*- и 4*p*-орбитали атома цинка(II) образуют четыре *sp*³-гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра. Каждая молекула аммиака имеет неподеленную пару электронов у атома азота. Орбитали атомов азота, содержащие неподеленные пары электронов, перекрываются с *sp*³-гибридными орбиталями цинка(II), образуя тетраэдрический комплексный катион тетраамминцинка(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



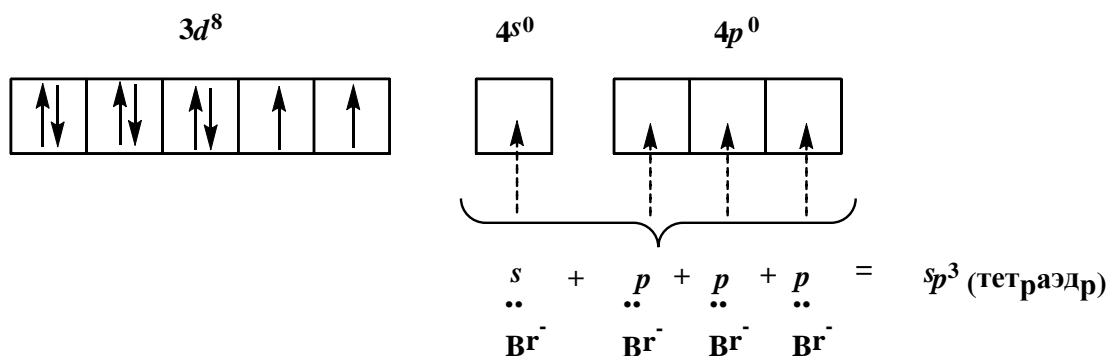
Поскольку в ионе нет неспаренных электронов, то он проявляет диамагнитные свойства.

Тетрахлороманганат(II)-ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ содержит пять неспаренных электронов на $3d$ -орбитали и вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали. Вакантные орбитали образуют sp^3 -гибридные орбитали, которые перекрываются с p -атомными орбиталями хлорид-ионов:

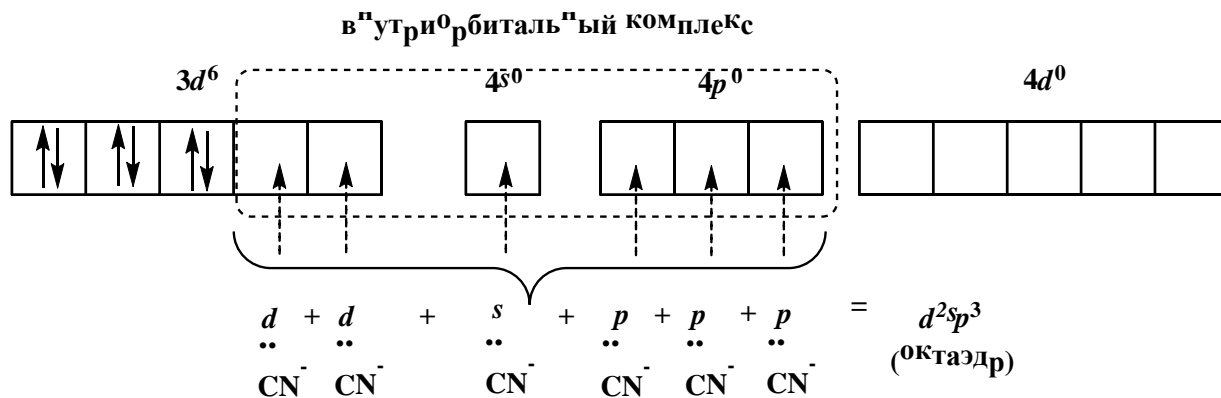


Полученный таким образом тетраэдрический ион является парамагнитным, так как содержит пять неспаренных электронов.

Если комплексообразователем служит никель(II) с электронной конфигурацией $3d^8 4s^0 4p^0$, для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей:



И диамагнитный низкоспиновый гексацианоферрат(II)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (внутриорбитальный комплекс):



3.5.1.1. Возможности и ограничения теории валентных связей

Теория валентных связей предсказывает координационные числа, дает сведения о строении комплексов, позволяет объяснить их магнитные свойства. Достоинством теории является и весьма наглядный характер. Однако ТВС является приближенной. Основное положение, что химические связи являются двухэлектронными для таких сложных объектов, как координационные соединения, не всегда соответствует действительности. Теория валентных связей не дает ответа на вопрос, какой вид комплекса образуется в каждом конкретном случае, так как этот метод не учитывает влияния природы лиганда. Поэтому метод валентных связей должен обязательно дополняться данными о магнитных свойствах комплекса либо сведениями о влиянии лиганда на характер образующегося комплекса. Кроме того, ТВС не объясняет оптические свойства координационных соединений и не имеет энергетических параметров.

3.5.2. Теория кристаллического поля

3.5.2.1. Основные положения теории кристаллического поля

Теория кристаллического поля (ТКП) основана на представлении об электростатической природе взаимодействия между центральным атомом и

лигандом. В отличие от ионной теории, здесь учитывается различное пространственное расположение d -орбиталей и связанное с этим различное изменение энергии d -электронов центрального атома, которое обусловлено отталкиванием от электронных облаков лигандов.

В свободном атоме (ионе-комплексообразователе) все пять d -орбиталей энергетически равноценны, т.е. пятикратно вырождены. Если комплексообразователь поместить в сферическое поле, то оно будет влиять на все пять d -орбиталей с равной силой. Следовательно, энергия орбиталей изменится одинаковым образом. В результате отталкивание между этой сферой и d -электронами приведет к возбуждению d -уровня, однако вырождение не снимается.

Иная картина будет наблюдаться, если комплексообразователь попадает в октаэдрическое, тетраэдрическое или иное окружение (менее симметричное, чем сферическое). В октаэдрическом поле лигандов, орбитали становятся не равноценными по энергии. В этом случае d_z^2 - и $d_{x^2-y^2}$ -электроны испытывают большее электростатическое отталкивание от лигандов, чем d_{xy} -, d_{yz} -, d_{xz} -электроны. Следовательно, энергия первых двух d -орбиталей будет выше (e_g -подуровень), чем трех других (t_{2g} -подуровень).

Для тетраэдрического окружения картина расщепления будет обратной. Орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} оказываются более близкими к лигандам, поэтому электроны этих орбиталей испытывают большее электростатическое отталкивание и их энергия выше. Энергия d_z^2 - и $d_{x^2-y^2}$ -электронов с меньшим электростатическим отталкиванием – ниже (рис.18).

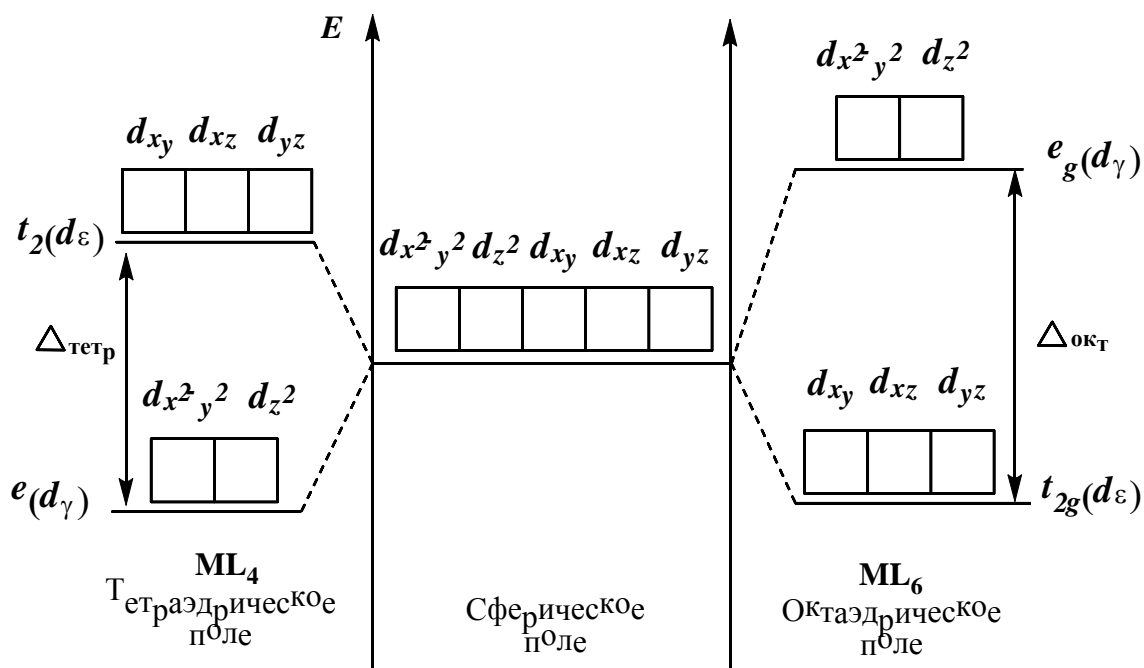
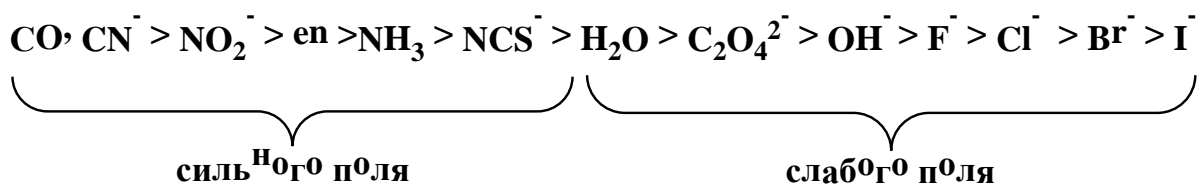


Рис. 18. Энергетическая диаграмма тетраэдрических и октаэдрических комплексов

Энергетическая разность d -подуровней Δ называется энергией расщепления, которая зависит от пространственной конфигурации комплекса, природы лиганда и природы комплексообразователя. Если лиганды и их расстояние от комплексообразователя одинаково, величина Δ для тетраэдрического окружения составит $4/9$ октаэдрического окружения.

Согласно ТКП октаэдрическая конфигурация поля лигандов в общем случае более выгодна, чем тетраэдрическая, поскольку расщепление энергетических уровней в октаэдрическом поле примерно в два раза больше, чем в тетраэдрическом поле при прочих равных условиях.

При одном и том же центральном атоме и одинаковой конфигурации комплексов значение Δ тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами. По способности вызвать расщепление d -уровня лиганды можно расположить в следующий ряд:



Этот ряд, называемый *спектрохимическим*, был установлен в результате экспериментального исследования спектров комплексов и квантовомеханических расчетов.

Специфика каждого из лигандов сказывается в том, какое поле данный лиганд создает – сильное или слабое. Чем сильнее поле лигандов, тем больше значение параметра расщепления Δ . Изучение параметра расщепления, как правило, основано на спектроскопических исследованиях. Длины волны полос поглощения комплексов λ в кристаллическом состоянии или в растворе, обусловленные переходом электронов с t_{2g} - на e_g -подуровень, связаны с параметром расщепления Δ (см^{-1} что приблизительно соответствует 12 Дж/моль) следующим образом:

$$\Delta = E \times N_A$$

$$E = h\nu$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

где E – энергия поглощаемого кванта света в расчете на 1 моль поглощающего вещества;

N_A – постоянная Авагадро ($6,02 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$);

h – постоянная Планка ($6,6 \times 10^{-34}$ Дж·с);

ν – частота поглощаемого света (с^{-1});

c – скорость света (3×10^{17} нм/с);

λ – длина волны поглощаемого света (нм).

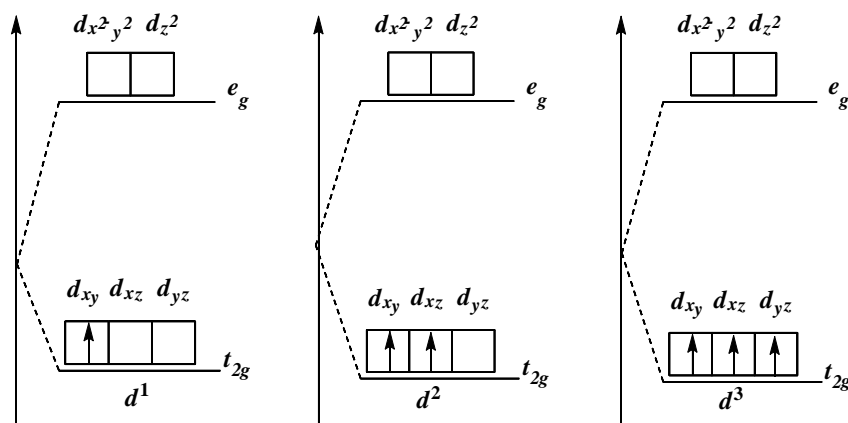
Параметр расщепления, помимо типа лиганда, зависит от степени окисления и природы комплексообразователя. В комплексных соединениях, включающих комплексообразователи одного и того же периода и в одинаковой степени окисления, с одними и теми же лигандами, параметр расщепления примерно одинаков. В подгруппах – d -элементов при переходе от 4-го к 5-му и в особенности к 6-му периоду Δ однотипных комплексов заметно возрастает. Это можно объяснить тем, что $4d$ - и $5d$ -орбитали простираются в пространстве дальше от ядра, чем $3d$ -орбитали. Это отвечает более сильному отталкиванию электронов центрального атома и лигандов и, соответственно, большему расщеплению $4d$ - и $5d$ -уровней по сравнению с $3d$ -уровнем.

3.5.2.2. Низко - и высокоспиновые комплексы

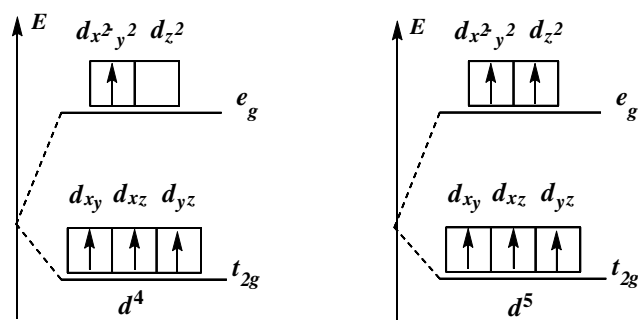
ТКП объясняет магнитные свойства комплексов, их спектры и некоторые другие свойства. Для понимания этих свойств необходимо знать характер распределения электронов по d -орбиталям иона, находящегося в поле лигандов. Последнее зависит от соотношения величины энергии расщепления и энергии отталкивания электронов друг от друга.

Если энергия межэлектронного отталкивания оказывается больше энергии расщепления, то пять d -орбиталей последовательно заполняются сначала по одному, а затем по второму электрону.

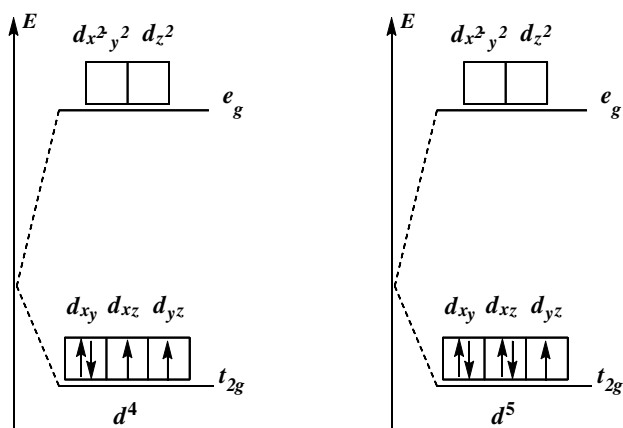
Рассмотрим распределение электронов по t_{2g} - и e_g -орбиталям в октаэдрическом поле лигандов. Заселение t_{2g} - и e_g -орбиталей происходит в полном соответствии с правилом Хунда и принципом Паули. При этом независимо от значения параметра расщепления первые три электрона занимают t_{2g} -подуровня:



Если число электронов на d -подуровне комплексобразователя больше трех, для размещения их по расщепленным орбиталям подуровня появляется две возможности. При низком значении параметра расщепления (слабое поле лигандов) электроны преодолевают энергетический барьер, разделяющий t_{2g} - и e_g -орбитали; четвертый, а затем пятый электроны заселяют орбитали t_{2g} -подуровня. Это случай слабого поля, а такие комплексы называют высокоспиновыми.



Если же энергия расщепления превышает энергию межэлектронного отталкивания, то сначала полностью заполняются орбитали с меньшей энергией, а затем орбитали с большей энергией. При сильном поле лигандов и высоком значении Δ заселение четвертым и пятым электроном e_g -подуровня исключено; происходит заполнение только t_{2g} -орбиталей. Это случай сильного поля, а комплексы относятся к низкоспиновым.



Для комплексов никеля(II) низко- и высокоспиновые комплексы дают в тетраэдрическом поле ($e_g^4 t_{2g}^4$), а в октаэдрическом поле одно и то же расщепление ($t_{2g}^6 e_g^2$). Так в комплексном ионе $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ с лигандом слабого поля в тетраэдрическом поле образует высокоспиновый комплекс (рис. 19). Однако для комплексов квадратной симметрии в сильном поле имеется определенный выигрыш энергии по сравнению со слабым полем, так как квадратная симметрия приводит к дополнительному снятию вырождения с d -орбиталей. Таким образом, если никель(II) попадает в поле, образованное лигандом сильного поля, вызывающим расщепление, достаточное для компенсации затрат на спаривание электронов e_g -подуровня, то квадратная конфигурация оказывается наиболее выгодной. У никеля(II) в комплексном

анионе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (рис. 19) свободной оказывается орбиталь $d_{x^2-y^2}$, характеризующаяся самым высоким электростатическим отталкиванием от лигандов.

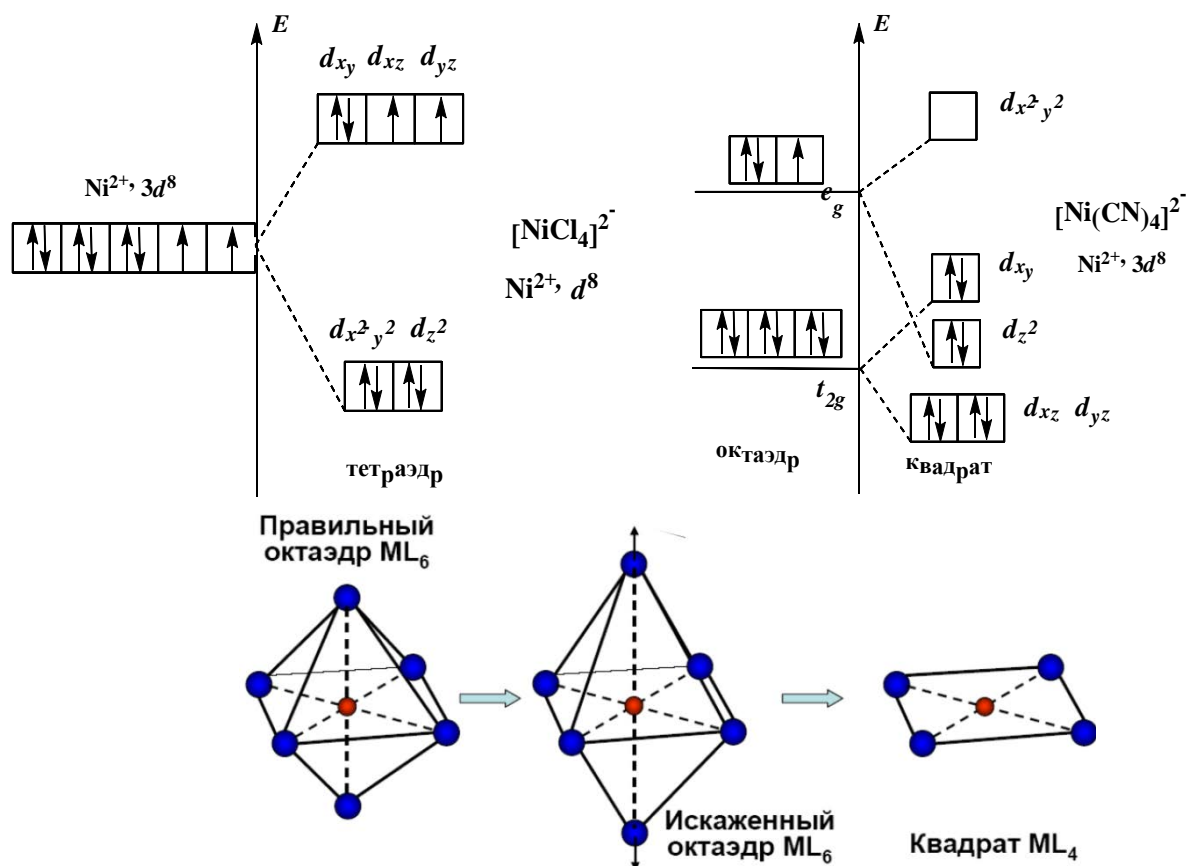


Рис. 19. Строение комплексов состава $[\text{ML}_6]$ и $[\text{ML}_4]$

Рассмотрим электронное строение октаэдрических комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$. В $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды F^- создают слабое кристаллическое поле ($\Delta = 13000 \text{ см}^{-1}$, 156 кДж/моль) и все электроны $3d^6$ размещаются на t_{2g} - и e_g -орбиталях. Комплексный анион является высокоспиновым и содержит четыре неспаренных электрона, поэтому обладает парамагнитными свойствами. В $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ лиганды создают сильное кристаллическое поле ($\Delta = 22900 \text{ см}^{-1}$, $274,8 \text{ кДж/моль}$), все $3d^6$ -электроны размещаются на более энергетически выгодной t_{2g} -орбитали. Переход электронов с t_{2g} - на e_g -орбитали невозможен из-за слишком высокого энергетического барьера. Поэтому данный комплексный катион

является низкоспиновым, он не содержит неспаренных электронов и поэтому обладает диамагнитными свойствами.

3.5.2.3. Возможности и ограничения теории кристаллического поля

Теория кристаллического поля служит примером того, как простые модели могут быть использованы для правильного понимания весьма сложных явлений. Адекватная модель образования химической связи в координационных соединениях металлов в принципе должна основываться не теории донорно-акцепторного взаимодействия донорных атомов лиганда с ионом металла.

Предположение об электростатическом характере влияния лигандов на центральный ион исключает возможность исследования в ТКП природы связей центральный ион – лиганд. Рассмотрению в этой теории подлежат только те вопросы строения и свойств координационных систем, обязанных своим происхождением электронному строению центрального иона с учетом влияния лигандов. Круг этих вопросов достаточно широк. В него входят вопросы окраски соединений (электронные спектры поглощения в видимой и прилегающей областях), магнитной восприимчивости и спектров ЭПР, относительной устойчивости в растворах.

3.6. Окраска комплексных соединений

Многие комплексные соединения в кристаллическом состоянии и водном растворе отличаются яркой окраской. Окраска комплексных соединений зависит от типа лигандов и комплексообразователя. Из-за расщепления энергии d-орбиталей появляется возможность перехода электронов с t_{2g} -подуровня на вакантный e_g -подуровень с более высокой энергией под действием поглощаемых квантов света. Эти явления можно наблюдать с помощью электронной спектроскопии. В зависимости от разности расщепленных уровней комплексы поглощают кванты света

определенных диапазонов длин волн, поэтому имеют соответствующую окраску.

Так, водный раствор, содержащий катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, окрашен в интенсивно синий цвет, катионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ придают раствору фиолетовую окраску. Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление той или иной окраски у комплексных соединений.

Если через раствор или кристаллический образец вещества пропускать свет видимой части спектра, то в принципе возможны три варианта физического поведения образца:

1) отсутствие поглощения света любой длины волны (образец вещества бесцветен, хотя может иметь полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра);

2) полное поглощение света во всем интервале длин волн (образец будет казаться черным);

3) поглощение света только определенной длины волны (образец будет иметь цвет, дополнительный к поглощенному узкому участку спектра).

Длины волн видимого части спектра представлены в таблице 11.

Таблица 11.

Длина волн видимой части спектра

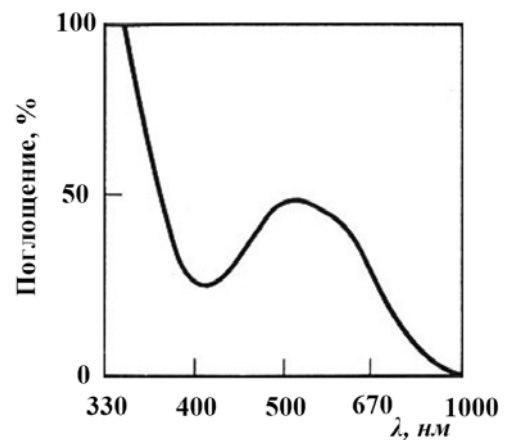
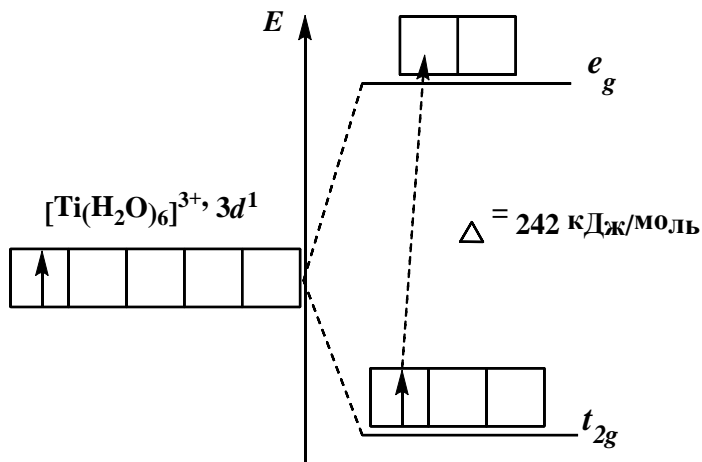
цвет	λ , нм	цвет	λ , нм
фиолетовый	400-424	желтый	575-585
голубой	424-490	оранжевый	585-647
зеленый	490-575	красный	647-710

При поглощении веществом определенной части спектра само вещество является окрашенным в дополнительный цвет. Таким образом, цвет раствора или кристаллов определяется частотой полос поглощения видимого света:

Поглощение (λ , нм)				
фиолетовый	синий	голубой	сине-зеленый	зеленый
↕	↕	↕	↕	↕
зелено-желтый	желтый	оранжевый	красный	пурпурный
Окраска вещества				

Поглощение квантов света комплексами (например, имеющими октаэдрическое строение) объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на t_{2g} -подуровне, сопровождаемое их переходом на вакантные орбитали e_g -подуровня.

При пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитана(III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, регистрируется полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра ($\Delta = 20300 \text{ см}^{-1} = 241,7 \text{ кДж/моль}$, $\lambda = 493 \text{ нм}$). Это связано с переходом единственного электрона комплексообразователя с t_{2g} -подуровня на e_g -подуровень:



Спектр поглощения комплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

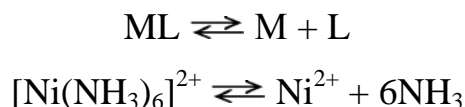
Поэтому раствор, содержащий $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, приобретает фиолетовый цвет (дополнительный к поглощенному желто-зеленому цвету).

Если комплексообразователь имеет электронную конфигурацию d^0 или d^{10} , то переходы электронов с t_{2g} -подуровня на e_g -подуровень (или наоборот) невозможны – из-за отсутствия электронов или из-за отсутствия

3.7.1. Равновесия в растворах координационных соединений

Количественное состояние координационных соединений в растворах можно описать набором следующих величин.

Константой равновесия диссоциации комплекса (K_D константа нестойкости)



выражается соотношением:

$$K_D = \frac{[Ni^{2+}][NH_3]^6}{[[Ni(NH_3)_6]^{2+}]}$$

При использовании в расчёте равновесных концентраций реагентов получают концентрационные константы нестойкости комплекса.

Константой равновесия реакции комплексообразования (K константа устойчивости):



выражается соотношением:

$$K = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L}$$

в термодинамическом или соотношением:

$$K = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$

в концентрационном виде.

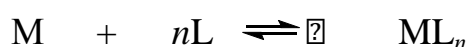
Константы равновесия реакций образования определяют устойчивость координационных соединений. Константа равновесия (устойчивости), выраженная через активности взаимодействующих частиц, называется термодинамической константой, т.е. не зависит от условий проведения реакции и определяется только температурой и давлением.

3.7.2. Константы устойчивости

При образовании комплексных соединений, в растворе последовательно и многократно повторяется реакция присоединения лиганда к комплексообразователю. Такой процесс называют ступенчатым. Константу равновесия каждой такой реакции именуют последовательной или ступенчатой константой устойчивости K_1 , K_2 , K_3 и т.д.

$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}; \quad K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L}; \quad \dots \quad K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}$$

Константа равновесия реакции



называется общей константой устойчивости (β_n):

$$\beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n}, \quad \beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

Например, для комплексного катиона $[Ag(NH_3)_2]^+$



Многие реакции комплексообразования протекают в водном растворе, поэтому ионы металла, участвующие в образовании комплексов, гидратированы $M(H_2O)_m^{n+}$. При изучении комплексообразования в водных разбавленных растворах изменением активности H_2O обычно пренебрегают.

Поскольку на практике имеют дело с концентрациями, а не с активностями, применяют концентрационные и смешанные (эффективные) константы устойчивости:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]} \quad ; \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Величины констант выражены через равновесные концентрации компонентов.

Такие величины остаются справедливыми до тех пор, пока остаются постоянными температура, и ионная сила раствора. Значения концентрационных констант приводятся в справочной литературе.

3.8. Примеры решения типовых задач

1. Вычислите заряды комплексных ионов, образованных Pt(IV):

а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$, в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$?

Решение.

Для вычисления заряда комплексного иона будем руководствоваться правилом: *заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов.*

Степень окисления платины равна +4 (совпадает с валентностью для КС), заряд молекулы NH_3 равен нулю, заряд хлорид-иона равен -1.

а) алгебраическая сумма зарядов с учетом числа лигандов

$$+4 + 0 \times 4 + (-1) \times 2 = +2 \text{ значит } [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+} \text{ (комплексный катион)}$$

б) алгебраическая сумма зарядов с учетом числа лигандов

$$+4 + 0 + (-1) \times 5 = -1 \text{ значит } [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^{-1} \text{ (комплексный анион)}$$

в) алгебраическая сумма зарядов с учетом числа лигандов

$+4 + 0 \times 2 + (-1) \times 4 = 0$ значит $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$ (нейтральное комплексное соединение);

2. Назовите комплексные соединения:

а) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{CN})_5]$, б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Br}$, в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$,

г) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$.

Решение.

а) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{CN})_5]$ – пентацианоамминферрат(II) калия;

б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Br}$ – бромид трихлоротриамминплатины(IV);

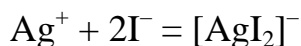
в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – гексанитрокобальтат(III) гексаамминкобальта(III);

г) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ – трифторотриаквакобальт(III).

3. Какую пространственную конфигурацию (согласно методу валентных связей) имеет комплексный ион $[\text{AgI}_2]^-$? Какие гибридные орбитали комплексообразователя участвуют в образовании связей с лигандами?

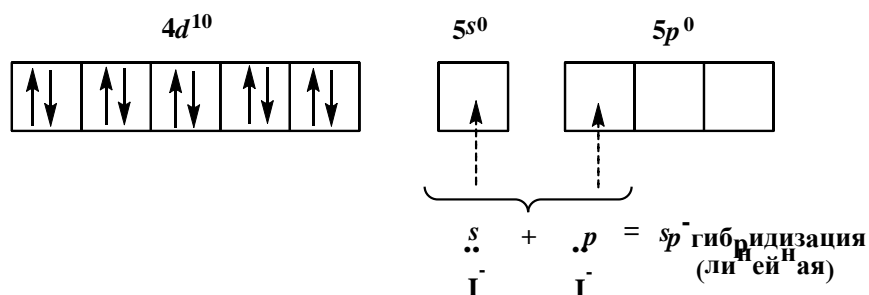
Решение.

Комплексный ион $[\text{AgI}_2]^-$:



Ag^+ – ион-комплексообразователь, акцептор

Электронная конфигурация валентного уровня $\text{Ag}^+ 4d^{10}5s^0$

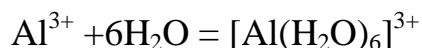


I^- – лиганд (L), донор. Координационное число = 2, следовательно, в комплексном ионе присутствует 2 σ -связи $\text{Ag}-\text{L}$. Донорно-акцепторные связи образуют sp – гибридные орбитали иона Ag^+ . Комплексный ион $[\text{AgI}_2]^-$ линейен.

4. Какую пространственную конфигурацию (согласно методу валентных связей) имеет комплексный ион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$? Какие гибридные орбитали комплексообразователя участвуют в образовании связей с лигандами?

Решение.

Комплексный ион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



Al^{3+} – ион-комплексообразователь, акцептор.

Электронная конфигурация валентного уровня $\text{Al}^{3+} 3s^03p^0$.

H_2O – лиганд (L), донор. Координационное число = 6, следовательно, в комплексном ионе присутствует 6 σ -связей $\text{Al}-\text{L}$

6. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексном ионе $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ (поле лигандов – сильное) в октаэдрическом поле лигандов.

Решение.

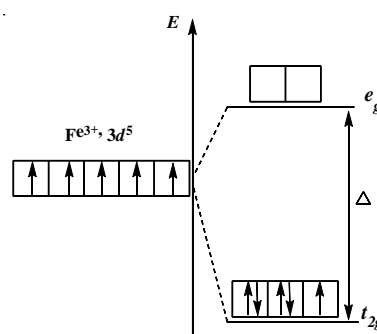
Fe^{3+} – комплексообразователь (акцептор)

Электронная конфигурация валентного уровня $\text{Fe}^{3+} 3d^5 4s^0$

NO_2^- – L (донор)

Координационное число = 6, следовательно, в комплексном ионе присутствует 6 σ -связей Fe–L.

Решение данной задачи опирается на теорию кристаллического поля (ТКП). Под действием электростатического октаэдрического поля шести лигандов пять 3d-орбиталей комплексообразователя (Fe^{3+}) подвергаются расщеплению, т.е. их энергия дифференцируется и пятикратное вырождение снимается. С учетом заполнения электронами расщепленных орбиталей записываем электронно-ячеечную формулу валентного 3d-



подуровня комплексообразователя – Fe^{3+} .

7. Комплексный ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ поглощает при 710 нм определите параметр расщепления электронных переходов. Какую окраску будет иметь раствор?

Решение

$$\Delta = N_A \times \frac{h c}{\lambda}$$

$$\Delta = \frac{(6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \times 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \times 3 \cdot 10^{17} \text{ нм/с})}{710 \text{ нм}} = 167,9 \text{ кДж/моль}$$

Раствор Cr^{3+} поглощает лучи красной части спектра, а раствор соединения будет окрашен в зеленый цвет.

3.9. Задания комплексные соединения

3.9.1. Вопросы для самоконтроля

1. Как доказать факт нахождения частицы во внутренней или внешней сфере комплексного соединения?
2. Номенклатура комплексных соединений. Укажите порядок которого нужно придерживаться при наименовании комплексного соединения.
3. Что такое координационное соединение? Дайте определение этого понятия.
4. Сформулируйте основные положения координационной теории Вернера.
5. Дайте определение понятия комплексообразователь.
6. Приведите примеры координационных соединений катионного типа.
7. Приведите примеры координационных соединений анионного типа.
8. Приведите примеры нейтральных координационных соединений.
9. Что такое координационное число центрального атома и как его определить?
10. Что такое лиганд? Какова главная характеристика частицы как лиганда?
11. Приведите примеры полидентатных лигандов.
12. Какие типы классификаций координационных соединений вы знаете?
13. Каким образом формируются названия катионных комплексов?
14. Назовите по номенклатуре ИЮПАК красную кровяную соль.
15. Сформулируйте основные правила наименования анионных координационных соединений.
16. Какие координационные соединения называются хелатами?
17. В чем отличие координационных соединений от двойных солей?
18. Что такое изомерия в комплексных соединениях? Приведите примеры изомеров.
19. Что такое сольватная (гидратная) изомерия?

20. Дайте характеристику оптической изомерии.
21. Чем определяется геометрия комплексных частиц согласно методу валентных связей?
22. Что такое гибридизация валентных орбиталей?
23. Как метод валентных связей объясняет образование ковалентной связи в координационном соединении?
24. Каково взаимное расположение электронных облаков при sp^3 -гибридизации?
25. Какой фактор вызывает расщепление вырожденных состояний валентных орбиталей центрального атома?
26. Как определяют высоко- и низкоспиновые комплексы?
27. Как отличается расщепление d-орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лиганда?
28. Чем обусловлены окраска и магнитные свойства комплексных соединений?
29. Каким образом метод валентных связей позволяет различить внутриорбитальные и внешнеорбитальные координационные соединения?
30. Напишите формулу для расчета условной константы устойчивости. Какие факторы она учитывает?
31. Диссоциация комплексных соединений в растворах, константа нестойкости.
32. Сформулируйте различие между константами устойчивости и нестойкости комплексных соединений.

3.9.2. Упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Какую дентатность проявляют следующие лиганды: NH_3 , H_2O , CN^- , SO_4^{2-} , OH^- , F^- , $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$?
2. Укажите комплексообразователь, его степень окисления, лиганды, координационное число, внутреннюю и внешнюю сферы в комплексных соединениях: а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$, б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, в) $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, г) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, д) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$.

3. Вычислите заряды следующих комплексных ионов, образованных хромом (III): а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$, б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$, в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, г) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, д) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]$, е) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$?

4. Вычислите степень окисления комплексообразователя в следующих комплексных ионах: а) $[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$, б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$, в) $[\text{SnF}_6]^{2-}$, г) $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^+$, д) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$?

5. Назовите комплексные соединения:

$\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Br}$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
$\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$	$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$
$\text{K}_2[\text{PtCl}(\text{OH})_5]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{NO}_3$	$[\text{PtH}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$
$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]$	$[\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2]$
$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4]$

6. Составьте формулы следующих комплексных соединений:

- 1) нитрат роданопентаамминкобальта(III);
- 2) гидросульфат сульфатопентаамминкобальта(III)
- 3) бромид гексаамминосмия(I)
- 4) иодид пентаамминаквоирридия(III)
- 5) гексацианохромата(III) гексаамминкобальта(III)
- 6) дицианоаргентата(I) калия
- 7) тетранитродихлороиридата(III) натрия
- 8) гидроксопентахлорорутената(III) натрия
- 9) дигидроксотетрааквахром

7. Определите пространственную конфигурацию (согласно методу валентных связей) комплексных ионов а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, б) $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, г) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, д) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, е) $[\text{NiF}_6]^{4-}$. Какого типа гибридные орбитали комплексообразователя участвуют в образовании донорно-акцепторных связей с лигандами?

8. Укажите число неспаренных электронов и число вакантных d-орбиталей иона-комплексообразователя для комплексных частиц приведенных задания 7.

9. 10. Определите пространственную конфигурацию (согласно методу валентных связей) и укажите тип гибридизации орбиталей центрального

атома в комплексных ионах а) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, б) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{I}_3]^-$, г) $[\text{CuBr}_4]^{2-}$, д) $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

11. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексном ионе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Укажите магнитные свойства комплексного иона.
12. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексном ионе $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Укажите магнитные свойства комплексного иона.
13. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Укажите магнитные свойства комплексного иона.
14. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексном ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Укажите магнитные свойства комплексного иона.
15. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Укажите магнитные свойства комплексного иона.
16. Какую окраску можно ожидать для соединений Mn^{3+} в водных растворах, если $\Delta = 252,3$ кДж/моль для иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$?
17. Для $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta = 151,8$ кДж/моль. Определите положение полосы поглощения и цвет комплексного иона.
18. Напишите выражения для ступенчатых и общих констант нестойкости комплексных ионов, входящих в состав соединений а) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$, б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$, в) $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$, г) $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$.
19. Напишите выражения для ступенчатых и общих констант устойчивости комплексных ионов, входящих в состав соединений а) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, б) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$, в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{I})\text{Br}]\text{CO}_3$, г) $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$.
20. Рассчитайте константы устойчивости (β) для каждой стадии трехступенчатого процесса образования комплекса ML_3 , если константы равновесия (K) составляют: а) 10^5 , б) 10^6 , в) 10^{10} .

21. Вычислите концентрацию ионов кадмия в 0.1 М растворе $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. $K_{\text{н}}([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 7.56 \cdot 10^{-8}$.
22. Концентрация каждого из комплексных ионов, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgBr}_2]^-$, в растворе соответствующей соли составляет 0.1 моль/л. В каком растворе концентрация галогенид-ионов наименьшая? $K_{\text{н}}([\text{AgCl}_2]^-) = 1.76 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{н}}([\text{AgBr}_2]^-) = 7.8 \cdot 10^{-8}$.
23. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ соответственно равны 10^{-42} и $5 \cdot 10^{-22}$. Каково соотношение равновесных концентраций ионов металла в растворах комплексных солей $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_4]$ и $\text{K}[\text{AuCl}_4]$?
24. Концентрация каждого из комплексных ионов, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$, $[\text{AuBr}_2]^-$, в растворе соответствующей соли составляет 0.1 моль/л. В каком растворе концентрация ионов золота наименьшая? $K_{\text{н}}([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 5 \cdot 10^{-39}$, $K_{\text{н}}([\text{Au}(\text{SCN})_2]^-) = 10^{-23}$, $K_{\text{н}}([\text{AuBr}_2]^-) = 4 \cdot 10^{-13}$.
Ответ подтвердите расчётом.
25. Какой тип изомерии характерен для комплексного соединения хлорида бромтетраамминаквахрома(III)? Сколько ступенчатых констант устойчивости можно записать для этого комплексного иона? Запишите их.
26. С помощью метода валентных связей (ВС) изобразите электронную конфигурацию комплексообразователя в комплексном соединении $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$ и укажите тип гибридизации его орбиталей и пространственное строение. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации в растворе и выражение для констант нестойкости комплексных ионов.
27. Какой тип изомерии характерен для комплексного соединения дихлоротетрацианоплатината(IV) калия? Схематически представьте пространственную структуру двух изомеров указанного комплексного соединения. Напишите уравнение полной диссоциации в растворе и выражение для константы нестойкости комплексного иона.
28. Характерна ли изомерия для комплексного соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$? Напишите уравнения ступенчатой диссоциации

комплексного иона в растворе и выражения для ступенчатых констант устойчивости.

29. Характерна ли изомерия для комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$? Напишите уравнения ступенчатой диссоциации комплексного иона в растворе и выражения для ступенчатых констант устойчивости.
30. Координационное число Os^{4+} и Ir^{4+} равно 6. Составьте координационные формулы и напишите уравнения диссоциации в растворе следующих комплексных соединений этих металлов: $2\text{NaNO}_2 \cdot \text{OsCl}_4$, $\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{KCl}$, $\text{OsBr}_4 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $2\text{RbCl} \cdot \text{IrCl}_4$, $2\text{KCl} \cdot \text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Запишите выражения для констант нестойкости комплексных соединений.
31. Имеется комплексная соль состава $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{SCN})_2$. При действии раствора H_2SO_4 весь барий осаждается в виде BaSO_4 . Напишите координационную формулу этой соли.
32. Напишите координационные формулы соединений $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{KNO}_2$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, если координационное число кобальта 6. Составьте уравнения диссоциации и запишите выражения для констант нестойкости этих комплексов.
33. Какой тип изомерии характерен для комплексного соединения сульфата бромопентаамминкобальта(III)? Написать уравнения ступенчатой диссоциации комплексного иона в растворе и выражения для ступенчатых констант устойчивости.
34. Какой тип изомерии характерен для комплексного соединения $[\text{PtCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$? Назвать его. Написать уравнения ступенчатой диссоциации комплексного иона в растворе и выражения для ступенчатых констант устойчивости.
35. Характерна ли изомерия для комплексного соединения тетранитродиаамминкобальтата(II) натрия? Напишите уравнения ступенчатой диссоциации комплексного иона в растворе и выражения для ступенчатых констант устойчивости.

36. Какую пространственную конфигурацию имеют комплексные ионы $[\text{AgJ}_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$? Какие гибридные орбитали комплексообразователей участвуют в образовании связей с лигандами?
37. Объясните с позиций метода валентных связей характер химических связей и координационное число в комплексах $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ICl}_2$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
38. Объясните с позиций метода валентных связей характер химических связей в молекуле $\text{Cr}(\text{CO})_6$, координационное число атома хрома, пространственную форму молекулы.
39. Учитывая направленность гибридных орбиталей комплексообразователя (sp^3 – по осям тетраэдра, sp^3d – бипирамиды, sp^3d^2 – октаэдра, sp^3d^4 – куба), определить пространственную форму комплексных ионов: а) $[\text{BF}_4]^-$, б) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, в) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, г) $[\text{AlF}_6]^{3-}$, д) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, е) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ж) $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, з) $[\text{PbF}_8]^{4-}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2002. 639 с.
2. Угай Я.А. Неорганическая химия, М.: Высшая школа, 2002. 527 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка; под редакцией Ермакова А.И. М.: Интеграл-Пресс, 2002. 728 с.
4. Неорганическая химия. Комплексные соединения: учеб. пособие / А.Р. Гатаулина, М.П. Кутырева, Н.А. Улахович, – Казань: изд-во Казан.ун-та, 2019. – 114 с.
5. Крешков А.Н. «Основы аналитической химии» М.:Химия, 1965. –285 с.
6. Свиридов В.В., Попкович Г.А., Васильева Г.И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. – Минск.:Изд-во БГУ 1982. – 352 с.
7. Задания по курсу химии /Сост. Т.И. Бычкова. – Казань: Казанский университет, 2010. – 28 с.
8. Витинг Л.М., Резницкий Л.А. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 221 с.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье. – 6 изд. – М.: Химия, 1989.
10. Задачи по общей и неорганической химии: учебное пособие для студентов высш. учб. заведений/ Р.А.Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – М. : Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2004. – 383 с.
11. Сборник задач и упражнений по химии, Учебное пособие для студентов./ Гольбрайх З.Е., Маслов Е.И. – М.: ООО «Изд-во АСТ», 2004. – 383 с.- (Высшая школа).

Ответы к задачам

с. 58-62.

1.	$N_{C_2H_5OH} = 0.2.$	15.	256 г/моль, 8 атомов	29.	122 Па
2.	$C_H = 0,72H$	16.	2,2 моль/л и 39 г	30.	1250 г
3.	$M=0,005M; C_H=0,01H;$ $C_m=0,005\text{моль/кг};$ $N=5*10^{-6}; N\%=5*10^{-4}$	17.	pH = 4,1	31.	19.4°C
4.	$C_H=1.2H$	18.	$5,96*10^{-2}$ моль/л	32.	60 г/моль
5.	$V(H_2O)=13,671$ л.	19.	pH = 4,56.	33.	4.9 г

6.	V=19,67 мл	20.	110 мл.	34.	pH=11,02
7.	1.35 г (Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O) и 98,65 г (H ₂ O).	21.	а) ΔpH = 0,48; б) ΔpH = 0,48; в) ΔpH = 4,58.	35.	pH=9,4
8.	до 114,7 мл	22.	0,3125 моль-экв.	36.	α=3,39·10 ⁻⁵ , pH=7,23
9.	в 4 раза	23.	0.17 моль/л, 0,52 н	37.	pH=13,18
10.	1,52 М	24.	16.53 мл	38.	да
11.	226,86 кПа	25.	43.2%, 7.04 моль/л, 14.07 н	39.	да
12.	512,64 К	26.	m(CuSO ₄ ·5H ₂ O)=23.46 г, V(H ₂ O)=126.54 мл	40.	0,102 г
13.	23,04 г	27.	2.15 л	41.	нет
14.	93 г/моль	28.	3148 Па	42.	нет

с. 144-150.

20. а) 10⁻⁵, б) 10⁻⁶, в) 10⁻¹⁰, **21.** 8,69*10⁻⁵ М, **22.** в растворе [AgBr₂]⁻, **24.** в растворе ([Au(CN)₂]⁻).

Авторы:
М.П. Кутырева, К.А. Игнатъева, А.А. Ханнанов, А.Р. Гатауллина, Ф.В. Девятов

ХИМИЯ

Учебное пособие

Часть 2

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Подписано в печать
Формат 60x 84^{1/8}. Бумага офсетная.
Гарнитура «Times». Печать цифровая.
Усл. печ. 8,8 л. Печ. 9,5 л. Тираж 100 экз. Заказ № 133.

420111, Казань, Дзержинского, 9/1.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного электронного
оригинал-макета в редакционно-издательском центре «Школа»

E-mail: ric-school@yandex.ru

ISBN 978-5-00162-608-4



9 785001 626084