



Е. Г. Гончаров, В. Ю. Кондрашин
А. М. Ховив, Ю. П. Афиногенов

КРАТКИЙ КУРС ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



**Е. Г. ГОНЧАРОВ,
В. Ю. КОНДРАШИН,
А. М. ХОВИВ,
Ю. П. АФИНОГЕНОВ**

КРАТКИЙ КУРС ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*ДОПУЩЕНО
Федеральным УМО
в системе высшего образования
по укрупненной группе специальностей
и направлений подготовки 04.00.00 — «Химия»
в качестве учебного пособия для обучающихся
по основным образовательным программам
высшего образования уровня бакалавриата,
магистратуры и специалитета
по направлениям подготовки 04.03.01,
04.04.01 и специальности 04.05.01*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2017

ББК 24.1я73

Г 65

**Гончаров Е. Г., Кондрашин В. Ю., Ховив А. М.,
Афиногенов Ю. П.**

Г 65 Краткий курс теоретической неорганической химии:
Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2017. — 464 с.:
ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2456-6

В доступной форме рассмотрены современные представления о строении атомов и молекул, о свойствах растворов неэлектролитов и электролитов, изложены основные разделы теории химических процессов (термохимия, химическое равновесие, кинетика). Подробнее, чем в учебниках по общей и неорганической химии, даны основы электрохимической термодинамики и их приложения к вопросам термодинамической устойчивости металлов в агрессивных средах и устойчивости водных растворов. Кратко, на современном научном уровне представлены основы физико-химического анализа и особенности гетерогенных равновесий в однокомпонентных и двухкомпонентных системах. Изложение многих вопросов дополнено решением задач разного уровня сложности.

Для студентов младших курсов химических, биолого-почвенных и фармацевтических факультетов университетов, а также для факультетов педагогических, химико-технологических и технических вузов. Может быть полезным магистрам, аспирантам и преподавателям, деятельность которых связана с химической наукой.

ББК 24.1я73

Рецензенты:

П. Е. КАЗИН — доктор химических наук, профессор химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова;

И. К. ГАРКУШИН — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета, действительный член РАЕН, заслуженный деятель науки РФ;

кафедра химии Липецкого государственного технического университета (зав. кафедрой — доктор химических наук, доцент С. Н. Салтыков).

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется Законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2017

© Коллектив авторов, 2017

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2017

О г л а в л е н и е

Основные физические и физико-химические константы	9
Предисловие	10
Глава 1. Строение атома. Периодический закон	12
1.1. Строение атома	12
1.1.1. Теория атома водорода по Бору	13
1.1.2. Волново-корпускулярный дуализм. Элементы квантовой механики	16
1.1.3. Уравнение Шрёдингера. Понятие о волновой функции	19
1.1.4. Уравнение Шрёдингера для атома водорода	22
1.1.5. Энергетический спектр атома водорода	24
1.1.6. Физический смысл квантовых чисел атома водорода	27
1.1.7. Орбитали атома водорода	28
1.1.8. Знаки атомных орбиталей водорода	38
1.1.9. Спин электрона	40
1.1.10. Многоэлектронные атомы	42
1.2. Периодический закон	48
1.3. Периодичность свойств атомов	51
1.3.1. Эффективные атомные радиусы	51
1.3.2. Энергия ионизации. Электронное сродство	54
Упражнения	57
Глава 2. Химическая связь в молекулах и кристаллах	60
2.1. Основные понятия	60
2.2. Методы квантовой химии	65
2.3. Метод валентных связей	66
2.3.1. Основные положения метода	67
2.3.2. Электронное строение двухатомных молекул. Принцип максимального перекрывания	69
2.3.3. Направленность ковалентной связи. Концепция гибридизации в методе ВС	72
2.3.4. Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей Гиллеспи	78
2.3.5. Насыщаемость ковалентной связи. Валентность атомов	81
2.3.6. Поляризация ковалентной связи	83
2.4. Метод молекулярных орбиталей	86
2.4.1. Основные положения метода	87
2.4.2. Орбитали молекулярного иона водорода	89
2.4.3. Орбитали двухатомных гомоядерных молекул, образованных атомами <i>s</i> -элементов I—II периодов	93
2.4.4. Орбитали двухатомных гомоядерных молекул, образованных атомами <i>p</i> -элементов II периода	95
2.4.5. Орбитали гетероядерных двухатомных молекул	99
2.4.6. Орбитали многоатомных молекул	102

2.5. Ионная связь	105
2.5.1. Модель ионной связи	106
2.5.2. Распределение электронной плотности в ионной молекуле. Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи	108
2.5.3. Поляризация ионов	110
2.5.4. Степень ионности связи и электроотрицательность атомов	111
2.5.5. Ионные радиусы	112
2.5.6. Типы структур ионных кристаллов	113
2.5.7. Энергия ионной связи. Энергия кристаллической ионной решетки	116
2.6. Металлическая связь	120
2.7. Элементы зонной теории твердого тела	123
2.8. Электронный газ в металлах	128
2.9. Межмолекулярное взаимодействие	129
2.9.1. Силы Ван-дер-Ваальса	129
2.9.2. Водородная связь	136
Упражнения	141
Глава 3. Химическая связь в комплексных соединениях	145
3.1. Основные представления о комплексных соединениях	145
3.2. Номенклатура комплексных соединений	147
3.3. Изомерия комплексных соединений	148
3.4. Трансвлияние	148
3.5. Классическая теория химической связи в комплексных соединениях	150
3.6. Квантово-механические теории образования комплексных соединений	152
3.6.1. Теория валентных связей	152
3.6.2. Теория кристаллического поля	155
3.6.3. Окраска комплексных соединений в растворах	160
3.6.4. Теория поля лигандов	163
Упражнения	168
Глава 4. Химическая термодинамика. Химическое равновесие	169
4.1. Основные понятия термодинамики	170
4.2. Первое начало термодинамики	172
4.3. Изохорные и изобарные процессы. Внутренняя энергия и энтальпия процесса	174
4.4. Закон Гесса и следствия из него	178
4.5. Самопроизвольные, равновесные и обратимые процессы	181
4.6. Второе начало термодинамики. Энтропия	183
4.7. Статистическая интерпретация энтропии	187
4.8. Расчет изменения энтропии в различных процессах	190

4.9. Второе начало термодинамики и критерии самопроизвольного протекания процессов	192
4.10. Влияние температуры на направление процесса	197
4.11. Энергия Гиббса и полезная работа процесса	198
4.12. Изменение энергии Гиббса в стандартных условиях	200
4.13. Константа химического равновесия	202
4.14. Константа равновесия для гетерогенных реакций	208
4.15. Химическое сродство	209
4.16. Влияние на равновесие внешних воздействий. Принцип Ле Шателье	211
Упражнения	217
Глава 5. Растворы неэлектролитов	222
5.1. Основные понятия	223
5.2. Способы выражения концентрации растворов	224
5.3. Задачи на расчет концентраций	227
5.4. Термодинамика образования раствора с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов	230
5.5. Парциальные молярные величины. Химический потенциал	233
5.6. Идеальные растворы	238
5.6.1. Идеальные газовые смеси	238
5.6.2. Идеальные жидкие и твердые растворы	239
5.7. Реальные жидкие и твердые растворы	240
5.8. Давление пара над раствором. Закон Рауля	242
5.9. Эбулиоскопия	246
5.10. Криоскопия	247
5.11. Осмос. Осмотическое давление	250
5.12. Коллигативные свойства растворов	252
Упражнения	253
Глава 6. Растворы электролитов. Реакции ионного обмена	255
6.1. Экспериментальные факты, свидетельствующие об электролитической диссоциации	256
6.2. Основные положения классической теории электролитической диссоциации Аррениуса	257
6.3. Классическая теория электролитической диссоциации в приложении к реакциям ионного обмена	259
6.3.1. Диссоциация кислот и оснований	259
6.3.2. Типы кислотно-основной диссоциации гидроксидов. Диссоциация амфотерных электролитов	263
6.3.3. Диссоциация солей	266
6.3.4. Диссоциация воды	268
6.3.5. Реакции нейтрализации	269

6.3.6. Гидролиз солей	271
6.3.7. Ступенчатый гидролиз	276
6.3.8. Произведение растворимости малорастворимых веществ	278
6.3.9. Произведение растворимости и комплексообразование в растворе	280
6.3.10. Условия протекания реакций ионного обмена	282
6.4. Недостатки теории электролитической диссоциации Аррениуса	282
6.5. Теория кислот и оснований Брэнстеда—Лоури	284
6.5.1. Особые свойства протона	285
6.5.2. Основные положения теории Брэнстеда—Лоури	286
6.5.3. Сила кислот и оснований	288
6.5.4. Сродство к протону растворителя	291
6.5.5. Кислотно-основные буферные растворы	293
6.5.6. Значение теории Брэнстеда—Лоури	296
6.6. Термодинамика электролитической диссоциации	297
6.7. Сольватация (гидратация) ионов	299
6.8. Сильные электролиты. Межионные взаимодействия	301
Упражнения	304
Глава 7. Химическая кинетика	309
7.1. Скорость химической реакции	309
7.2. Основные понятия химической кинетики	313
7.3. Классификация сложных реакций	315
7.4. Закон действующих масс	317
7.5. Кинетика гомогенных реакций разного порядка	319
7.6. Экспериментальное определение порядка реакции	323
7.7. Влияние температуры на скорость реакции	326
7.8. Активированный комплекс	329
7.9. Уравнение Аррениуса	331
7.10. Стерический фактор и скорость реакции	333
7.11. Элементы теории катализа	335
7.11.1. Гомогенный катализ	336
7.11.2. Гетерогенный катализ	338
Упражнения	340
Глава 8. Окислительно-восстановительные реакции. Элементы электрохимии	343
8.1. Степень окисления атомов и окислительно-восстановительные реакции	344
8.2. Типичные восстановители и окислители	346
8.3. Типы окислительно-восстановительных реакций	348

8.4. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций	349
8.4.1. Метод электронного баланса	350
8.4.2. Метод полуреакций	350
8.5. Гетерогенные окислительно-восстановительные процессы.	
Равновесие на границе металла и раствора	353
8.5.1. Гальвани-потенциал и направление электродного процесса	354
8.5.2. Электродный потенциал	357
8.5.3. Знаки электродных потенциалов	359
8.6. Основное уравнение электрохимической термодинамики	360
8.6.1. Анод и катод электрохимической цепи. Электродные полуреакции	361
8.6.2. Термодинамические условия возможности окислительно-восстановительной реакции	363
8.6.3. Связь ЭДС с энергией Гиббса химической реакции	363
8.7. Уравнение Нернста	365
8.8. Ряд напряжений металлов	367
8.9. Электролиз. Законы Фарадея	370
8.9.1. Электролиз расплавов электролитов	371
8.9.2. Электролиз водных растворов электролитов	371
8.9.3. Законы Фарадея	375
8.10. Химические источники тока	377
8.11. Коррозия металлов	379
8.11.1. Химическая коррозия	380
8.11.2. Электрохимическая коррозия	381
Упражнения	387
Глава 9. Гетерогенные равновесия и физико-химический анализ	391
9.1. Метод физико-химического анализа. Правило фаз	391
9.2. Вывод правила фаз	395
9.3. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем	396
9.4. Фазовые диаграммы двухкомпонентных (бинарных) систем	402
9.4.1. Фазовая диаграмма бинарной системы с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии	403
9.4.2. Равновесная и неравновесная кристаллизация твердого раствора	406
9.4.3. Диаграммы состав—свойство неограниченных твердых растворов	407
9.4.4. Фазовая диаграмма бинарной системы с эвтектическим типом плавления ограниченных твердых растворов	408
9.4.5 Фазовая диаграмма бинарной системы с перитектическим превращением ограниченных твердых растворов	411
9.4.6. Фазовые диаграммы бинарных систем с образованием химических соединений	412

9.5. Термодинамическое обоснование фазовых равновесий	414
Упражнения	418
Глава 10. Дефекты структуры кристаллов. Область гомогенности химических соединений	423
10.1. Кристаллическое состояние вещества	423
10.1.1. Точечные дефекты в кристаллах	424
10.1.2. Концентрация точечных дефектов	427
10.2. Метод квазихимических реакций	428
10.3. Область гомогенности химических соединений	430
Приложение I. Короткопериодный вариант Периодической системы элементов Д. И. Менделеева	432
Приложение II. Полудлинный вариант Периодической системы элементов Д. И. Менделеева	433
Приложение III. Уравнение состояния идеальных газов.....	434
Приложение IV. Теплоемкость. Температурная зависимость энтальпии реакции. Уравнение Кирхгофа	436
IV.1. Понятие теплоемкости	436
IV.2. Зависимость теплоемкости вещества от температуры	437
IV.3. Зависимость энтальпии вещества от температуры.....	438
IV.4. Зависимость энтальпии реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа	438
Приложение V. Диаграммы равновесия жидкость—пар в двухкомпонентной системе	441
Библиографический список	447
Предметный указатель	449

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1,660565 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана.....	$k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Универсальная газовая постоянная...	$R = 8,31441 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 1,256637 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}$
Электрическая постоянная.....	$\epsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$
Постоянная Фарадея	$F = 96484 \text{ Кл/моль}$
Скорость света в вакууме	$c = 2,997924 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Заряд электрона.....	$e = -1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса покоя электрона.....	$m_e = 9,109390 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	$m_p = 1,672649 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,674954 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Магнетон Бора.....	$m_B = 9,274015 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$
Постоянная Планка (приведенная).....	$\hbar = 1,054589 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Нормальное атмосферное давление	$p_{\text{атм}} = 101325 \text{ Па}$

ДЕСЯТИЧНЫЕ ПРИСТАВКИ К НАЗВАНИЮ ЕДИНИЦ

Г — гига (10^9)	с — санти (10^{-2})
М — мега (10^6)	м — милли (10^{-3})
к — кило (10^3)	мк — микро (10^{-6})
г — гекто (10^2)	н — нано (10^{-9})
д — деци (10^{-1})	п — пико (10^{-12})

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное пособие посвящено теоретическим основам неорганической химии и адресовано в первую очередь студентам младших курсов химических, биологических и фармацевтических факультетов классических университетов. Оно обобщает опыт преподавания неорганической и отчасти физической химии на факультетах естественнонаучного профиля Воронежского государственного университета.

Книга содержит десять глав, где изложены современные представления о строении вещества (атомов, молекул, молекулярных, ионных и металлических кристаллов), даны основные положения, касающиеся различных агрегатных состояний веществ (исключая плазму). Достаточно подробно, хотя и без детализации и сложности, рассмотрены межмолекулярные взаимодействия в растворах, физикохимия процесса растворения, электролитическая диссоциация, протолитические реакции и реакции ионного обмена. Должное внимание уделено основам химической термодинамики и химической кинетики. Более основательно, чем обычно, представлена тема окислительно-восстановительных процессов вообще и процессов, вызывающих электрохимическую коррозию металлов в частности, а также тема фазовых равновесий в однокомпонентных и двухкомпонентных системах. Наконец, даны общие представления о дефектах в твердых телах и соединениях переменного состава.

Основная цель учебного пособия — доступное изложение теоретических разделов неорганической химии с использованием несложного математического аппарата. Выбор цели продиктован двумя причинами. Во-первых, известным периодом психологической адаптации первокурсника, который вызван переходом из средней школы в высшую, и во-вторых, тем, что на первом курсе преподавание высшей математики осуществляется параллельно с преподаванием неорганической химии. Следовательно, у первокурсника далеко не всегда есть возможность свободного обращения с уравнениями теоретической химии. И все же авторы старались изложить на максимально высоком уровне общие положения современной химической науки. На-

сколько это удалось — покажут отзывы читателей и, прежде всего, самих студентов.

В отличие от большинства изданий по общей и неорганической химии, почти во всех главах пособия даны примеры решения задач с использованием законов квантовой механики, уравнения состояния идеальных газов, аппарата химической термодинамики и химической кинетики. Это примеры для углубленного изучения предмета. В конце каждой главы (кроме последней) приведены упражнения для самостоятельной работы.

При подготовке книги нами широко использовалась учебная литература по неорганической химии (отечественная и зарубежная), которая появилась в последние годы. Библиографический список дан в конце книги. В нем прежде всего отметим книги, написанные Ю. Д. Третьяковым, Р. Дикерсоном, К. Хаускрофтом, Д. Шрайвером. Применяя наиболее доступные приемы изложения теоретических проблем, авторы приносят свои извинения зарубежным коллегам, с которыми не удалось согласовать использование нами ряда иллюстраций, приведенных в их трудах. Особенно это относится к книге К. Хаускрофта «Современный курс общей химии» под редакцией проф. В. П. Зломанова, где предельно ясно изложены самые сложные химические и физико-химические понятия.

Отзывы и предложения просим направлять по адресу: 394006 г. Воронеж, Университетская пл., 1. ВГУ, кафедра общей и неорганической химии.

Авторы

Глава 1

СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

1.1. Строение атома

Первые разумные представления о внутренней структуре атомов появились только во втором десятилетии XX века. Было установлено, что атом состоит из ядра и электронной оболочки. Немного позднее стало ясным, что ядро включает в себя протоны и нейтроны. Ядро самого простого из изотопов водорода — протия — представлено только протоном.

Описание строения атома начнем с простейшей *модели Резерфорда** (1911). Она была основана на эксперименте по прохождению α -частиц (ядер атома гелия) через тончайшую золотую фольгу. Результаты эксперимента показали, что большинство α -частиц свободно пронизывает фольгу, не изменяя направления своего движения. И лишь ничтожно малое их количество (приблизительно 1 на 10 000) резко изменяет траекторию движения вплоть до $120\text{--}150^\circ$. Это привело к предположению, что почти вся масса атома сконцентрирована в очень малом объеме с огромной плотностью.

В итоге модель Резерфорда сводилась к следующим положениям:

1) в центре атома находится положительно заряженное ядро, объем которого несравнимо меньше объема самого атома;

2) вокруг ядра по круговым орбитам вращаются отрицательно заряженные электроны, общий отрицательный заряд которых уравнивает положительный заряд ядра;

3) сила электростатического притяжения электрона к ядру есть центростремительная сила, создающая центростремительное ускорение движущегося электрона.

* Эрнест Резерфорд (1871—1937) — английский физик. Один из создателей учения о радиоактивности и строении атома (планетарная модель). Открыл α - и β -лучи и установил их природу. Впервые осуществил искусственные превращения стабильных изотопов нескольких элементов. Предсказал существование нейтрона. Нобелевская премия (1908).

Модель Резерфорда часто называют *планетарной* по аналогии с вращением планет вокруг Солнца. Однако этой модели противоречат два основных положения классической физики:

1) при вращении вокруг атомного ядра электрон движется с ускорением (центростремительным). Как и всякая заряженная частица, движущаяся с ускорением, электрон должен непрерывно излучать энергию в пространство в виде электромагнитных волн. Излучение — это потеря энергии, ведущая к уменьшению радиуса вращения. В конечном счете, это прекратит существование атома;

2) непрерывное изменение энергии и скорости вращения электрона должно проявляться в непрерывных оптических спектрах излучения. Однако атомные спектры имеют линейчатый характер, что указывает на дискретность (скачкообразность) изменения энергии в атомных процессах.

1.1.1. Теория атома водорода по Бору

В какой-то мере устранить недостатки модели Резерфорда удалось Н. Бору* (1913). Основа его теории заключалась в положении о *дискретности энергии* электронов в атоме. Для устойчивого состояния электрона в атоме его энергия должна принимать строго определенные (дискретные) значения. Бор принял как постулат, что в этом случае энергия электронов излучаться не будет.

Для этого постулата были определенные основания. Атомы и молекулы вещества, нагретого до высокой температуры, излучают свет строго определенных частот: наблюдается так называемый *спектр испускания (эмиссии)* вещества с характерным набором отдельных линий. В частности, атомы водорода дают линейчатые спектры испускания. Каждой линии спектра соответствует определенная частота ν и соответствующая ей длина волны λ . Это и натолкнуло Бора на мысль о дискретности энергии электрона в атоме водорода: электрон, если он связан с ядром, может иметь только строго определенные значения энергии.

С 1900 г. известна гипотеза М. Планка** о том, что излучение и поглощение световой энергии происходят не непрерывно, а определенными порциями (квантами). Согласно Планку, энергия одного кванта пропорциональна частоте излучения ν (здесь частота измеряется в герцах: $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$):

$$E = h\nu. \quad (1.1)$$

Коэффициент пропорциональности h , равный $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, называется *постоянной Планка*. Другими словами, свет (электромагнитные волны)

* Нильс Бор (1885—1962) — датский физик-теоретик. Создал первую квантовую теорию атома водорода. Заложил основы физической теории Периодической системы элементов. Внес значительный вклад в квантовую механику и ядерную физику. Нобелевская премия (1922).

** Макс Планк (1858—1947) — немецкий физик-теоретик. Основоположник квантовой физики. Труды в области теории относительности, оптики, термодинамики и теории теплового излучения, которая послужила основой для создания теории о квантовании энергии. Нобелевская премия (1918).

одновременно обладает корпускулярными свойствами (свойствами частиц). Частица света позднее была названа *фотоном*.

На основании приведенных фактов Бор построил первую количественную теорию строения атома водорода. Теория решала проблему устойчивости модели Резерфорда и очень хорошо объясняла положение линий в спектре атомарного водорода. Идея квантования Бора выражена в предположении, что момент импульса движущегося в атоме водорода электрона может принимать только определенные (квантованные) значения:

$$M = \mu v r = \frac{n\hbar}{2\pi} = n\hbar. \quad (1.2)$$

Здесь μ — масса электрона; v — скорость его орбитального движения; r — радиус орбиты; n — целое число от 1 до ∞ (позднее названо главным квантовым числом); $\hbar/2\pi = \hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — *приведенная постоянная Планка*. Последняя величина используется в формулах кругового движения. С ней формула (1.1) принимает вид:

$$E = 2\pi\hbar\nu = \hbar\omega, \quad (1.3)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ — циклическая частота колебания (другие названия — радиальная, круговая, угловая частота), представляющая собой число колебаний за 2π секунд. В дальнейшем мы будем записывать уравнения атомной теории с использованием \hbar .

В уравнение (1.2) входят две переменные величины — скорость электрона и радиус орбиты. Для их вычисления необходимо второе уравнение с теми же неизвестными. Это условие равенства центробежной и центростремительной сил вращающейся частицы:

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}, \quad (1.4)$$

где $\mu v^2/r$ — центробежная сила вращающейся частицы; e^2/r^2 — центростремительная сила, т. е. кулоновская сила притяжения электрона (заряд $e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл) к ядру (заряд $-e = +1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл).

Решая совместно (1.2) и (1.4), Бор вычислил радиус первой орбиты в атоме водорода, скорость электрона на этой орбите и, главное, полную энергию электрона*. Формула полной энергии имеет вид:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2} \cdot \frac{1}{n^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.5)$$

Из (1.5) следует, что энергетические состояния водородного атома образуют определенную последовательность в виде энергетических уровней (рис. 1.1). Состояние, отвечающее значению $n = 1$, называется *основным*, или *нормальным*; все остальные энергетические уровни ($n > 1$) соответствуют *возбужден-*

* Совместное решение уравнений (1.2) и (1.4) можно осуществить, выразив скорость v из (1.2), т. е. $v = n\hbar/\mu r$, и подставив ее в (1.4). Радиус вращения электрона: $r = n^2\hbar^2/\mu e^2$. Полная энергия электрона равна сумме кинетической ($\mu v^2/2$) и потенциальной ($-e^2/r$) энергий. С учетом записанных v и r нетрудно получить (1.5). Полная энергия электрона равна сумме кинетической ($\mu v^2/2$) и потенциальной ($-e^2/r$) энергий.

ным состояниям атома водорода. Расположение энергетических уровней неравномерное. С увеличением квантового числа n расстояние между соседними уровнями сокращается, и хотя дискретность уровней сохраняется, высоко лежащие уровни друг с другом практически сливаются. За нулевое значение энергии принимается энергия уровня, которая соответствует разрыву связи электрона с ядром ($n \rightarrow \infty$). Полная энергия, которую имеет электрон на первом энергетическом уровне, составляет $-13,6$ эВ; (1 эВ (электрон-вольт) = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж). Знак «минус» указывает, что электрон связан с ядром, и образование этой связи сопровождается выделением энергии $13,6$ эВ.

Рассчитанное значение энергии электрона на первой орбите (она впоследствии была названа *первой боровской*) очень хорошо согласуется с экспериментально найденной энергией связи электрона с ядром. Это явилось триумфом «полуквантовой» теории Бора.

Электрон, находящийся в основном состоянии, при получении энергии переходит на более высокие энергетические уровни. При этом связь электрона с ядром уменьшается, а при $n \rightarrow \infty$ она исчезает — электрон становится свободным, т. к. радиус его орбиты становится бесконечно большим, а энергия обращается в нуль (см. уравнение (1.5)).

При возвращении электрона из любого возбужденного состояния в другое состояние с более низкой энергией атом излучает энергию в виде светового кванта. Энергия кванта соответствует одной из линий эмиссионного спектра атома водорода.

Теория Бора и последующая попытка ее модернизации А. Зоммерфельдом смогла удовлетворительно объяснить только строение атома водорода и оказалась не в состоянии распространить ее выводы на многоэлектронные атомы. В этом состоит один из недостатков теории Бора—Зоммерфельда. Но гораздо более важный недостаток заключается в том, что правила квантования момента импульса и все следствия, вытекающие из них, Бором были просто *угаданы*. Они находились в вопиющем противоречии с фундаментальными принципами классической физики, для которой идея квантования абсолютно чуждая. Не менее чуждой оказалась постоянная Планка, вошедшая во все уравнения теории, но не существующая в классической физике.

И все же теория Бора стала важнейшей вехой на пути создания современной атомной теории. Стало очевидно, что на основе положений классической физики понять строение атома невозможно. Вслед за теорией Бора—Зоммерфельда наступает эпоха квантовой механики.

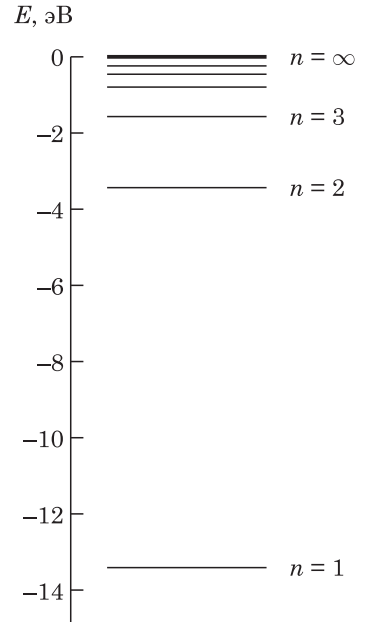


Рис. 1.1. Уровни энергии электрона в атоме водорода согласно Н. Бору

Пример 1.1. На основе теории Бора рассчитайте круговую частоту ω и длину волны λ для спектральной линии атома водорода, соответствующей переходу электрона с энергетического уровня E_4 на уровень E_2 .

Решение. В системе единиц СИ закон Кулона для силы взаимодействия двух точечных зарядов q_1 и q_2 в вакууме записывается так:

$$F_{12} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (1.6)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, r — расстояние между точечными зарядами (м). Поэтому формула Бора (1.5) должна быть выражена с учетом константы $1/4\pi\epsilon_0$:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.7)$$

Частота спектральной линии найдется из формулы Планка (1.1) и закона сохранения энергии, записанного с помощью формулы энергетического спектра (1.7):

$$E_4 - E_2 = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right).$$

Выражая отсюда ω и производя необходимые вычисления, найдем $\omega = 3,876 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Длина волны $\lambda = 2\pi c/\omega$. Вычисления дают значение $\lambda = 4,860 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 4860 \text{ \AA}$. Эта волна попадает в видимую часть спектра.

1.1.2. Волново-корпускулярный дуализм. Элементы квантовой механики

К началу 20-х годов XX века представления о свойствах материи претерпели значительные изменения. Благодаря гипотезе М. Планка, теории атома водорода Н. Бора и ряду работ других физиков была сформулирована концепция волново-корпускулярного дуализма* для света («лучистой» материи). Однако свойства остальной материи пока оставались в рамках классических представлений.

Л. де Бройль** (1924) выдвинул идею, что не только электромагнитные волны, но и любые другие частицы, например, электроны, имеют волновые свойства. Так был постулирован волново-корпускулярный дуализм для любых материальных частиц. Согласно де Бройлю, с любой частицей, имеющей массу m и движущейся свободно со скоростью v , связана волна, длина которой равна

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{mv} \quad (1.8)$$

* «Дуализм» означает «двойственность». В данном случае речь идет о наличии у материального объекта одновременно и волновых, и корпускулярных свойств.

** Луи де Бройль (1892—1987) — французский физик-теоретик. Один из основоположников квантовой механики. Ему принадлежит гипотеза о волновых свойствах материальных частиц. Работал в области теории строения атомного ядра, теории поля, теории распространения электромагнитных волн, термодинамики и др. Нобелевская премия (1929).

(свободное движение — это движение, при котором потенциальная энергия движущейся частицы остается постоянной: $U = \text{const}$). Следовательно, длина волны обратно пропорциональна импульсу частицы $p = mv$. Идея де Бройля была встречена физиками с полным недоверием. К этому имелись определенные основания.

Пример 1.2. *Пылинка массой 0,01 мг движется свободно со скоростью 2 см/с. Найдите длину волны де Бройля, возникающей при движении пылинки.*

Решение. Подставляя в уравнение (1.8) $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $m = 10^{-8}$ кг и $v = 0,02$ м/с, найдем $\lambda = 3,3 \cdot 10^{-24}$ м = $3,3 \cdot 10^{-14}$ Å. Эта величина на 9—10 порядков меньше диаметра атомных ядер. Чтобы ее обнаружить экспериментально, требуется дифракционная решетка с периодом, близким к полученному значению λ , что, очевидно, недостижимо. Поэтому реакция современников на идею де Бройля вполне объяснима.

Но решим аналогичную задачу для микроскопической частицы, например, для электрона.

Пример 1.3. *Рассчитайте длину волны де Бройля для электрона, движущегося свободно со скоростью 5000 км/с.*

Решение. Масса электрона $\mu = 9,109 \cdot 10^{-31}$ кг, а скорость $v = 5 \cdot 10^6$ м/с. Из уравнения (1.8) следует $\lambda = 1,46 \cdot 10^{-10}$ м = $1,46$ Å.

Длина волны в единицы ангстрем соизмерима с периодом кристаллической решетки твердых тел. Такая волна дает дифракционную картину, подобную той, которая известна для световых волн. Только в роли дифракционной решетки нужно использовать кристаллическую решетку подходящего твердого вещества.

Волновая природа электрона экспериментально доказана американскими физиками К. Дэвиссоном и Л. Джермером (1927). Пучок «медленных» электронов (скорость движения 3000—4000 км/с) направлялся на отполированную грань монокристалла никеля. Упорядоченное расположение атомов в кристаллической решетке металла образовывало пространственную дифракционную решетку для волн длиной порядка 1 Å. При определенных углах отражения были зарегистрированы максимумы и минимумы отраженных электронных пучков. Следовательно, возникала настоящая дифракционная картина, которая доказывала волновую природу электрона. По расположению максимумов и минимумов была подтверждена формула (1.8).

Опыты Дэвиссона и Джермера позволяют считать, что любое движение в микромире имеет волновой характер. Каждый отдельный электрон рассеивается (дифрагирует) сразу на всех атомах кристаллической решетки. Это никак не совместимо с понятием определенной траектории электрона, подобной той, которая известна для макроскопических тел.

С открытия де Бройлем волновых свойств любых частиц (электронов, атомов, молекул и др.) берет начало разработка основных положений *квантовой механики*.

Квантовая механика — важнейший раздел современной теоретической физики. Это наука о движении микроскопических частиц в заданных силовых полях.

Основы квантовой механики были заложены В. Гейзенбергом (1925) и Э. Шрёдингером* (1926). Их представления опирались на положение о волновых свойствах движущихся микроскопических частиц. Оказалось, что волновая природа частиц определяет множество совершенно уникальных свойств микрообъектов, не похожих на свойства обычных тел. Вот некоторые из них:

1) для описания движения микрочастиц приемлем только вероятностный (статистический) метод, одним из следствий которого является *принцип неопределенностей Гейзенберга*;

2) движение микрочастиц можно одновременно характеризовать лишь строго определенным набором физических величин, но не всеми величинами, используемыми для одновременного описания движения макроскопических тел в классической механике;

3) электроны в атомах, молекулах, кристаллах обладают дискретными значениями энергии, момента импульса и других физических величин.

Принцип неопределенности Гейзенберга утверждает, что одновременное измерение координаты микрочастицы x и проекции вектора ее импульса p_x (или проекции вектора скорости v_x) как в начальный, так и в любой другой момент времени со сколь угодно высокой точностью невозможно. Самое большое, что можно знать о движении частицы, — она перемещается внутри некоторой области пространства и имеет импульс, величина которого заключена в некоторых пределах. При совместном определении координаты x и проекции импульса $p_x = mv_x$ возникают неопределенности Δx и Δp_x , которые связаны между собой постоянной Планка:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar. \quad (1.9)$$

Это неравенство называется *соотношением неопределенностей Гейзенберга*. Оно показывает, что при абсолютно точном определении координаты микрочастицы ($\Delta x = 0$) о проекции вектора импульса на эту же ось никакой информации получить невозможно ($\Delta p_x = \infty$). При абсолютно точном определении проекции импульса ($\Delta p_x = 0$) неизвестно местоположение частицы ($\Delta x = \infty$). Аналогичные соотношения справедливы и для других сопряженных величин «координата — проекция импульса»: $\Delta y \Delta p_y \geq \hbar$ и $\Delta z \Delta p_z \geq \hbar$.

* Вернер Гейзенберг (1901—1976) — немецкий физик-теоретик. Один из создателей квантовой механики. Сформулировал принцип неопределенности. Активно участвовал в развитии квантовой электродинамики, квантовой теории поля, ядерной физики. Нобелевская премия (1932).

Эрвин Шрёдингер (1887—1961) — австрийский физик-теоретик. Ему принадлежит ряд фундаментальных работ в области квантовой механики, предложено основное уравнение квантовой механики (уравнение Шрёдингера). Автор множества работ по термодинамике, статистической физике, электродинамике, теории относительности, теории цвета, генетике, философии естествознания. Нобелевская премия (1933).

Ошибка (неопределенность) измерения является *принципиальным положением* и не зависит от точности измерительных приборов. Это можно объяснить на следующем примере. Если мы хотим определить координату движущейся частицы, то должны с помощью кванта света какой-либо частоты обнаружить эту частицу в пространстве. Но тем самым мы неизбежно «возмутим» движение частицы, и ее импульс (и скорость) изменится. Таким образом, два последовательных измерения влияют друг на друга, и общая неопределенность двух измерений лежит в определенном интервале значений $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$.

Принцип неопределенностей «работает» в микромире и становится несущественным в макромире. Например, неопределенность в измерении положения массы в 1 кг, если ошибка в определении скорости составила 1 м/с, равна приблизительно 10^{-34} м. Это ничтожно малая величина (в 10^{20} раз меньше диаметра атомного ядра). Напротив, неопределенность в измерении координаты электрона в атоме водорода имеет порядок 10^{-10} м, что сопоставимо с размером самого атома.

Исходя из принципа неопределенностей, необходимо говорить не о движении электрона по определенной атомной орбите, а о вероятности пребывания электрона в определенной области околоядерного пространства. Этот вывод позволяет сделать заключение более общего характера:

Подробное, всестороннее описание движения, которое возможно для макротел в классической механике, в микромире принципиально недостижимо.

Соотношений неопределенностей вида (1.9) в квантовой механике немало. В частности, очень необычным выглядит квантово-механическое положение о невозможности разделения полной энергии микрочастицы на кинетическую и потенциальную. Например, для электрона в атоме водорода может быть определена *только полная энергия* E_n (для нее остается в силе формула (1.5), полученная Бором), однако кинетическая и потенциальная энергии останутся неопределенными. Это положение, как и тезис об отсутствии в атоме электронных орбит, находится в противоречии со старой квантовой теорией, предложенной Бором.

В заключение заметим, что законы квантовой механики являются более общими законами, чем законы классической механики. В предельных случаях (например, если масса частицы велика) квантовые законы переходят в законы классической механики.

1.1.3. Уравнение Шрёдингера. Понятие о волновой функции

Уравнение Шрёдингера — это основное уравнение квантовой механики. В ней оно играет такую же роль, что и законы Ньютона в классической механике. *Уравнение Шрёдингера — один из постулатов квантовой механики.* Оно не может быть выведено из каких-то других, более общих, положений.

Главной величиной, фигурирующей в уравнении Шрёдингера, является *волновая функция микрочастицы*. Волновая функция — тоже постулативное понятие. Она описывает состояние движущейся частицы (например, электрона в атоме, молекуле, кристалле). Зная волновую функцию для конкретного

микрообъекта, можно получить о его движении полную физическую информацию, конечно, не противоречащую законам квантовой механики (см. п. 1.1.2).

Понятие волновой функции очень абстрактное и далеко не простое. В классической механике такого понятия нет и быть не может. Классическая механика дает предельно точное и однозначное описание движения макроскопических тел. Напротив, волновая функция, как и вообще квантовая механика, столь подробного описания движения дать не может. В волновой функции заложена статистическая (основанная на понятии вероятности) картина движения. А поскольку вероятность — это не физическая величина, то и волновая функция, несущая в себе информацию о движущемся микрообъекте, лишена физического смысла. По этой причине ее нельзя наблюдать экспериментально. Хотя функция и называется «волновой», но по своим свойствам она может быть совсем не похожей на какую-либо привычную волну*.

Волновую функцию для одной частицы принято обозначать малой греческой буквой ψ (пси). Если силовое поле, в котором движется микрочастица, не изменяется со временем (такое состояние частицы называется *стационарным*), то для задания волновой функции достаточны в качестве аргументов только пространственные координаты. Например, при движении электрона в трехмерном околоядерном пространстве волновая функция будет функцией трех пространственных координат:

$$\psi = \psi(x, y, z).$$

Координаты пространства не обязательно должны быть декартовыми. В атомной теории намного удобнее использовать сферические координаты (см. п. 1.1.4), в которых положение точки определяется тройкой чисел (r, θ, φ) . В этой системе координат

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi).$$

Волновые функции находят при решении уравнения Шрёдингера. Это дифференциальное уравнение в частных производных. Для стационарных состояний уравнение Шрёдингера имеет вид (в декартовой системе координат):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + U(x, y, z) \cdot \psi(x, y, z) = E \cdot \psi(x, y, z); \quad (1.10)$$

здесь m — масса частицы; $U(x, y, z)$ — потенциальная энергия частицы, которая в стационарном состоянии является функцией только координат; E — полная энергия частицы, остающаяся в стационарном состоянии постоянной величиной. Значок ∇^2 (читается «набла в квадрате») — это оператор Лапласа: $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Он производит над функцией $\psi(x, y, z)$ двукратное дифференцирование по координатам:

* Лауреат Нобелевской премии по физике Р. Фейнман в одном из своих выступлений сделал шокирующее заявление: «...Мне кажется, я смело могу сказать, что квантовой механики никто не понимает». Эту фразу нужно понимать так, что никто не может себе представить, как электрон может проявлять волновые свойства и что это за электронная волна. Однако если использовать аппарат волновой механики применительно к поведению электрона в атоме, то получающиеся результаты полностью согласуются с экспериментальными наблюдениями.

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}.$$

На волновую функцию всегда накладываются строгие математические ограничения. Волновая функция должна быть:

- 1) *конечной*, т. е. она не должна обращаться в бесконечность ни при каких значениях своих аргументов;
- 2) *непрерывной*, т. е. плавно, без разрывов и изломов переходить из одной области пространства в другую;
- 3) *однозначной*, т. е. при любом наборе аргументов иметь единственное значение.

Условия 1—3 называются *стандартными условиями*.

Требование выполнения стандартных условий обычно бывает достаточным, чтобы уравнение Шрёдингера получило *дискретные решения*, при которых полная энергия частицы имеет строго определенные значения (квантуется): $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$. Дискретность автоматически приобретают и ряд других физических величин. В отличие от теории Бора, где квантование постулируется, квантование в современной квантовой механике является следствием условий 1—3, накладываемых на волновую функцию.

Если частица движется в ограниченной области пространства, как, например, электрон в атоме водорода, то волновая функция должна быть *квадратично интегрируемой* (см. ниже).

Помимо стандартных условий на волновую функцию накладывают *условие нормировки*. Смысл условия нормировки состоит в следующем. Статистическая (вероятностная) трактовка волновой функции требует, чтобы ее квадрат был равен плотности вероятности обнаружения частицы в точке с координатами (x, y, z) :

$$w = \Psi^2(x, y, z).$$

Плотность вероятности w надо понимать так. Выберем в околоядерном пространстве атома водорода точку A с координатами (x, y, z) и поместим ее в элементарный объем $dV = dxdydz$ (рис. 1.2). В пределах очень малого объема волновая функция и ее квадрат, очевидно, будут иметь постоянные значения. Обозначим вероятность обнаружения электрона в выбранном объеме как dW (это безразмерная величина). Если разделить эту вероятность на величину объема, то получим *плотность вероятности* обнаружения электрона в выбранной точке:

$$w(x, y, z) = dW/dV \quad (\text{размерность } w(x, y, z) = [\text{нм}^{-3}], [\text{\AA}^{-3}], \dots).$$

Отсюда вероятность dW при известной *нормированной* функции $\Psi(x, y, z)$ может быть вычислена так:

$$dW = w(x, y, z)dV = \Psi^2(x, y, z)dV.$$

Полезно увидеть некоторую аналогию плотности вероятности и плотности неоднородного тела (например, неоднородного сплава) в точке (x, y, z) :

$$\rho(x, y, z) = dm/dV \quad (\text{размерность } \rho(x, y, z) = [\text{г} \cdot \text{см}^{-3}], [\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}], \dots),$$

где dm — масса вещества, заключенного в элементарном объеме dV .

Однако волновая функция $\Psi(x, y, z)$, найденная при решении уравнения Шрёдингера, условию $dW = \Psi^2(x, y, z)dV$ может и не удовлетворять. В общем слу-

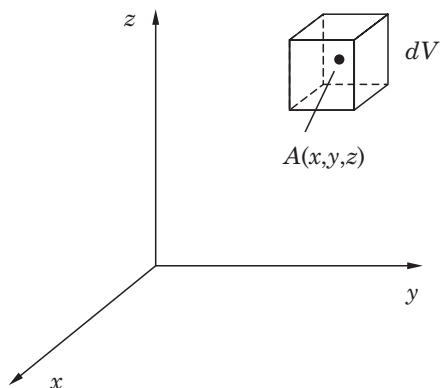


Рис. 1.2. К обоснованию понятия плотности вероятности обнаружения электрона в заданной точке пространства

чае для функции приходится подбирать специальный коэффициент $C \neq 0$ и производить замену $\psi(x, y, z)$ на $C\psi(x, y, z)$. Коэффициент C , во-первых, должен обеспечить волновой функции требуемую размерность ($[\text{нм}^{-3/2}]$, $[\text{\AA}^{-3/2}]$, ...). Во-вторых, его величина должна быть такой, чтобы удовлетворить очевидному требованию: вероятность обнаружения электрона в бесконечном пространстве равна единице (это достоверное событие).

Если коэффициент C найден, то, имея нормированную функцию $C\psi(x, y, z)$, можно вычислить вероятность обнаружения электрона в объеме dV :

$$dW = C^2 \psi^2(x, y, z) dV.$$

Перейдем теперь к вычислению вероятности обнаружения электрона во всем про-

странстве $V \rightarrow \infty$. Для этого мысленно заполним это пространство элементарными объемами dV , вычислим в каждом из них соответствующие элементарные вероятности dW и все их сложим. Приравняв полученный результат к единице, можно рассчитать C^2 , а затем C .

Реально такое сложение выполняют методами интегрального исчисления. Для квадратично интегрируемой волновой функции* коэффициент нормировки C находят из условия

$$C^2 \int_{V \rightarrow \infty} \psi^2(x, y, z) dV = 1, \quad (1.11)$$

в котором $dV = dx dy dz$. Равенство (1.11) называется *условием нормировки*, а волновая функция $C\psi$, удовлетворяющая условию нормировки, называется *нормированной*.

Заметим, что обе волновые функции — ненормированная ψ и нормированная $C\psi$ — на равных удовлетворяют уравнению Шрёдингера. В этом легко убедиться: в уравнении (1.10) числовой множитель C можно вынести за знак оператора Лапласа, а затем левую и правую часть уравнения разделить на $C \neq 0$. Однако квантово-механические уравнения с нормированными функциями выглядят проще, чем с ненормированными.

Из сказанного, в частности, следует, что изменение знака волновой функции (умножение ее на (-1)) не изменяет состояния, которое этой функцией описывается.

1.1.4. Уравнение Шрёдингера для атома водорода

Перечислим вначале основные особенности поведения электронов в атомах, в том числе и единственного электрона в атоме водорода. Представле-

* Выполнение условия (1.11) возможно только тогда, когда волновая функция $\psi(x, y, z)$ квадратично интегрируема, т. е. интеграл в формуле (1.11) не обращается в бесконечность. Для дискретного энергетического спектра волновые функции всегда квадратично интегрируемы.

ния об электронных орбитах, предложенные Бором (п. 1.1.1), считаются устаревшими.

Электрон обладает волновыми свойствами. В современной квантовой механике описание движения электрона может быть сделано только *статистически*. Для описания состояния каждого электрона в отдельности используются не боровские орбиты, а волновые функции ψ . Они позволяют рассчитать плотность вероятности ψ^2 пребывания электрона в разных точках околоядерного пространства, а также строго определенные физические величины, характеризующие движение.

В атомах электроны «удерживаются» ядром и практически все время пребывают в непосредственной близости от ядра, т. е. движение электронов в атомах является *условно финитным*. Это значит, что у электронных оболочек атомов нет строгих пространственных границ, за пределами которых пребывание электронов запрещено. Напротив, электронам «разрешается» уходить от атомного ядра на значительные расстояния, но вероятность такого ухода крайне мала.

Поскольку электроны движутся в трехмерном пространстве, их волновые функции зависят от трех координат: $\psi = \psi(x, y, z)$. Трехмерное движение электрона характеризуется *тремя квантовыми числами*, которые появляются при решении уравнения Шрёдингера.

Полная энергия и ряд других динамических характеристик электрона дискретны, они не могут принимать произвольных значений. Энергетический спектр электронов в атомах таков, что увеличение их энергии может быть доведено лишь до определенного предела. За этим энергетическим пределом электрон теряет связь с ядром и атому уже не принадлежит.

Волновая функция трех пространственных координат, которая описывает состояние отдельного электрона в атоме, называется атомной орбиталью: $\psi = \psi(x, y, z)$ или $\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$.

В атоме водорода только один электрон, поэтому упоминание об «отдельном электроном» для него излишнее.

При составлении уравнения Шрёдингера для атома водорода ядро считается неподвижной математической точкой и помещается в начало координат. По математическим причинам решение уравнения Шрёдингера производится не в декартовой, а в *сферической* системе координат (рис. 1.3). Положение точки Q в сферических координатах определяется расстоянием r от начала координат O до точки Q , углом θ между осью z и направлением r (угол широты) и углом φ между осью x и проекцией отрезка r на плоскость xy (угол долготы). Пределы изменения сферических координат: $0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

Представим, что положительно заряженная математическая точка — атомное ядро с зарядом $-e = +1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл — помещена в начало координат O , а мгновенное положение электрона с зарядом $e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл совпадает с точкой Q (см. рис. 1.3). Потенциальная энергия электрона в кулоновском поле ядра равна

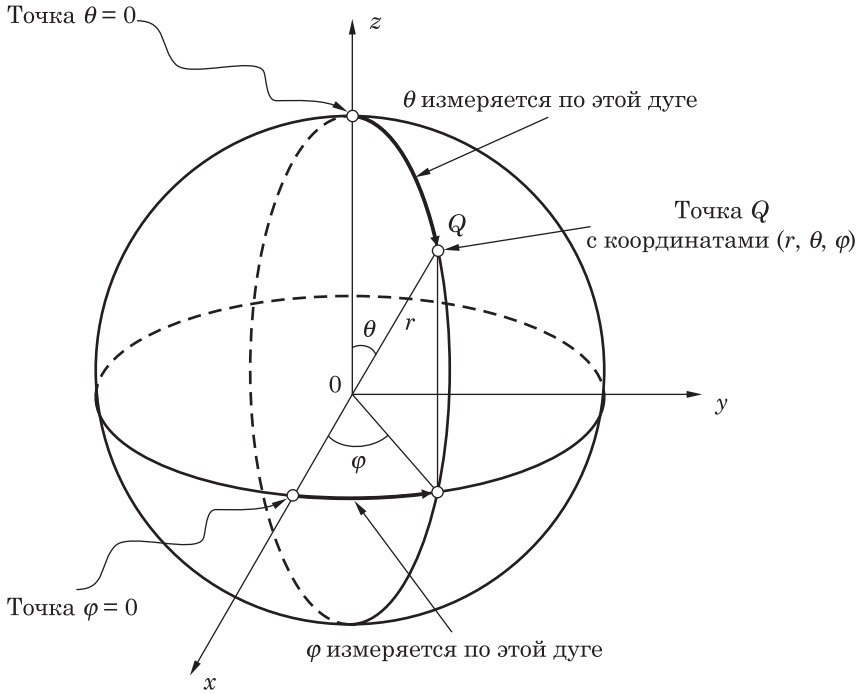


Рис. 1.3. Связь между декартовыми и сферическими координатами

$$U(r) = -\frac{e^2}{r},$$

где r — расстояние между ядром и электроном; знак «минус» отвечает притяжению заряженных частиц. Энергия притяжения обращается в нуль при $r \rightarrow \infty$. Поэтому уравнение Шрёдингера (1.10) для электрона атома водорода приобретает следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r\theta\varphi}^2 \psi(r, \theta, \varphi) - \frac{e^2}{r} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi); \quad (1.12)$$

μ — масса электрона, $\nabla_{r\theta\varphi}^2$ — оператор Лапласа в сферической системе координат (его явный вид не приводим). При решении (1.12) получают разрешенные значения полной энергии E_n и соответствующие атомные орбитали $\psi(r, \theta, \varphi)$.

1.1.5. Энергетический спектр атома водорода

Энергетический спектр электрона, найденный при решении уравнения (1.12), имеет дискретный характер и определяет положение уровней энергии E_n атома. Формула идентична формуле (1.5), полученной в теории Бора:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2} \cdot \frac{1}{n^2}; \quad (1.13)$$

здесь также $n = 1, 2, 3, \dots$. Это число называется *главным квантовым числом*. Как видно из (1.13), в атоме с одним электроном энергия электрона зависит *только от главного квантового числа n* .

В системе СИ потенциальная энергия электрона в водородном атоме записывается формулой

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная. Это выражение войдет в уравнение (1.12). Поэтому энергетический спектр атома водорода будет представлен в форме

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}; \quad (1.14)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ (см. также (1.7)).

Уровням энергии E_n соответствуют атомные орбитали $\psi(r, \theta, \phi)$. Но поскольку движение электрона трехмерное, при решении уравнения Шрёдингера в ψ -функции включаются, помимо главного квантового числа n , еще два целочисленных параметра*. Они тоже имеют смысл квантовых чисел. Их обозначают l и m_l и называют соответственно *орбитальным квантовым числом* и *магнитным квантовым числом*.

Квантовые числа находятся в определенной зависимости друг от друга: главное квантовое число n ограничивает сверху предел изменения орбитального числа l , а оно, в свою очередь, задает пределы изменения магнитного квантового числа m_l . При всяком заданном n для чисел l разрешен набор от 0 до $n-1$:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

При каждом l также существует отдельный набор чисел m_l , ограниченный значением самого числа l :

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, +(l-1), +l,$$

или

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Следовательно, каждому числу l принадлежит $2l+1$ чисел m_l .

Мы приходим к важному заключению: атомные орбитали водорода, являясь функциями трех координат, параметрически зависят еще и от трех квантовых чисел n, l и m_l :

$$\psi = \psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi).$$

Любому значению полной энергии E_n , которое определяется только одним квантовым числом n , соответствует несколько разных комбинаций l и m_l , а следовательно, и несколько разных атомных орбиталей ψ_{nlm_l} . Исключение всегда составляет *основное состояние* системы (не только атома), т. е. состояние с минимально возможной энергией. Оно реализуется *единственным* на-

* Параметр — это величина, значение которой в пределах рассматриваемой задачи остается постоянным. В отличие от параметра константа является постоянной величиной в любых формулах и задачах: число π , заряд электрона e и др.

бором квантовых чисел. Для основного состояния электрона атома водорода набор $n = 1$, $l = 0$ и $m_l = 0$ определяет *единственную атомную орбиталь**:

$$E_1 \leftrightarrow \psi_{100}(r, \theta, \varphi).$$

Во всех возбужденных состояниях каждый энергетический уровень E_n реализуется разными орбиталями ψ_{nlm_l} . Они отличаются наборами l и m_l .

Для обозначения типа орбиталей используют символы:

$$\begin{array}{ll} s, \text{ если } l = 0; & p, \text{ если } l = 1; \\ d, \text{ если } l = 2; & f, \text{ если } l = 3. \end{array}$$

Символы берут свое начало от слов *sharp* (резкий), *principal* (главный), *diffuse* (диффузный), *fundamental* (основной). Эти названия соответствуют виду спектральных линий водорода.

Связь квантовых чисел l и m_l указывает, что в пределах данного энергетического уровня ($n = \text{const}$) s -состоянию соответствует только одна s -орбиталь (ψ_{n00}), p -состоянию — три p -орбитали (ψ_{n1-1} , ψ_{n10} , ψ_{n11}), d -состоянию — пять d -орбиталей (ψ_{n2-2} , ψ_{n2-1} , ψ_{n20} , ψ_{n21} , ψ_{n22}), f -состоянию — семь f -орбиталей (ψ_{n3-3} , ψ_{n3-2} , ψ_{n3-1} , ψ_{n30} , ψ_{n31} , ψ_{n32} , ψ_{n33}). Эта же информация отражена в табл. 1.1. Из-

Таблица 1.1

*Наборы квантовых чисел для электрона атома водорода
в пределах первых четырех энергетических уровней*

n	l	m_l	Число возможных атомных орбиталей в уровне
1	0 1s-состояние	0	1
2	0 2s- состояние	0	4
	1 2p-состояние	-1, 0, +1	
3	0 3s-состояние	0	9
	1 3p-состояние	-1, 0, +1	
	2 3d-состояние	-2, -1, 0, +1, +2	
4	0 4s-состояние	0	16
	1 4p-состояние	-1, 0, +1	
	2 4d-состояние	-2, -1, 0, +1, +2	
	3 4f-состояние	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	

* Здесь и далее подстрочные символы у волновой функции ψ обозначены так: первый — главное квантовое число n , второй — орбитальное квантовое число l , третий — магнитное квантовое число m_l .

вестны состояния с еще большими значениями орбитального квантового числа: g -состояние ($l = 4$), h -состояние ($l = 5$), ... далее по алфавиту.

Когда энергетическому уровню соответствует более одной атомной орбитали, то такой уровень называется *вырожденным* (термин заимствован из математики), а число волновых функций, соответствующих данному уровню, называется *кратностью его вырождения*.

Кратность вырождения энергетического уровня можно подсчитать. При заданном n орбитальное число l пробегает значения от 0 до $n - 1$, а каждое l приобретает $2l + 1$ значений m_l . Отсюда кратность вырождения выразится суммой:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2.$$

Итак, уровень E_n вырожден n^2 раз (n^2 -кратно), т. е. E_1 не вырожден, E_2 вырожден четырехкратно, E_3 — девятикратно, E_4 — шестнадцатикратно и т. д. Столь высокая кратность вырождения обусловлена высокой симметрией кулоновского поля точечного заряда атомного ядра. В табл. 1.1 даны сведения о наборах квантовых чисел электрона атома водорода в пределах первых четырех энергетических уровней. Читателю рекомендуется продолжить эту таблицу до $n = 6$ включительно.

На рис. 1.4 показано расположение энергетических электронных уровней атома водорода при $n = 1, 2, 3$ и 4. Энергия на оси E выражена в электрон-вольтах. Число изображенных отрезков равно кратности вырождения энергетического уровня. Обратим внимание на огромное расстояние между первым и вторым уровнем и на быстрое сближение уровней, происходящее с ростом n . При $E > 0$ электрон не связан с ядром и обладает непрерывным спектром.

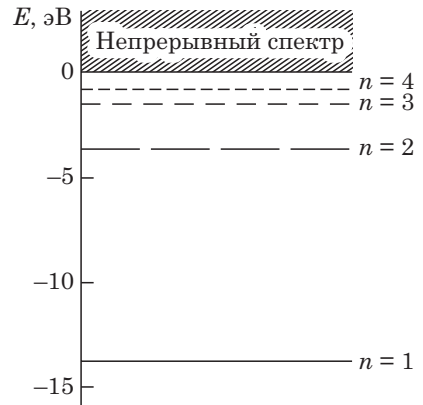


Рис. 1.4. Энергетические уровни атома водорода ($n = 1, 2, 3, 4$) с указанием кратности их вырождения

1.1.6. Физический смысл квантовых чисел атома водорода

Каждое квантовое число имеет определенный физический смысл. О главном квантовом числе n речь уже шла: оно определяет полную энергию электрона в соответствии с уравнением (1.13) или (1.14). Кроме того, число n задает «размер» электронного облака, о чем будет сказано в п. 1.1.7.

Орбитальное квантовое число l в атоме водорода (и в водородоподобных ионах He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т. д.) с энергией электрона не связано. Оно определяет *орбитальный момент импульса электрона*, движущегося в околоядерном пространстве (обратите внимание на расхождение с формулой (1.2) в теории Бора):

$$M = |\vec{M}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}; \quad (1.15)$$

символ $|\vec{M}|$ обозначает длину вектора M (см. п. 1.1.1).

Поскольку электрон имеет электрический заряд, его движение может порождать в атоме электрический ток, а следовательно, и магнитный момент. Число l определяет и величину *магнитного момента*, создаваемого орбитальным движением электрона. В квантовой механике доказывается, что магнитный момент связан с числом l соотношением:

$$m = |\vec{m}| = m_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (1.16)$$

где m_B — атомная единица магнитного момента, называемая *магнетонам Бора*. В системе СИ магнетон Бора равен

$$m_B = -\frac{e\hbar}{2\mu} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл.}$$

Наконец, число l , входящее как параметр в $\psi = \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$, определяет тип орбитали (s, p, d, f, \dots), а значит, и форму электронного облака.

Остановимся на одном совершенно необычном выводе, который следует из формулы (1.15). В любом s -состоянии электрона ($l = 0$) его момент импульса предсказывается равным нулю. Это кажется невероятным: ведь частица, совершающая периодическое движение вокруг какого-либо центра, всегда обладает моментом импульса $M > 0$. Аналогичный вывод следует из (1.16): $m = 0$ при $l = 0$. В теории Бора, например, для электрона, бегущего по окружности радиуса r , момент импульса никогда не равен нулю (см. уравнение (1.2)):

$$M = \mu v r = n\hbar; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

И все же формулы (1.15) и (1.16) предсказывают абсолютно верные значения M и m , которые подтверждаются экспериментом. Столь необычный результат есть следствие волновых свойств электрона, и его невозможно трактовать с позиций классической физики.

Магнитное квантовое число m_l определяет *проекцию вектора момента импульса M и проекцию вектора магнитного момента m на выбранное направление в пространстве* (в качестве направления обычно выбирают ось z):

$$M_z = \hbar m_l \quad \text{и} \quad m_z = -m_B m_l;$$

знак «минус» обусловлен отрицательным зарядом электрона. Физический смысл второй формулы связан с названием квантового числа m_l .

Пример 1.4. *Какие из указанных ниже атомных орбиталей могут существовать как физически возможные, а какие запрещены уравнением Шрёдингера?*

$$\psi_{533}, \quad \psi_{353}, \quad \psi_{543}, \quad \psi_{523}, \quad \psi_{52-3}, \quad \psi_{42-3}.$$

Решение. Максимальное значение числа l на единицу меньше числа n , а абсолютная величина числа m_l не может превосходить число l . Отсюда физически разумные орбитали ψ_{533} и ψ_{543} .

1.1.7. Орбитали атома водорода

Уравнение Шрёдингера для атома водорода (1.12), записанное в сферической системе координат, решается методом *разделения переменных* (в де-

картовой системе использование этого метода невозможно). Искомые атомные орбитали представляются в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит только от одной координаты:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi). \quad (1.17)$$

Первый множитель $R_{nl}(r)$ называется *радиальной функцией*. Произведение второго и третьего множителей,

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi),$$

носит название *сферической (шаровой) функции*. Конструкция (1.17) позволяет установить характер изменения атомной орбитали от любого ее аргумента в отдельности.

Напомним, что сама атомная орбиталь, как и любая волновая функция, физического смысла не имеет, но ее квадрат определяет плотность вероятности обнаружения электрона в точке с координатами (r, θ, φ) . Следовательно, $\psi_{nlm}^2(r, \theta, \varphi)$ нужно понимать как плотность электронного облака в выбранной точке. Аналогично величина $e\psi_{nlm}^2(r, \theta, \varphi)$, где e – заряд электрона, считается плотностью зарядового облака в этой точке.

Будучи зависимой от r , радиальная функция $R_{nl}(r)$ задает закон изменения электронной плотности с расстоянием от ядра. Поэтому $R_{nl}(r)$ имеет прямое отношение к «размерам» атома. Сферическая функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, зависящая от углов, определяет «форму» электронного облака и его пространственную ориентацию.

Предельно простое распределение электронной плотности характерно для 1s-состояния электрона. Оно сферически симметричное (рис. 1.5): электронная плотность максимальна в непосредственной близости от ядра, но с ростом r она быстро убывает, причем закон убывания от углов θ и φ не зависит. Для других состояний электрона атомные орбитали имеют иной вид, и распределение электронной плотности там будет более сложным.

Необходимо уяснить, что электронное облако — это не фотография электрона, «размазанного» по пространству, а отображение его вероятной локализации в разных областях пространства*. Вид электронного облака (форма, размеры, плотность) — прямое следствие состояния электрона, которое описывается атомной орбиталью $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$.

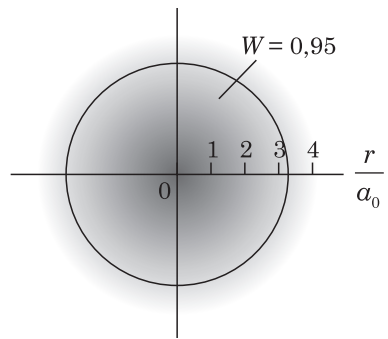


Рис. 1.5. Вероятностное распределение электронной плотности (электронного заряда) для 1s-состояния и ограничивающая поверхность

* Достаточно наглядную аналогию движения электрона в атоме можно представить себе, рассматривая фотографию следов, оставленных каким-либо зверем вокруг своей норы. Ясно, что отпечатков (следов движения) будет больше вблизи самой норы, а по мере удаления от нее вероятность встретить следы уменьшается. Очевидно, что картина «облако следов» не является образом самого зверя, а характеризует его движение, т.е. вероятность его обнаружения в данной области пространства.

Вообразим, что электронное $1s$ -облако ограничено сферой с центром в начале координат. На рис. 1.5 изображено сечение этой сферы плоскостью, проходящей через ядро. В пределах этой сферы можно обнаружить электрон с высокой вероятностью (например, $W = 0,95$). Так создается геометрический образ сферически симметричного распределения электронной плотности в пространстве: в данном случае форма электронного облака ассоциируется с шаром определенного радиуса.

Граничная поверхность, охватывающая с достаточно высокой полнотой электронное распределение в околоядерном пространстве, дает условное представление о размерах и геометрической форме электронного облака.

Однако нельзя буквально отождествлять граничную поверхность с формой электронного облака, т. к. облако не имеет строгих пространственных границ. Ограничивающая поверхность включает в себя не всю электронную плотность, поэтому существует небольшая вероятность обнаружить электрон за пределами этой поверхности.

Представление о форме электронных облаков получают, исследуя зависимость квадрата сферической функции $Y_{lm}^2(\theta, \varphi)$ от углов θ и φ . Поясним это на примере Y^2 -функции для p_x -состояния ($l = 1, m_l = 1$):

$$Y_{11}^2(\theta, \varphi) = \sin^2 \theta \cos^2 \varphi.$$

В формуле коэффициент нормировки опущен; подстрочный знак x у символа p_x следует из связи декартовых и сферических координат: $\sin \theta \cos \varphi = x/r$.

Зафиксируем значение угла $\varphi = 0$ и учтем, что $\cos^2 \varphi = 1$. Будем увеличивать θ в пределах от 0 до π . В полярной системе координат зависимость $Y^2 = Y_{11}^2(\theta)$ при $\varphi = 0$ представляется множеством точек, отстоящих на расстоянии $\sin^2 \theta$ от начала координат (петля на рис. 1.6, а). Учтем теперь сомножитель $\cos^2 \varphi$. При $\varphi = 0$ и $\varphi = \pi$ (направления вдоль оси x) он равен 1, а при $\varphi = \pi/2$ и $\varphi = 3\pi/2$ (направления вдоль оси y) он равен 0. В промежутках $\cos^2 \varphi$ либо плавно убывает, либо плавно возрастает. Геометрически функция $Y_{11}^2(\theta, \varphi) = \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$ изображается поверхностью, полученной вращением петли вокруг полуоси $x > 0$ и вокруг полуоси $x < 0$, как это показано на рис. 1.6, б. Расстояние от на-

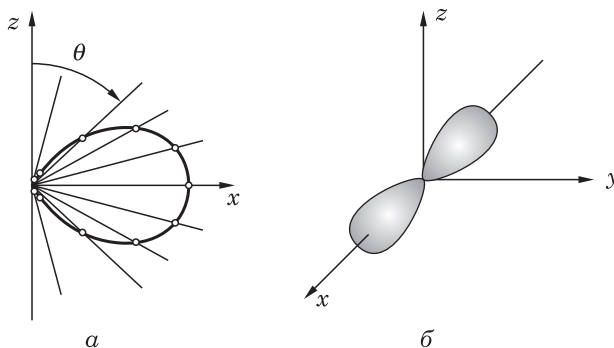


Рис. 1.6. Форма электронного p_x -облака, найденная с помощью функции $Y_{11}^2(\theta, \varphi) = \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$

чала координат до любой точки поверхности равно $Y^2(\theta, \varphi)$, углы θ и φ задают местоположение точки на графике.

Полученная фигура дает представление о форме и ориентации электронного p_x -облака. Но форма и ориентация облака определяются только сферической функцией $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, которая не зависит от главного квантового числа n . Следовательно, при заданных l и m_l форма и ориентация электронных облаков остаются одинаковыми для всех энергетических уровней электрона.

Подчеркнем еще раз, что электронные облака никаких строгих очертаний не имеют, поэтому рис. 1.6, б изображает несколько условную картину сосредоточения электронной плотности.

На рис. 1.7 приведены формы и пространственные ориентации электронных облаков для s -, p - и d -состояний, а также два примера для f -состояний. Здесь же записаны соответствующие сферические функции Y_{lm} . Из явного вида Y_{lm} -функций следует, что все они, за исключением s -орбитали, имеют экстремумы и узлы*. Движение электрона, занимающего ту или иную орбиталь, с наибольшей вероятностью сконцентрировано в определенном направлении (или направлениях) в пространстве. Остановимся на каждом типе состояний.

s -Состояния. Для них $Y_{00} = \text{const}$, поэтому все электронные s -облака имеют шаровую симметрию, где нет выделенных направлений. Напомним также, что орбитальное движение электрона в любом s -состоянии не создает момента импульса и магнитного момента: $|\vec{M}| = 0$ и $|\vec{m}| = 0$.

p -Состояния. Трем орбиталям p_x , p_y и p_z соответствуют три одинаковые по форме p -облака, которые своими трехмерными лепестками направлены вдоль осей x , y и z . Так, p_z -функция ($Y_{10} = \cos\theta$) предсказывает локализацию электронной плотности вдоль оси z , но плоскость xy здесь узловая, поскольку при $\theta = \pi/2$ функция $\cos(\pi/2) = 0$. На этой плоскости пребывание p_z -электрона исключено. Другие электронные облака — p_x или p_y — имеют точно такую же форму, как и p_z , но они сориентированы по направлениям x или y . Следовательно, различные значения квантового числа m_l задают разные ориентации электронных распределений. Для p -состояний $|\vec{M}| = \hbar\sqrt{2}$ и $|\vec{m}| = m_B\sqrt{2}$.

d -Состояния. Пять d -орбиталей определяют пять d -облаков более сложной формы. Их иногда делят на два класса. Первый обозначается как d_γ и включает две орбитали: d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. Облако d_{z^2} сориентировано вдоль оси z , однако в плоскости xy электронная плотность тоже присутствует, хотя и в меньшей степени. Лепестки $d_{x^2-y^2}$ -облака направлены вдоль осей x и y . Второй класс d -орбиталей получил название d_ϵ , он включает три орбитали: d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Лепестки их электронных облаков направлены вдоль биссектрис углов, образованных соответствующими осями декартовой системы координат. Для d -состояний $|\vec{M}| = \hbar\sqrt{6}$ и $|\vec{m}| = m_B\sqrt{6}$.

f -Состояния. Семи f -орбиталям соответствуют семь электронных f -облаков еще более сложной формы. Два примера приведены на рис. 1.7. Для f -состояний $|\vec{M}| = \hbar\sqrt{12}$ и $|\vec{m}| = m_B\sqrt{12}$.

* Узел функции (узловая точка) — точка, в которой функция обращается в нуль.

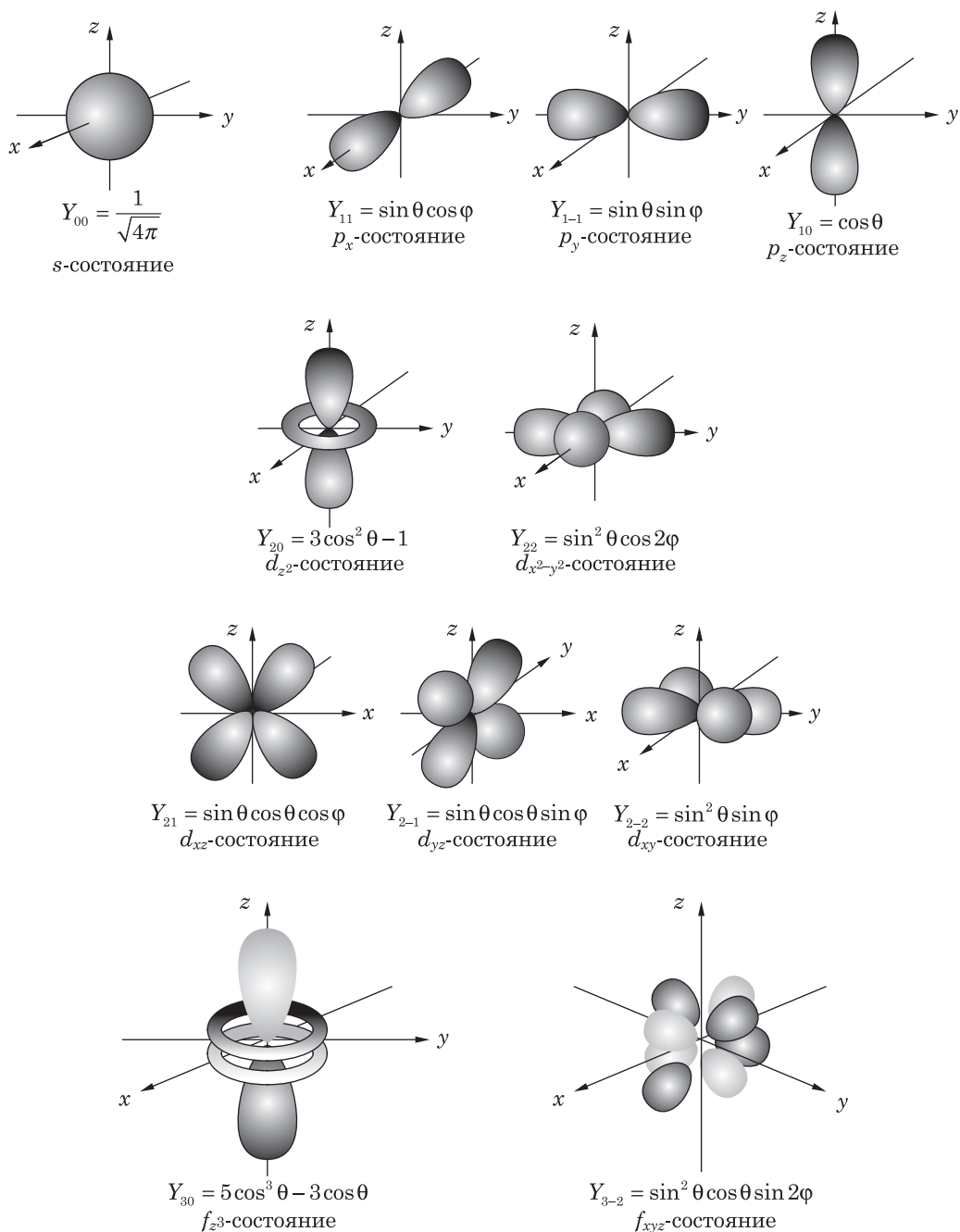


Рис. 1.7. Формы и пространственные ориентации электронных облаков, соответствующих s -, p -, d - и f -состояниям, с указанием явного вида сферических функций Y_{lm} (без коэффициентов нормировки)

Закон изменения электронной плотности с расстоянием r задается квадратом радиальной функции $R_{nl}(r)$. Радиальная функция параметрически зависит от квантовых чисел n и l и, в отличие от сферической функции, изменяется с изменением номера энергетического уровня n . Однако $R_{nl}(r)$ не зависит от магнитного числа m_l . На рис. 1.8 представлены функции $R_{nl}(r)$ и $R_{nl}^2(r)$, даны их графики (в эскизной форме) от безразмерной координаты

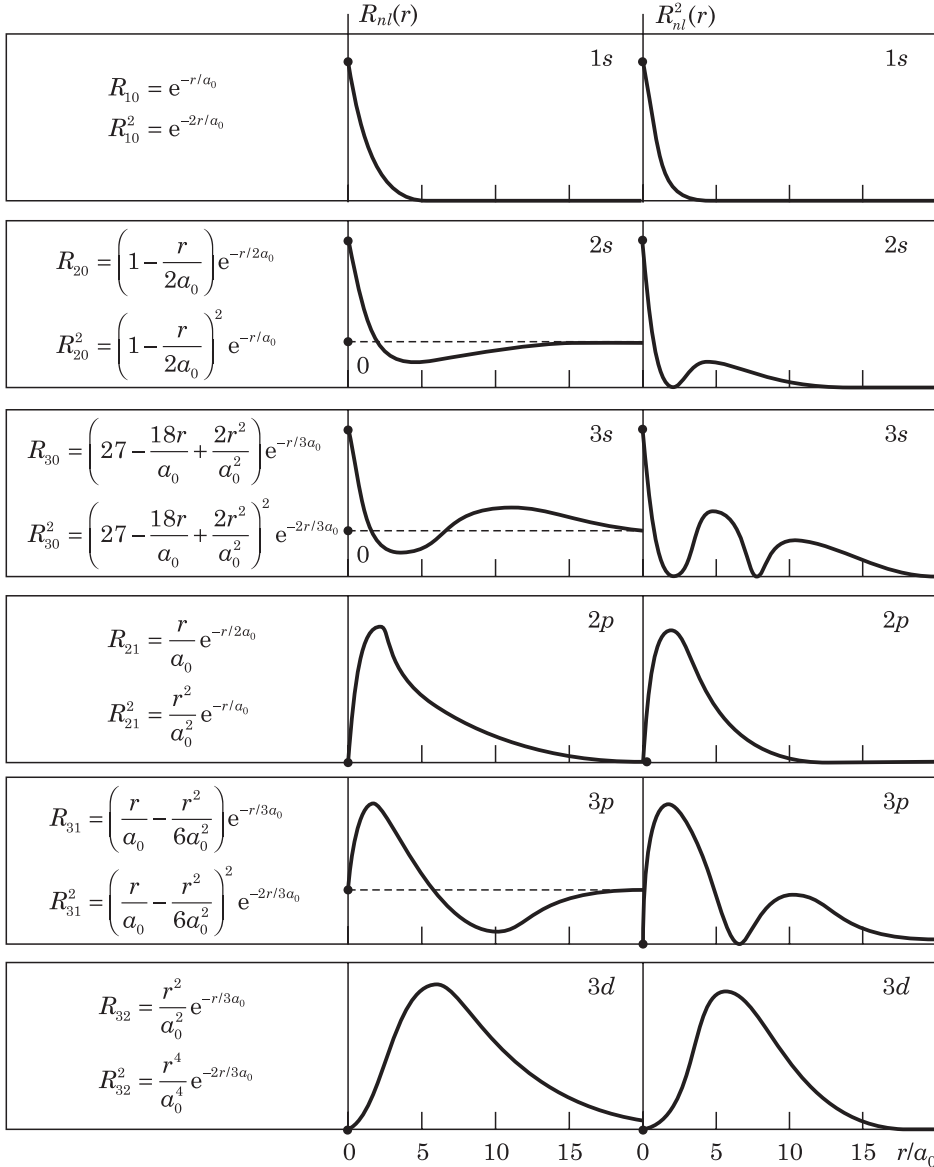


Рис. 1.8. Радиальные функции и их квадраты (без коэффициентов нормировки) для 1s-, 2s-, 3s-, 2p-, 3p- и 3d-состояний, а также соответствующие им графические иллюстрации

r/a_0 . Константа $a_0 = 0,529\text{\AA}$ — это радиус первой боровской орбиты электрона в атоме водорода.

Для $1s$ -состояния ($n = 1, l = 0$) имеет место экспоненциальный спад R_{10} и R_{10}^2 . Плотность электронного облака максимальна в непосредственной близости от ядра, с ростом r она быстро убывает.

Радиальная функция для $2s$ -состояния ($n = 2, l = 0$) более сложная. Она имеет узел при $r = 2a_0$. На этой сфере — нулевая электронная плотность, здесь функция $R_{20}(r)$ изменяет знак. Изменяет знак и полная функция $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$. Судя по рис. 1.8, это облако имеет сгусток электронной плотности вблизи атомного ядра, который обрывается при $r = 2a_0$. Далее электронная плотность нарастает, при $r = 4a_0$ достигает максимума, а затем постепенно снижается практически до нуля.

Функция, описывающая $3s$ -состояние ($n = 3, l = 0$), имеет два узла: первый при $r \approx 1,9a_0$ и второй при $r \approx 7,1a_0$; эта функция дважды изменяет знак. Около ядра также сконцентрирована электронная плотность, а сферы указанных размеров лишены электронной плотности*.

Распределения для всех p -, d -, f -, ... орбиталей таковы, что вблизи ядра электронная плотность отсутствует. $2p$ - и $3d$ -функции узлов не имеют, каждой из них присущ единственный максимум при $r = 2a_0$ и $r = 6a_0$ соответственно. $3p$ -Орбиталь обладает одним узлом при $r = 6a_0$ и двумя максимумами электронного распределения.

Таблица 1.2

Количество радиальных узлов в зависимости от типа орбитали и главного квантового числа n . Закон сохраняет силу и для $n > 4$

n	$s (l = 0)$	$p (l = 1)$	$d (l = 2)$	$f (l = 3)$
1	0			
2	1	0		
3	2	1	0	
4	3	2	1	0

Обращает на себя внимание, что с ростом главного квантового числа n «размеры» атома водорода быстро увеличиваются. Как видно из рис. 1.8, чем выше n , тем длиннее «хвосты» функций $R_{nl}(r)$ и $R_{nl}^2(r)$. Закономерным оказывается и количество радиальных узлов у каждого типа атомных орбиталей. В табл. 1.2 приведены данные для первых четырех типов орбиталей и первых четырех квантовых чисел n . Наиболее богаты узлами s -орбитали (число радиальных узлов равно $n - 1$), у p -орбиталей их на один меньше, у d -орбиталей — на два меньше и т. д.**

Зная явный вид функций $Y_{lm}^2(\theta, \varphi)$ и $R_{nl}^2(r)$, можно установить характер пространственного распределения электронной плотности в атоме. Первая функ-

* У учащихся нередко возникает вопрос: как может электрон проникать через узловую сферическую поверхность, где его пребывание запрещено? Напомним о волновых свойствах электрона и о том, что волны способны усиливать и гасить друг друга.

** Количество радиальных узлов, на которых функции $R_{nl}(r)$ и $R_{nl}^2(r)$ обращаются в нуль, равно $n - l - 1$.

ция дает представление о форме электронного облака, а вторая о том, как эта форма заполнена электронной плотностью. Например, $3p_z$ -облако ($n = 3, l = 1, m_l = 0$) имеет аксиальную (осевую) симметрию и сориентировано вдоль оси z (см. рис. 1.7), а собственно электронная плотность преимущественно сосредоточена на расстояниях $r_1 \approx 1,76a_0$ и $r_2 \approx 10,2a_0$ (см. рис. 1.8). На рис. 1.9 изображено сечение электронного облака плоскостью yz . В каждой доле выделены сгустки электронной плотности, а точками обозначены их максимумы. Между сгустками, при $r = 6a_0$, находится узловая сферическая поверхность.

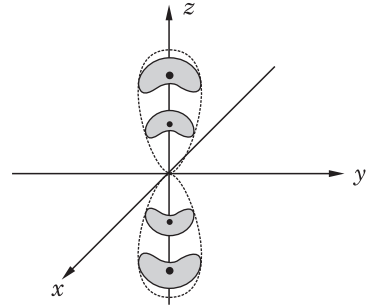


Рис. 1.9. Сечение электронного $3p_z$ -облака плоскостью yz

Есть более совершенные способы изображения электронных облаков. Например, широко известны *контурные карты электронной плотности*, напоминающие геодезические линии на картах земной поверхности. В атоме выбирают определенное сечение и строят несколько замкнутых линий, каждая из которых удовлетворяет условию $\psi_{nlm}^2 = \text{const}$ (изовероятностная линия). На каждой линии указывают число, равное квадрату нормированной атомной орбитали. Задав несколько значений ψ_{nlm}^2 , получают достаточно полную информацию об электронном облаке (рис. 1.10).

Известно и другое, еще более наглядное, изображение электронных облаков. Оно дает представление о «фотографии» облака. Поясним это на примере $3d_{z^2}$ -орбитали (рис. 1.11, а). Квадрат радиальной функции (без коэффициента нормировки) имеет вид

$$R_{32}^2(r) = \frac{r^4}{a_0^4} e^{-2r/3a_0}. \quad (1.18)$$

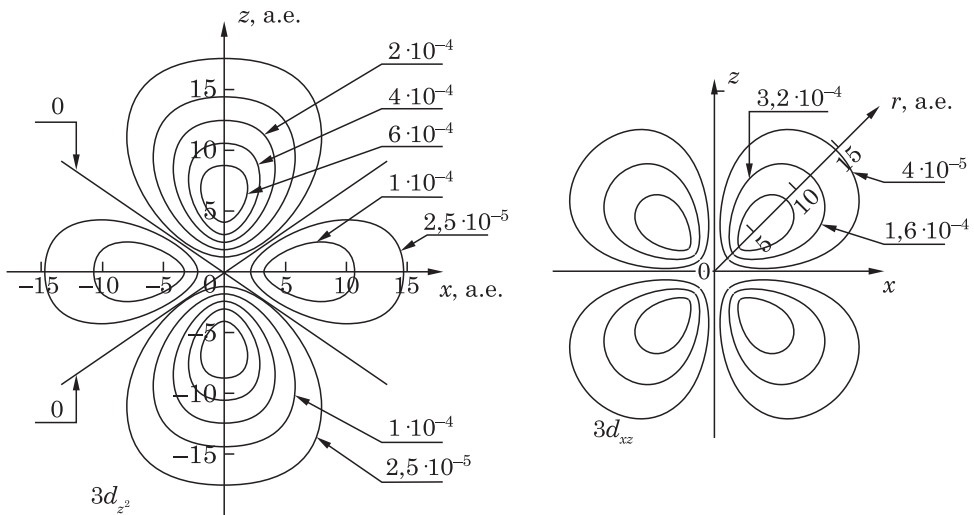


Рис. 1.10. Контурные карты электронной плотности, соответствующие $3d_{z^2}$ - и $3d_{xz}$ -орбиталям

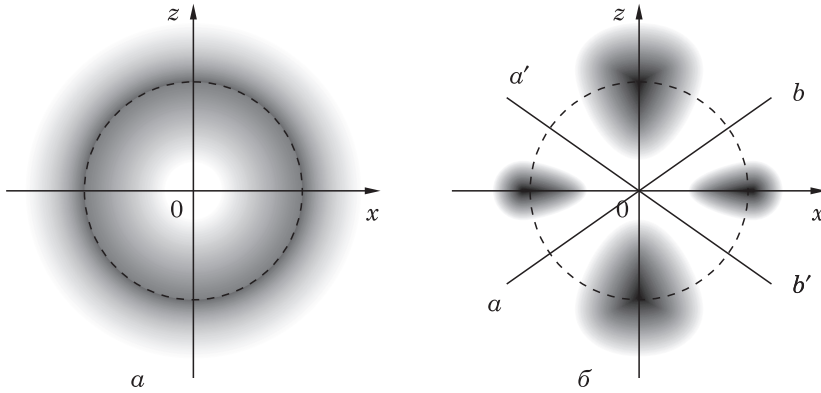


Рис. 1.11. Построение «фотографии» $3d_{z^2}$ -облака: a — сечение в плоскости xz без учета множителя $Y_{20}^2(\theta)$; b — то же с учетом $Y_{20}^2(\theta)$.

Не учитывая пока Y_{lm}^2 -сомножителя, сделаем рисунок сферически симметричного распределения электронной плотности (на плоской картине это будет сечение облака): глубина тона тем выше, чем больше $R_{32}^2(r)$. Пунктирная окружность указывает максимальное значение функции (1.18), достигаемое при $r = 6a_0$.

Учтем теперь второй сомножитель (без коэффициента нормировки):

$$Y_{20}^2(\theta) = (3\cos^2\theta - 1)^2. \quad (1.19)$$

При $\theta = 0$ и $\theta = \pi$, т. е. в направлении оси z , значение сомножителя максимально и равно 4,00. Поэтому вдоль оси z изображение изменять не будем. При $\theta \approx 0,31\pi$ (55°) и $\theta \approx 0,69\pi$ (125°) функция (1.19) обращается в нуль. Это значит, что в направлениях ab и $a'b'$ (рис. 1.11, б) электронную плотность нужно исключить. В промежутках между упомянутыми углами электронная плотность плавно изменяется, что требует соответствующей корректировки изображения. Когда $\theta = \pi/2$, сомножитель (1.19) равен 1,00. Поэтому в направлении оси x плотность должна быть уменьшена ровно в четыре раза по сравнению с плотностью в направлении оси z .

Плоскостное xz -сечение $3d_{z^2}$ -облака выглядит, как показано на рис. 1.11, б. А поскольку угол ϕ в орбиталь ψ_{320} не входит, объемное изображение возникает при вращении плоской фигуры вокруг оси z . Полученная таким способом картина в наибольшей степени отвечает структуре электронного облака: она свободна от всяких условных линий и ограничивающих поверхностей.

Радиальная функция $R_{nl}(r)$ предлагает еще один способ изучения плотности вероятности. Речь идет о плотности вероятности обнаружения электрона не в точке с координатами (r, θ, ϕ) , а на расстоянии r от ядра, т. е. на сфере радиуса r .

Построим сферическую оболочку радиуса r и толщины dr , центр которой совпадает с атомным ядром (рис. 1.12). Ее объем равен $4\pi r^2 dr$. Вероятность обнаружения электрона в такой оболочке $4\pi r^2 dr \cdot R_{nl}^2(r)$. Если эту вероятность поделить на толщину оболочки dr , получим искомую плотность вероятности:

$$w_{nl}(r) = 4\pi r^2 R_{nl}^2(r).$$

Функция $w_{nl}(r)$ называется *функцией радиального распределения электронной плотности**. Эта функция всегда обращается в нуль при $r = 0$, что непосредственно следует из ее определения. Действительно, когда $r \rightarrow 0$, объем сферической оболочки $4\pi r^2 dr$ тоже приближается к нулю. В такой оболочке вероятность обнаружения электрона нулевая.

На рис. 1.13 приведена функция радиального распределения для $1s$ -состояния. Это кривая с одним максимумом, хотя сама $R_{10}^2(r)$ монотонно убывает (см. рис. 1.8). Появление максимума объясняется различной зависимостью сомножителей от расстояния: $4\pi r^2$ (площадь сферы) и $R_{10}^2(r)$ (величина, пропорциональная плотности вероятности в точке, отстоящей на расстоянии r от ядра). С увеличением r первый сомножитель возрастает, а второй убывает. На больших расстояниях уменьшение $R_{10}^2(r)$ становится настолько быстрым, что оно перекрывает рост $4\pi r^2$.

Примечательно, что максимум функции $4\pi r^2 R_{10}^2(r)$ в точности приходится на радиус первой боровской орбиты $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$. Радиус вращения электрона, который в теории Бора был строго определенным ($w(r = a_0) = \infty$, $w(r \neq a_0) = 0$), в современной квантовой механике оказывается лишь наиболее вероятным.

Остальные s -состояния характеризуются наличием основного и дополнительного максимумов. Их общее количество равно главному квантовому числу n .

Пример 1.5. Покажите, что для $1s$ -состояния максимум функции $4\pi r^2 R_{10}^2(r)$ находится от атомного ядра на расстоянии первой боровской орбиты.

Решение. Для $1s$ -состояния $R_{10}(r) = e^{-r/a_0}$ (без коэффициента нормировки) и $w_{10}(r) = 4\pi r^2 e^{-2r/a_0}$. Необходимое условие экстремума функции:

$$\frac{dw_{10}(r)}{dr} = 0.$$

Произведя дифференцирование, найдем:

$$4\pi[2re^{-2r/a_0} + r^2 e^{-2r/a_0} \cdot (-2/a_0)] = 0;$$

отсюда следует $r = a_0$.

* Правильная функция радиального распределения электронной плотности имеет вид $r^2 R_{nl}^2(r)$. Нами выбран более простой для понимания вариант. Коэффициент 4π для нас принципиального значения не имеет.

Толщина оболочки, равная dr

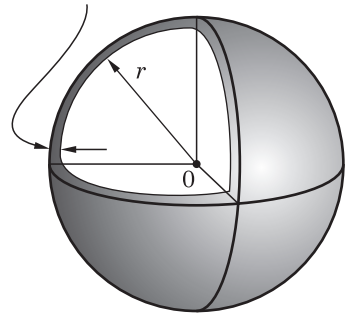


Рис. 1.12. К определению понятия функции радиального распределения электронной плотности в атоме водорода

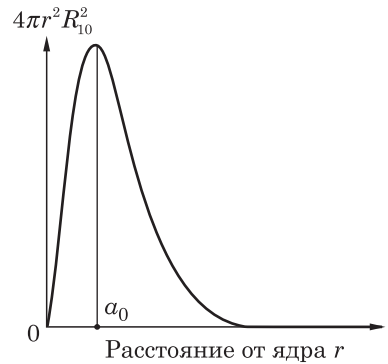


Рис. 1.13. Функция радиального распределения электронной плотности для $1s$ -состояния электрона атома водорода

Несколько функций радиального распределения для p -, d - и f -состояний приведено на рис. 1.14. Орбитали, появляющиеся впервые ($2p$, $3d$, $4f$, ...), т. е. с минимально возможным значением главного квантового числа n , имеют только один максимум в отличие от орбиталей с последующими n ($3p$, $4p$, $4d$, ...).

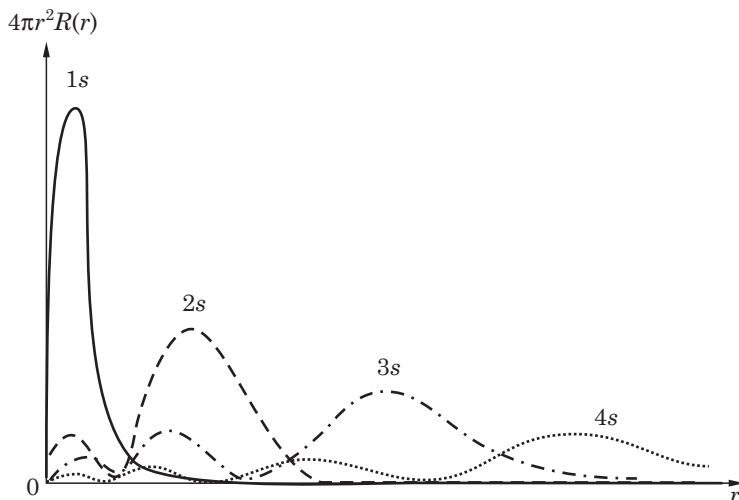


Рис. 1.14. Функции радиального распределения электронной плотности для нескольких состояний электрона атома водорода

Обратим еще раз внимание на различие физического смысла квадрата волновой функции $\psi_{nlm}^2(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^2(r)Y_{lm}^2(\theta, \varphi)$ и функции радиального распределения электронной плотности $4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$. Квадрат волновой функции равен плотности вероятности обнаружения электрона в точке с координатами (r, θ, φ) . Но функция радиального распределения равна плотности вероятности обнаружения электрона на сфере радиуса r . Эта функция необходима для решения ряда особых задач. Так, поведение $4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$ имеет прямое отношение к энергии связи электронов с ядром многоэлектронного атома (см. п. 1.3).

1.1.8. Знаки атомных орбиталей водорода

Плотность вероятности, определяемая квадратом волновой функции, всегда принимает только неотрицательные значения. Это не распространяется на сами атомные орбитали $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$, которые в разных областях пространства могут быть и положительными, и отрицательными. Некоторые из представленных на рис. 1.8 радиальных функций не имеют узлов ($1s$, $2p$, $3d$). Другие содержат один или два узла ($2s$, $3s$, $3p$), причем с увеличением номера квантового уровня количество радиальных узлов возрастает (см. табл. 1.2). Проходя через нулевые значения, функции $R_{nl}(r)$ изменяют свои знаки.

Сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, если $l \neq 0$, тоже при определенных углах θ и φ меняют знаки. Следовательно, вся орбиталь $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ получит тот знак, который обеспечит ей произведение двух ее сомножителей.

На рис. 1.15 дано несколько примеров, указывающих на знаки атомных орбиталей в тех или иных областях околоядерного пространства. Бросается в глаза отличие фигур для p -состояний, изображенных на рис. 1.15 и 1.6. На рис. 1.6 они выглядят более вытянутыми, более продолговатыми. Те же отличия, хотя и не столь очевидные, имеют место для d -состояний. Они вызваны тем, что рис. 1.6 представляет форму электронных облаков и построен на основе квадрата сферической функции, а рис. 1.15 изображает орбитали в первой степени.

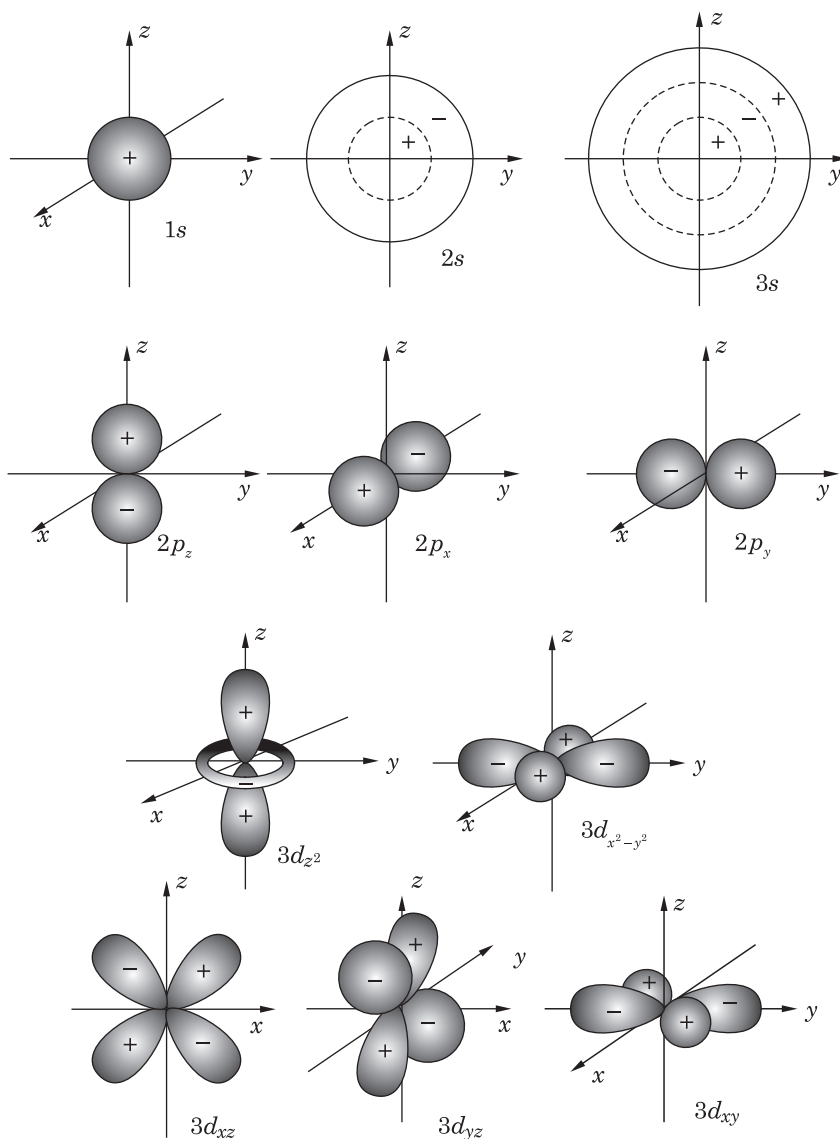


Рис. 1.15. Знаки атомных орбиталей (волновых функций) $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ в разных областях пространства

Остановимся теперь на каждой из орбиталей в отдельности.

1s-Орбиталь. Ее радиальная функция $R_{10} = e^{-r/a_0}$ всюду положительна. Сферическая функция не зависит от θ и ϕ и имеет положительный знак: $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi} > 0$. Поэтому 1s-орбиталь в любой точке пространства положительна, что и отмечено на рис. 1.14 значком «плюс».

2s-Орбиталь. Радиальная функция $R_{20} = \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)e^{-r/2a_0}$ при $0 < r < 2a_0$ положительна, но при $r = 2a_0$ она обращается в нуль и далее, при $r > 2a_0$, остается со знаком «минус». Сферическая функция Y_{00} положительна. Поэтому знак 2s-орбитали непостоянный.

3s-Орбиталь. Радиальная функция

$$R_{30} = \left(27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2}\right)e^{-r/a_0}$$

имеет два узла: $r_1 \approx 1,9a_0$ и $r_2 \approx 7,1a_0$. Учитывая положительный знак Y_{00} , нетрудно сделать вывод, что ψ_{30} дважды изменяет знак.

2p-Орбитали. Радиальная функция $R_{21} = \frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}$ всюду положительна, а каждая из сферических p_x , p_y и p_z -функций ($\sin\theta\cos\phi$, $\sin\theta\sin\phi$ и $\cos\theta$) положительна на соответствующей положительной полуоси и отрицательна на отрицательной полуоси. Следовательно, знаки всех 2p-орбиталей задаются знаком сферической функции.

3d-Орбитали. Радиальная функция $R_{32} = \frac{r^2}{a_0^2}e^{-r/3a_0}$ всюду положительна, а сферические функции ведут себя так, что знаки их лепестков чередуются. Поэтому знак 3d-функции совпадает со знаком соответствующей сферической функции.

Знаки волновых функций для более сложных электронных состояний (3p, 4d и др.) устанавливаются аналогичным образом. Здесь нужно учитывать чередование знаков функций $R_{nl}(r)$ при изменении радиального расстояния r и знаков функции $Y_{lm}(\theta, \phi)$ при варьировании углов θ и ϕ .

1.1.9. Спин электрона

До сих пор при описании орбитального движения электрона исходили из положения, что электрон — это вещественная частица с определенной массой, зарядом и в то же время наделенная волновыми свойствами (см. уравнение Шрёдингера (1.12)). Волновые свойства электрона не позволяют его считать миниатюрным шариком. Напомним также, что в s-состоянии электрон, движущийся в окрестности ядра, не имеет момента импульса. С классической точки зрения это выглядит полнейшим абсурдом.

Однако уникальность свойств электрона этим не исчерпывается. Экспериментальные исследования показали, что электрон обладает набором *особых, неклассических физических свойств*, которые являются «собственностью» электрона и не зависят от того, в каких условиях происходит его движение.

Набор таких свойств электрона (а также большинства других микрочастиц) объединяется под общим названием *спин*.

Спин — собственный момент импульса микрообъекта, не связанный с его пространственным движением, неуничтожимый и не зависящий от внешних условий.

Эти свойства в какой-то мере аналогичны тем, что установлены для орбитального движения. Элементарная квантовая теория спинового момента импульса электрона может быть построена на основе уравнений, подобных тем, которые известны для орбитального движения в атоме. Для этого требуется два квантовых числа: s и m_s . Первое число по своему физическому смыслу близко к числу l , а второе — к числу m_l . Разница в том, что s принимает единственное положительное значение: $s = +1/2$. Это число называют *спином*, или *спиновым квантовым числом*. Число m_s пробегает значения от $-s$ до $+s$ (сравните с числом m_l), т. е. принимает только два значения: $m_s = \pm 1/2$. Оно называется *спиновым магнитным квантовым числом*.

Физический смысл s и m_s представлен в табл. 1.3. Обратим внимание на аналогию в определении пары величин $|\vec{M}|$ и $|\vec{S}|$, а также пары M_z и S_z .

Таблица 1.3

К определению физического смысла квантовых чисел s и m_s для электрона

Механическая величина	Формула для орбитального движения	Формула для спинового состояния
Длина вектора момента импульса	$ \vec{M} = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, где $l = 0, +1, +2, \dots, n-1$	$ \vec{S} = \hbar\sqrt{s(s+1)}$, где $s = +1/2$
Проекция вектора момента импульса на выбранную ось	$M_z = \hbar m_l$, где $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ (шаг равен 1)	$S_z = \hbar m_s$, где $m_s = \pm s = \pm 1/2$ (шаг равен 1)

Из правой колонки таблицы следует, что для любого электрона «собственная» длина вектора момента импульса равна

$$|\vec{S}| = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \hbar\sqrt{3}/2.$$

Проекции вектора S могут принимать только два значения:

$$S_z = +\hbar/2 \text{ и } S_z = -\hbar/2.$$

Последние два состояния принято различать стрелками \uparrow ($m_s = +1/2$) и \downarrow ($m_s = -1/2$): «электрон со спином вверх» и «электрон со спином вниз».

Квантовое число m_s не играет особой роли, если в атоме или ионе содержится только один электрон. Однако оно приобретает значение для многоэлектронных атомов и вообще для всех многоэлектронных систем.

Открытие спина электрона было сделано американскими физиками-теоретиками Дж. Уленбеком и С. Гаудсмитом (1925). Сами авторы открытия вначале отождествляли спин с моментом импульса, возникающего вследствие очень быстрого вращения заряженного шарика вокруг собственной оси.

Скоро выяснилось, что такая интерпретация спина безосновательна, т. к. противоречит ряду основных положений физики. И хотя «*spin*» в переводе с английского означает «кружение» или «верчение», тем не менее, термин сохранился до наших дней.

1.1.10. Многоэлектронные атомы

В атоме водорода и водородоподобных ионах единственный электрон движется в кулоновском поле неподвижного ядра. Уравнение Шрёдингера (1.12) для одной движущейся частицы допускает точное решение. Однако уже в двухэлектронной системе (атом гелия, гелиоподобные ионы) взаимодействие между заряженными частицами настолько усложняется, что уравнение Шрёдингера точно решить невозможно. В многоэлектронных атомах, где каждый электрон находится не только в поле ядра, но и в поле всех остальных электронов, проблема решения уравнения Шрёдингера становится еще более сложной*. Поэтому приходится использовать приближенные методы, дающие достаточно хорошее согласие с экспериментом.

Одним из таких методов расчета является метод Дж. Слэтера**, который основывается на представлении об *эффективном заряде* атомного ядра. Из-за экранирующего действия внутренних электронов связь ядра с валентным электроном уменьшается, что формально отвечает уменьшению заряда ядра. Следуя Слэтеру, введем понятия *постоянной экранирования* S и *эффективного заряда ядра* $Z_{\text{эфф}}$, непосредственно действующего на валентный электрон. Эффективный заряд равен фактическому заряду ядра за вычетом постоянной экранирования: $Z_{\text{эфф}} = Z - S$.

Итак, в методе Слэтера очень сложное взаимодействие валентного электрона с ядром и с остальными электронами заменяется введением упрощенной величины $Z_{\text{эфф}}$. Уравнение Шрёдингера с учетом слэтеровских приближений будет содержать координаты только рассматриваемого электрона.

Как и в атоме водорода, в многоэлектронных атомах состояние каждого электрона определяется набором квантовых чисел n , l , m_l и m_s . Но поскольку в многоэлектронном атоме электрическое поле создается не только точечным зарядом ядра, но и самими электронами, это усложняет строение электрического поля (в том числе и эффективного) и несколько изменяет решение уравнения Шрёдингера. Теперь энергии электронов, имеющих одно и то же значение главного квантового числа n , но разные значения орбитального квантового числа l , *становятся различными*.

В многоэлектронном атоме электроны с одинаковым n также образуют *электронный слой* (*электронную оболочку*). Каждый электронный слой, в зависимости от числа n , обозначают прописной буквой латинского алфавита, начиная с K ($n = 1$).

Однако орбитали, полученные в результате решения уравнения Шрёдингера, имеют примерно такой же вид, как и орбитали атома водорода. Это

* Невозможность точного решения уравнения Шрёдингера для систем, состоящих из многих взаимодействующих между собой частиц, называется *проблемой многих тел*.

** Джон Слэтер (1900—1976) — американский физик-теоретик. Работал в области теории квантового строения атомов, молекул и кристаллов, теории химической связи.

объясняется тем, что введение эффективного заряда ядра изменяет лишь радиальную часть волновой функции. Порядок заполнения орбиталей электронами обычно рассматривают с помощью так называемых *квантовых ячеек*. Каждая ячейка соответствует определенному набору трех квантовых чисел: n , l и m_l . Квантовую ячейку принято обозначать квадратиком, указывая рядом

соответствующий тип состояния ($1s$, $2s$, $2p$, ...), например, \square^{1s} .

В любом электронном слое ($n = \text{const}$) s -орбиталям всегда соответствует только одна квантовая ячейка, т. к. при $l = 0$ магнитное квантовое число принимает единственное значение $m_l = 0$. Однако p -орбиталям ($l = 1$) соответствуют уже три магнитных квантовых числа ($m_l = -1, 0, +1$), и для них изображают три квантовые ячейки. d -Орбитали ($l = 2$) имеют пять квантовых ячеек ($m_l = -2, -1, 0, +1, +2$), а f -орбитали ($l = 3$) — семь ($m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$).

Каким же количеством электронов может быть заселена одна квантовая ячейка? Этот важнейший квантово-механический вопрос решается с помощью *принципа Паули**. Применительно к атомным системам принцип Паули утверждает, что

В атоме не могут быть более одного электрона с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Следовательно, в одной квантовой ячейке может быть максимум два электрона, причем электроны непременно должны различаться спиновым магнитным квантовым числом m_s : один электрон со спином вверх, другой электрон со спином вниз.

Два электрона, которые различаются только значением спинового магнитного квантового числа m_s (т. е. ориентацией спина), называются спаренными. У спаренных электронов спины всегда антипараллельны: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$.

Принцип Паули позволяет определить максимальное число электронов, которые могут быть размещены на любом квантовом энергетическом уровне E_n . Для этого нужно учесть, что атомная орбиталь $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ может быть занята максимум двумя электронами.

В первом квантовом слое ($n = 1$) электроны могут различаться только значениями спинов, и в первой электронной оболочке могут быть только два электрона. Поэтому первый период Периодической системы химических элементов содержит только два элемента — водород и гелий**. Во втором квантовом слое ($n = 2$) возможны восемь комбинаций квантовых чисел, не повторяющих друг друга. В этом слое могут находиться восемь электронов, заселяющих четыре атомные орбитали:

* Вольфганг Паули (1890—1958) — австрийский физик-теоретик. Работал в различных областях физики: теории магнетизма, теории ядерных сил, квантовой теории поля, квантовой электродинамики. Дал объяснение законам заполнения электронных оболочек атомов. Выдвинул идею о существовании нейтрино. Нобелевская премия (1945).

** Д. И. Менделеев открыл Периодический закон в 1869 г., когда электронное строение атомов было неизвестно. Поэтому некоторое время он пытался найти недостающие, по его мнению, шесть элементов в первом периоде.

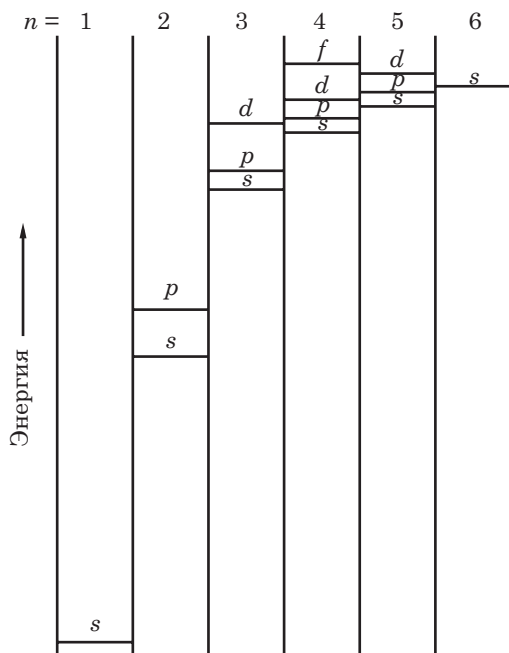
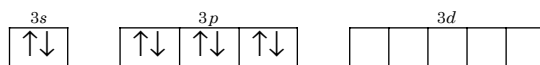
$n = 2$	$l = 0$ $m_l = 0$ $m_s = \pm \frac{1}{2}$	$l = 1$ $m_l = -1, 0, +1$ $m_s = \pm \frac{1}{2}$
	$\overset{2s}{\boxed{\uparrow\downarrow}}$	$\overset{2p}{\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}}$

Следовательно, во втором периоде может быть не более восьми химических элементов (короткий период).

В третьем квантовом слое ($n = 3$) число орбиталей достигает девяти:

$n = 3$	$l = 0$ $m_l = 0$ $m_s = \pm \frac{1}{2}$	$l = 1$ $m_l = -1, 0, +1$ $m_s = \pm \frac{1}{2}$	$l = 2$ $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ $m_s = \pm \frac{1}{2}$
---------	---	---	---

В девяти орбиталях могли бы разместиться 18 электронов, и в таком случае третий период должен быть длинным, а не коротким. Однако, как известно, в третьем периоде находятся только восемь элементов, т. к. $3d$ -орбитали в этом квантовом слое электронами не заполняются. Третий период также является коротким:



$3d$ -Орбитали заполняются только в четвертом периоде после заполнения $4s$ -орбиталей. В многоэлектронных атомах из-за сложного взаимодействия электронов $4s$ -орбитали расположены энергетически ниже, чем $3d$ -орбитали, поэтому они заполняются первыми (рис. 1.16).

Теперь становится понятным, что в многоэлектронных атомах электроны с одинаковым значением n , но разными l различны по энергии. Энергия электронов здесь определяется двумя квантовыми числами n и l . Вырождение энергетических уровней, столь характерное для атома с одним электроном, частично снимается, сохраняясь лишь в пределах энергетических подуровней. Кратность вырождения задается соответствующим значением орбитального числа l : s -подуровень не вырожден, p -подуровень вырожден

Рис. 1.16. Энергетические уровни в многоэлектронных атомах (примерная схема)

ден трехкратно, d -подуровень — пятикратно, f -подуровень — семикратно и т. д.

Чем больше электронов содержит атом, тем сильнее энергия электрона зависит от l . В некоторых случаях влияние l на энергию может оказаться более значительным, чем влияние n . Этим можно объяснить, что $3d$ -орбитали оказываются более высокими по энергии, чем $4s$ -орбитали.

Электронные конфигурации свободных атомов формируются на основе принципа минимальной энергии:

Электроны в атомах заполняют энергетические уровни и подуровни таким способом, чтобы полная энергия электронной оболочки была минимально возможной.

При заполнении уровней и подуровней всегда строго соблюдается принцип Паули. Последовательность заполнения орбиталей электронами, если атомы находятся в основном состоянии, такова:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d \approx 5f.$$

Отсюда следует *закономерность*: энергии электронных состояний ns , $(n-1)d$ и $(n-2)f$ мало отличаются друг от друга, но всегда ниже, чем энергия состояния np .

Показанная последовательность заполнения орбиталей электронами отражена в табл. 1.4, где приведены электронные конфигурации элементов с атомными номерами от 1 до 20. Данная схема справедлива только для первых двадцати элементов, т. к. энергетическое расположение орбиталей заметно меняется с ростом порядкового номера элемента. Это изображено на рис. 1.17 для $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -состояний атомов второго периода Периодической системы элементов. В пределах периода с ростом заряда ядра все орбитальные энергии понижаются, а разница энергий подуровней у элементов возрастает.

Известны и нарушения последовательности заполнения электронных подуровней. Они объясняются тем, что временный пропуск некоторых оболочек

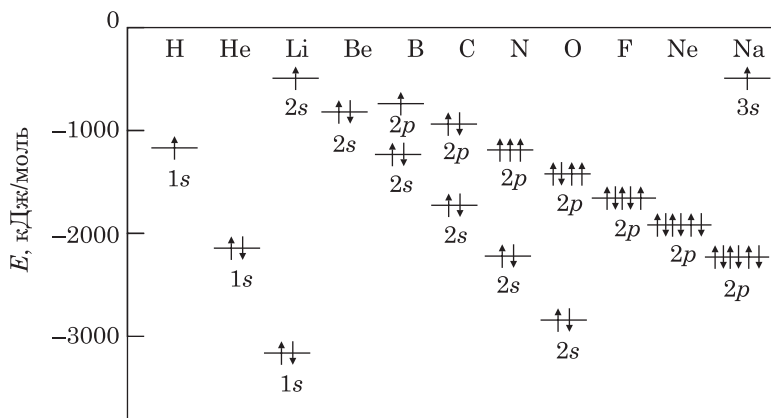


Рис. 1.17. Изменение энергии орбиталей у атомов элементов первого и второго периодов Периодической системы

Таблица 1.4
Электронные конфигурации основного состояния атомов
для первых 20 элементов

Атомный номер	Символ элемента	Электронная конфигурация	Сокращенная запись электронной конфигурации
1	H	$1s^1$	$1s^1$
2	He	$1s^2$	$1s^2 = [\text{He}]$
3	Li	$1s^2 2s^1$	$[\text{He}] 2s^1$
4	Be	$1s^2 2s^2$	$[\text{He}] 2s^2$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$[\text{He}] 2s^2 2p^1$
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$[\text{He}] 2s^2 2p^3$
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	$[\text{He}] 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$[\text{Ne}] 3s^1$
12	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$[\text{Ne}] 3s^2$
13	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$
14	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$
15	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$
16	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
17	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$
18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$
19	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	$[\text{Ar}] 4s^1$
20	Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	$[\text{Ar}] 4s^2$

оказывается энергетически более выгодным. Так, последовательность заполнения $3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10}$ вместо $3p^6 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4s^2$ обусловлена тем, что попадание очередного электрона в третий слой, где уже находится восемь электронов ($3s^2 3p^6$), приводит к более сильному межэлектронному отталкиванию. Следующим двум электронам выгоднее расположиться в четвертом слое, а не в третьем. Дальнейшее возрастание заряда ядра снова делает энергетически выгодным попадание электронов в ранее пропущенный $3d$ -подуровень.

Взаимное отталкивание электронов проявляется особенно сильно, когда два электрона с противоположными спинами занимают одну орбиталь. С этих позиций можно объяснить явление «провала» электрона на более низкие электронные уровни у хрома, ниобия и других элементов.

Полезно запомнить простое правило Клечковского (оно формулируется без учета электронных «провалов»):

Заполнение электронных оболочек в атомах элементов происходит в порядке возрастания суммы первых двух квантовых чисел ($n + l$); при равенстве этих сумм для двух оболочек сначала заполняется оболочка с меньшим значением n .

Пример 1.6. Какие из атомных орбиталей будут первыми заполняться электронами: а) $3d$ или $4s$; б) $4d$ или $6s$?

Решение. Сравним суммы $n + l$ для $3d$ - и $4s$ -состояний. Поскольку $3+2 > 4+0$, валентные электроны сначала заполняют орбиталь $4s$. Аналогично для $4d$ - и $6s$ -состояний: $4 + 2 = 6 + 0$. Получили равные суммы; следовательно, приоритет принадлежит орбитали с меньшим n . Первыми заполняются орбитали $4d$.

Остается выяснить порядок заполнения вырожденных подуровней, обладающих одинаковой энергией. Такими являются p -, d - и f -подуровни, кратность вырождения которых определяется набором магнитных квантовых чисел m_l . Заполнение вырожденных подуровней электронами происходит в соответствии с *правилом Хунда*:

Электроны заполняют вырожденные энергетические подуровни таким образом, чтобы суммарный электронный спин был максимальным; это достигается при наибольшем числе параллельных спинов.

Другими словами, вырожденные подуровни сначала заполняются по одному электрону на каждый, а уже затем — по второму. Такая последовательность заполнения оказывается энергетически наиболее выгодной. На рис. 1.18, а показано правильное расположение двух электронов на трех p -орбиталях — суммарный спин будет равен $1/2 + 1/2 = 1$, а на рис. 1.18, б — энергетически невыгодный вариант заполнения — суммарный спин $+1/2 + (-1/2) = 0$. Заметим, что ни в первом, ни во втором случае принцип Паули не нарушен.



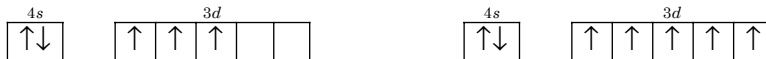
Рис. 1.18. Правильное (а) и неправильное (б) расположение электронов на p -орбиталях

Пример 1.7. Каково расположение валентных электронов в атомах химических элементов: а) ванадия; б) марганца?

Решение. Валентными электронами у V и Mn являются электроны в $4s$ - и $3d$ -состояниях:



С учетом принципа Паули и правила Хунда расположение валентных электронов будет таким:



Подводя итоги сказанному, определим максимальное число электронов в каждой оболочке:

Квантовый слой.....	K	L	M	N
Главное квантовое число n	1	2	3	4
Число электронов в слое.....	2	8	18	32

В общем случае максимальное число электронов в слое равно удвоенному квадрату главного квантового числа: $2n^2$.

Максимальное число электронов на орбиталях определяется по формуле $2(2l+1)$ и для различных типов орбиталей таково:

Тип орбитали.....	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Орбитальное квантовое число <i>l</i>	0	1	2	3
Число электронов на орбиталях.....	2	6	10	14

1.2. Периодический закон

В 1869 г. Д. И. Менделеев* сформулировал Периодический закон, объединивший химические элементы в строгую систему на основе их внутренней взаимосвязи: «Свойства тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

Задолго до открытия электрона Д. И. Менделеев интуитивно предполагал, что причина периодичности заключена в каких-то закономерностях строения атомов. Современные квантово-механические представления позволили установить причину периодичности в изменении свойств атомов. Она заключается в послойном заполнении электронами внутриатомного пространства.

В современной формулировке Периодического закона в основу положен не атомный вес, а электрический заряд атомного ядра (число протонов в ядре), равный порядковому номеру элемента:

Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений химических элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

Порядковый номер в отличие от атомной массы не зависит от изотопного состава и поэтому более правильно отражает периодическую зависимость свойств элементов.

Периодичность свойств химических элементов обусловлена *периодическим повторением строения внешних электронных орбиталей атомов*. В этом состоит физический смысл Периодического закона. Повторение заключается в том, что после заполнения электронами данной электронной оболочки (в соответствии с принципом Паули и принципом наименьшей энергии) начинается заполнение новой электронной оболочки с повторением сходной

* Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907) — великий русский ученый-энциклопедист. Автор фундаментальных исследований по химии, физике, метрологии, химической технологии, медицинской химии, метеорологии и других работ, связанных с потребностью развития промышленности России. Ему принадлежат открытия критической температуры жидкостей, создание основ химической теории растворов, получение общего уравнения состояния идеального газа, развитие идеи о существовании соединений переменного состава. Наиболее яркая заслуга — открытие Периодического закона и предсказание на его основе существования и свойств многих еще не открытых химических элементов. Автор первого русского учебника «Органическая химия» и фундаментального труда «Основы химии».

электронной конфигурации. А поскольку химические свойства элементов определяются именно внешними (валентными) электронами, то эти свойства также периодически повторяются. Например, все щелочные металлы имеют валентную электронную конфигурацию ns^1 , галогены — ns^2np^5 , переходные элементы Ti, Zr, Hf — $(n-1)d^2ns^2$.

Отражением Периодического закона является Периодическая система элементов. Функциональные зависимости, как известно, могут быть выражены тремя способами: с помощью уравнений, в виде графиков и в виде таблиц. Для Периодического закона самой простой и удобной оказалась табличная форма. В ней элементы расположены в определенном порядке, согласно их электронному строению.

Было предложено много вариантов Периодической системы, из которых в настоящее время используются три: короткопериодный, полудлинный и длиннопериодный*. Короткопериодный и полудлинный варианты приведены в Приложениях I и II, длиннопериодный — табл. 1.5. Во всех вариантах элементы располагаются в порядке возрастания заряда ядра, равного порядковому номеру элемента. В соответствии с периодичностью изменения свойств элементов Периодическая система состоит из периодов (горизонтальных рядов) и групп (вертикальных рядов). Каждый из периодов, кроме первого, начинается типичным металлом и завершается благородным газом, которому предшествует типичный неметалл. Таким образом, *в периодах происходит постепенный переход от металлических свойств к неметаллическим*.

Номер периода Периодической системы совпадает с главным квантовым числом внешнего электронного уровня. Три первых периода — малые: первый содержит лишь два элемента, второй и третий — по восемь. Остальные периоды большие: в четвертом и пятом по 18 элементов, в шестом — 32. Седьмой период не завершен. В короткопериодном каждый завершенный большой период представлен двумя рядами.

В первом периоде, кроме благородного газа гелия, находится еще один элемент — водород, который сочетает свойства металлов и неметаллов. В короткопериодном варианте Периодической системы его часто помещают и в первую, и в седьмую группу.

Четвертый и пятый периоды, в отличие от первых трех, содержат вставные декады элементов. Все они являются металлами. В ряду этих *десяти переходных элементов* электронами заполняется предвнешняя оболочка с сохранением (за некоторым исключением) электронного строения наружного слоя. Поэтому свойства переходных элементов изменяются плавно по сравнению с элементами малых периодов, где конфигурация внешних электронов резко меняется от элемента к элементу.

Следующие два периода — шестой и седьмой — характеризуются наличием двойных вставок. Вслед за вторым элементом шестого периода (Ba) должна быть расположена вставная декада переходных элементов La—Hg, но после первого переходного элемента (La) в нее вставлено четырнадцать *элементов*

* Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендован для использования длиннопериодный вариант Периодической системы.

лантаноидов Ce—Lu. За лютецием продолжается и заканчивается вставная декада Hf—Hg, и только после этого располагаются шесть *p*-элементов шестого периода Tl—Rn. У лантаноидов (все они металлы) заполняется электронами третий снаружи электронный слой, поэтому все лантаноиды очень похожи по химическим свойствам. Это обстоятельство позволило поместить все четырнадцать элементов-лантаноидов в одну клетку с лантаном.

Аналогично построен незавершенный седьмой период. В коротком и полудлинном вариантах Периодической системы *элементы-актиноиды* помещены в одну клетку с актинием.

В Периодической системе кроме горизонтальных периодов имеются вертикальные столбцы. Это *группы элементов, обладающих сходными химическими свойствами*. В короткопериодном варианте таблицы группы обычно обозначают римскими, а в полудлинном и длиннопериодном — арабскими цифрами.

Короткопериодная таблица (см. Приложение I) состоит из восьми групп. Каждая группа, пронумерованная римскими цифрами, содержит *две подгруппы*: А и В. Главная А-подгруппа включает *s*- и *p*-элементы, побочная В-подгруппа — *d*-элементы. В группе объединены элементы с одинаковым числом валентных электронов, но они расположены на разных подуровнях. Например, в IV группе элементам C, Si, Ge, ... отвечают валентные электронные конфигурации $2s^22p^2$, $3s^23p^2$, $4s^24p^2$, ..., а элементам Ti, Zr, Hf, ... — $3d^24s^2$, $4d^25s^2$, $5d^26s^2$, Символы элементов, входящих в главные и побочные под-

Длиннопериодный вариант

Группы	1	2	3	ЛАНТАНОИДЫ И АКТИНОИДЫ															
Периоды																			
1	(H)																		
2	³ Li 6,94	⁴ Be 9,01																	
3	¹¹ Na 22,99	¹² Mg 24,31																	
4	¹⁹ K 39,10	²⁰ Ca 40,08	²¹ Sc 44,96																
5	³⁷ Rb 85,47	³⁸ Sr 87,62	³⁹ Y 88,91																
6	⁵⁵ Cs 132,91	⁵⁶ Ba 137,34	⁵⁷ La 138,91	⁵⁸ Ce 140,12	⁵⁹ Pr 140,91	⁶⁰ Nd 144,24	⁶¹ Pm 146,92	⁶² Sm 150,35	⁶³ Eu 151,96	⁶⁴ Gd 157,25	⁶⁵ Tb 158,92	⁶⁶ Dy 162,50	⁶⁷ Ho 164,93	⁶⁸ Er 167,26	⁶⁹ Tm 168,93	⁷⁰ Yb 173,04			
7	⁸⁷ Fr 223	⁸⁸ Ra 226,03	⁸⁹ Ac 227,03	⁹⁰ Th 232,04	⁹¹ Pa 231,04	⁹² U 238,03	⁹³ Np 237,05	⁹⁴ Pu 239,05	⁹⁵ Am 241,06	⁹⁶ Cm 244,07	⁹⁷ Bk 249,08	⁹⁸ Cf 252,08	⁹⁹ Es 252,09	¹⁰⁰ Fm 257,10	¹⁰¹ Md 258,10	¹⁰² No 259			
	<i>s</i>		<i>d</i>	<i>f</i>															

Химический символ

Порядковый номер элемента

Эффективный радиус атома, Å

группы, сдвинуты относительно друг друга и часто обозначаются различными цветами.

В полудлинном (см. Приложение II) и длиннопериодном (см. табл. 1.5) вариантах насчитывается восемнадцать групп, обозначенных арабскими цифрами. Здесь в каждой группе находятся элементы со сходными электронными конфигурациями, которые разделяют на блоки *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов. Полудлинный вариант отличается от длиннопериодного тем, что в нем семейства лантаноидов (*4f*) и актиноидов (*5f*) вынесены в отдельные *f*-блоки (рис. 1.19), как и в короткопериодной таблице. Все *f*-элементы входят в третью группу, вследствие чего она содержит наибольшее число элементов.

1.3. Периодичность свойств атомов

Периодичность свойств химических элементов объясняется периодичностью валентной электронной структуры их атомов. К таким свойствам относятся, в частности, радиусы атомов, энергия ионизации атомов, энергия электронного сродства атомов и электроотрицательность атомов.

1.3.1. Эффективные атомные радиусы

Важнейшей геометрической характеристикой атома является его размер, однако из-за вероятностного характера движения электронов точные размеры атомов не могут быть определены. Поэтому получила распростра-

Таблица 1.5

Периодической системы

		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
																² He 4,00
											⁵ B 10,81	⁶ C 12,01	⁷ N 14,01	⁸ O 16,00	⁹ F 19,00	¹⁰ Ne 20,18
											¹³ Al 26,98	¹⁴ Si 28,09	¹⁵ P 30,97	¹⁶ S 32,06	¹⁷ Cl 35,45	¹⁸ Ar 39,95
		²² Ti 47,90	²³ V 50,94	²⁴ Cr 52,01	²⁵ Mn 54,94	²⁶ Fe 55,85	²⁷ Co 58,93	²⁸ Ni 58,69	²⁹ Cu 63,54	³⁰ Zn 65,37	³¹ Ga 69,72	³² Ge 72,59	³³ As 74,92	³⁴ Se 78,96	³⁵ Br 79,91	³⁶ Kr 83,80
		⁴⁰ Zr 91,22	⁴¹ Nb 92,91	⁴² Mo 95,94	⁴³ Tc 98,91	⁴⁴ Ru 101,07	⁴⁵ Rh 102,91	⁴⁶ Pd 106,4	⁴⁷ Ag 107,87	⁴⁸ Cd 112,40	⁴⁹ In 114,82	⁵⁰ Sn 118,71	⁵¹ Sb 121,75	⁵² Te 127,60	⁵³ I 126,90	⁵⁴ Xe 131,30
⁷⁰ Yb 173,04	⁷¹ Lu 174,97	⁷² Hf 178,49	⁷³ Ta 180,95	⁷⁴ W 183,85	⁷⁵ Re 186,2	⁷⁶ Os 190,2	⁷⁷ Ir 192,2	⁷⁸ Pt 195,08	⁷⁹ Au 196,97	⁸⁰ Hg 200,59	⁸¹ Tl 204,37	⁸² Pb 207,19	⁸³ Bi 208,98	⁸⁴ Po 210	⁸⁵ At 210	⁸⁶ Rn 222
¹⁰² No 259	¹⁰³ Lr 262	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	¹¹⁰ Ds	¹¹¹ Rg							
		<i>d</i>									<i>p</i>					

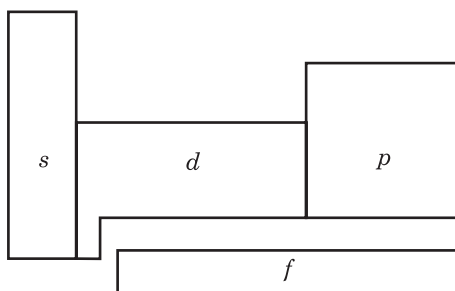


Рис. 1.19. Секции полудлинной формы Периодической системы элементов

нение *модель эффективных атомных радиусов*, которые определяют из экспериментальных данных по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах. Принимая, что атомы представляют собой соприкасающиеся шары, эффективные радиусы в молекулах или кристаллах простых веществ вычисляют как половину межъядерного расстояния. Для металлических кристаллов получают *металлические радиусы*, а для ковалентных молекул — *ковалентные радиусы*.

В кристаллах с преимущественно ионной связью вычисляют *эффективные ионные радиусы*.

Заметим, что для одного и того же элемента металлические, ковалентные и ионные радиусы неодинаковы. Величина эффективного радиуса зависит от многих факторов: природы атома, характера химической связи, координационного числа атома в кристалле и т. д.

Изменение эффективных радиусов атомов — явление периодическое (рис. 1.20). В периодах, по мере роста заряда ядра, эффективные радиусы вначале уменьшаются, т. к. при заполнении электронного слоя валентные электроны «стягиваются» к ядру. Особенно резкое уменьшение характерно

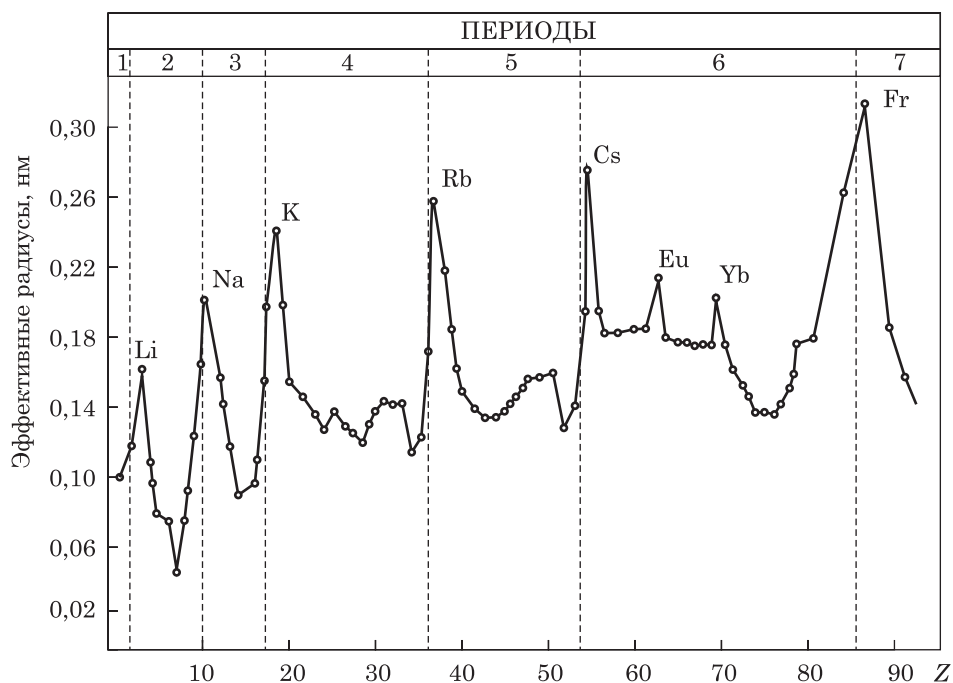


Рис. 1.20. Зависимость эффективного радиуса атома от порядкового номера элемента

для *s*- и *p*-элементов. Но к концу периода, из-за нарастающего межэлектронного отталкивания, эффективные радиусы возрастают. В переходных *d*- и особенно в *f*-элементах радиусы изменяются более плавно.

Немонотонность изменения радиусов вызвана особенностями химической связи в молекулах простых веществ. Из-за сокращения размеров атомов под влиянием возрастающего заряда ядра и увеличения прочности связи межатомные расстояния уменьшаются от молекулы Li_2 к молекуле N_2 . Но при переходе от N_2 к F_2 прочность связи уменьшается, а ее длина растет ($\text{N}\equiv\text{N} \rightarrow \text{O}=\text{O} \rightarrow \text{F}-\text{F}$). Эффективные радиусы атомов благородных газов значительно больше эффективных радиусов предшествующих им *p*-элементов. Их радиусы получены из межъядерных расстояний в кристаллах, способных существовать лишь при очень низких температурах. В таких кристаллах действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса (см. п. 2.9.1) в отличие от ковалентных связей в *p*-элементах.

В подгруппах Периодической системы эффективные атомные радиусы, как правило, увеличиваются. Увеличение обязано росту числа электронных слоев и усилению экранирующего эффекта, создаваемого внутренними электронами, из-за чего связь внешних электронов с ядром уменьшается. Но есть и противодействующий фактор: заполнение внутренних электронных подуровней при одновременном росте заряда ядра может способствовать уменьшению атомного радиуса. Как следствие, в побочных подгруппах при переходе от пятого к шестому периоду атомные радиусы практически не изменяются (табл. 1.6). Например, для Nb и Ta они различаются лишь на 0,7 %, хотя сами элементы находятся в разных периодах. При переходе от Nb к Ta в электронные оболочки встраивается четырнадцать *4f*-электронов, в результате чего происходит уменьшение атомных радиусов (*лантаноидное сжатие*, или *лантаноидная контракция*). Поэтому следующие за лантаноидами *5d*-элементы отличаются аномально низкими размерами своих атомов.

Таблица 1.6

Эффективные радиусы атомов p- и d-элементов

Элемент	<i>Z</i>	<i>r</i> , нм	Элемент	<i>Z</i>	<i>r</i> , нм
As	33	0,148	V	23	0,134
Sb	51	0,161	Nb	41	0,145
Bi	83	0,182	Ta	73	0,146

В последнее время получило развитие представлений об *орбитальных радиусах* атомов. Эти радиусы рассчитывают на квантово-механической основе. За орбитальный радиус атома условно принимают расстояние от ядра до наиболее удаленного от него максимума функции радиального распределения электронной плотности (см. рис. 1.14). В отличие от эффективного радиуса, орбитальный радиус является характеристикой свободного атома и не связан с природой химической связи. Орбитальные радиусы атомов также обнаруживают периодичность в зависимости от порядкового номера элемента (рис. 1.21).

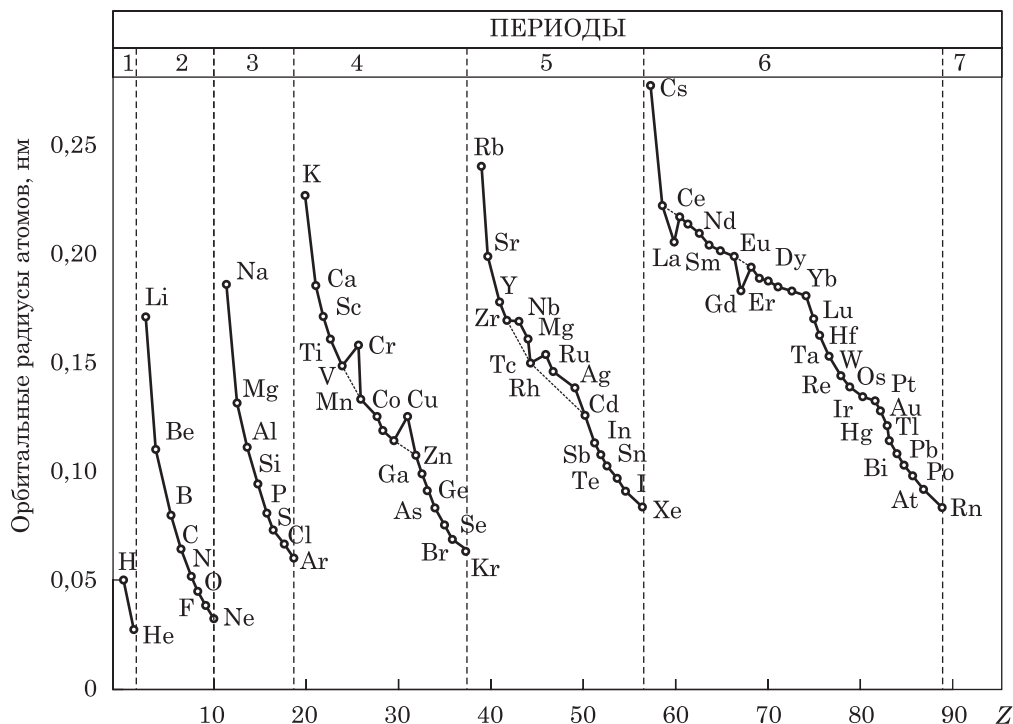


Рис. 1.21. Зависимость орбитального радиуса атома от порядкового номера элемента

1.3.2. Энергия ионизации. Электронное сродство

Химические свойства элемента во многом зависят от того, насколько прочно валентный электрон связан с ядром. Поэтому важнейшая энергетическая характеристика атомов — *энергия ионизации*. Энергия ионизации — это энергия, которую необходимо затратить для отрыва одного электрона от атома, находящегося в основном энергетическом состоянии. Энергия ионизации может быть выражена в джоулях (Дж), электрон-вольтах (эВ), калориях (кал) и др. Чаще всего ее измеряют в электрон-вольтах ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$).

Часто энергию ионизации отождествляют с *потенциалом ионизации*. Это не совсем правильно. Под потенциалом ионизации понимают разность потенциалов, под воздействием которой электрон приобретает энергию, соответствующую энергии ионизации. Правда, энергия ионизации, выраженная в электрон-вольтах, численно равна потенциалу ионизации, выраженному в вольтах. Например, энергия ионизации атома водорода равна 13,6 эВ, а потенциал ионизации 13,6 В.

При отрыве электрона атом становится положительно заряженным ионом: $A \rightarrow A^+ + e^-$. Для многоэлектронных атомов рассматривают несколько энергий ионизации J_1, J_2, \dots, J_n , соответствующих удалению из атома пер-

вого, второго и так далее электронов. Энергия удаления каждого последующего электрона резко возрастает из-за возрастания связи электрона с ядром при возрастающем заряде положительного иона.

В периодах и группах наблюдается выраженная периодичность изменения энергии ионизации: минимальные величины имеют щелочные металлы, максимальные — благородные газы (рис. 1.22). Внутри группы, сверху вниз, энергия ионизации падает, а в периодах, слева направо, растет от щелочного металла до благородного газа. Этот рост не одинаков для элементов главных и побочных подгрупп: для s - и p -элементов подъем более крутой, чем для d - и f -элементов. Как уже упоминалось, причина заключается в том, какой именно квантовый слой — внешний или внутренний — заполняется электронами.

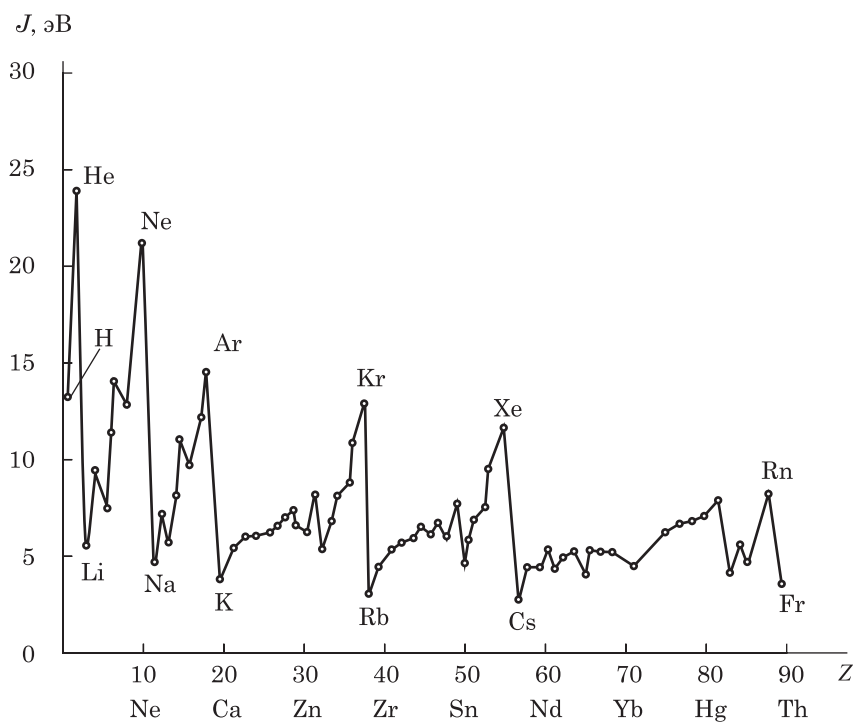


Рис. 1.22. Зависимость первой энергии ионизации атома от порядкового номера элемента (от H до Th)

На характер изменения энергии ионизации влияют еще два фактора:

- 1) повышенная прочность полностью и наполовину заполненных электронных оболочек;
- 2) резкое изменение энергетического состояния атома при переходе к новому электронному энергетическому уровню.

Самая низкая энергия ионизации у щелочных металлов, единственный валентный электрон которых сильно экранирован внутренними электронны-

ми оболочками. У водорода экранирование отсутствует, что обеспечивает достаточно высокую энергию ионизации. Очевидна большая энергия ионизации атома гелия. Гелий, по сравнению с водородом, имеет удвоенный заряд ядра, а оба его электрона находятся в одной $1s$ -квантовой ячейке, чем резко стабилизируется энергетическое состояние атома.

Интересна немонокотность роста энергии ионизации во втором периоде (от Li до Ne). Небольшое снижение энергии ионизации у бора вызвано впервые появившимся p -электроном, более удаленным от ядра и заметно экранированным внутренними электронными слоями ($1s^2$ и $2s^2$). Еще один спад — у кислорода — объясняется переходом от стабильной p^3 -конфигурации (азот) к менее стабильной p^4 (кислород). Четвертый p -электрон попадает в полужаселенную p -ячейку, уменьшая энергетическую стабильность атома. Вообще спаренные электроны характеризуются более сильным взаимным отталкиванием. Примерно такой же характер изменения энергии ионизации наблюдается в третьем и последующих периодах.

Другой важнейшей энергетической характеристикой атомов элементов является энергия сродства к электрону $E_{\text{ср}}$. Это энергия присоединения «избыточного» электрона к нейтральному атому с образованием отрицательного иона; например: $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$.

Таблица 1.7

Энергия сродства к электрону для атомов некоторых элементов

Элемент	$E_{\text{ср}}$, эВ	Элемент	$E_{\text{ср}}$, эВ	Элемент	$E_{\text{ср}}$, эВ
H	0,754	N	−0,21	Al	0,52
He	−0,22	O	1,467	Cl	3,61
Li	0,59	F	3,45	K	0,52
Be	−0,19	Ne	−0,57	Br	3,54
B	0,30	Na	0,34	I	3,29
C	1,27	Mg	−0,22		

Знак энергии сродства может быть и положительным, и отрицательным. Присоединение электрона к атому фтора сопровождается выделением энергии (экзотермический процесс), а к атому неона — поглощением энергии (эндотермический процесс). В таблицах энергию сродства к электрону обычно приводят как энергию ионизации отрицательных ионов, т. е. как энергию превращения аниона в атом: $A^- \rightarrow A + e^-$. Поэтому в табл. 1.7 самопроизвольные процессы присоединения электрона к нейтральному атому обозначены положительными величинами, а несамопроизвольные, требующие затраты энергии, — отрицательными.

Присоединение последующих электронов согласно квантово-механическим расчетам невозможно. Поэтому многзарядные одноатомные анионы (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-}) в свободном состоянии не существуют.

К сожалению, величины энергии сродства к электрону известны лишь для небольшого числа элементов, т. к. их прямое определение сопряжено с

большими экспериментальными трудностями, а теоретические расчеты недостаточно надежны.

Рис. 1.23 показывает зависимость сродства к электрону $E_{\text{ср}}$ от порядкового номера элемента в сопоставлении с первой энергией ионизации J_1 . Максимумам на кривой J_1 отвечают минимумы на кривой $E_{\text{ср}}$, а минимумам на кривой J_1 — максимумы на кривой $E_{\text{ср}}$. Таким образом, для сродства к электрону тоже характерна периодическая зависимость. Максимумам на кривой $E_{\text{ср}}$ соответствуют элементы, атомы которых наиболее энергично присоединяют электрон. Однако несколько точек на этой кривой лежат ниже нулевой ординаты (He, Be, N, Ne, Mg, Ar, Ca). Присоединение дополнительного электрона к таким атомам эндотермично, т. е. требует затраты энергии.

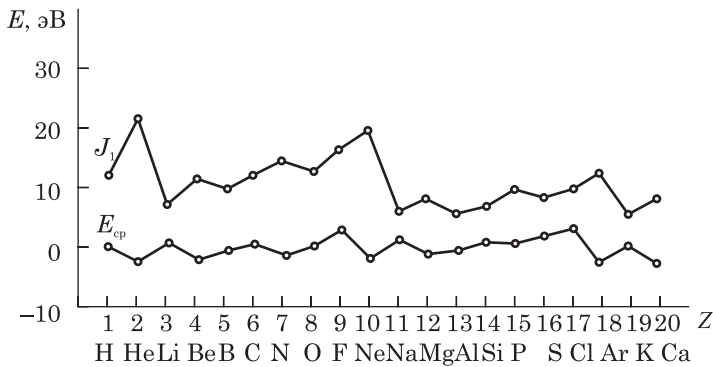


Рис. 1.23. Зависимость атомного сродства к электрону $E_{\text{ср}}$ и первой энергии ионизации J_1 от порядкового номера элемента в ряду от H до Ca

В главных подгруппах электронное сродство убывает сверху вниз.

Приведем еще одну важную характеристику атома — *электроотрицательность* (см. п. 2.5.4). Она характеризует способность атома, входящего в молекулу, притягивать к себе обобществленные электроны. Нельзя смешивать понятия электроотрицательности и сродства к электрону: электроотрицательность относится к атому в составе молекулы, тогда как сродство — к свободному атому. В периодах электроотрицательность атомов возрастает слева направо, а в подгруппах уменьшается сверху вниз.

Упражнения

1.1. Получите выражение в системе СИ для радиуса боровской орбиты электрона, движущегося в основном состоянии атома водорода ($n = 1$).

Ответ: $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(me^2)$.

1.2. Рассчитайте радиус первой боровской орбиты электрона атома водорода.

Ответ: $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,529 \text{ \AA}$.

1.3. Водородоподобным ионом называется ион с одним электроном: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т. д. В таких частицах заряд атомного ядра равен Ze , где Z — номер соответствующего элемента в Периодической системе, а $e = +1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд протона. Получите на основе теории Бора формулу для энергии электрона E_n в водородоподобном ионе.

Ответ: $E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$.

1.4. Рассчитайте частоту ω и длину волны λ для спектральной линии водородоподобного иона He^+ , соответствующей переходу электрона с энергетического уровня E_4 на уровень E_2 . Сравните результат с результатом, полученным в примере 1.1 для атома водорода (см. п. 1.1.1). Какая физическая причина вызвала столь значительное различие в ω и λ ?

Ответ: $\omega = 1,550 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$; $\lambda = 1,215 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 1215 \text{ \AA}$.

1.5. Сколько узлов имеет радиальная функция $R_{nl}(r)$ для электронных состояний: а) $5s$; б) $5p$; в) $6d$; г) $5f$?

Ответ: 4; 3; 3; 1.

1.6. Докажите, что максимум радиальной функции $R(r)$ для $2p$ -состояния отстоит от ядра атома водорода на расстоянии $r = 2a_0$. Вид функции $R_{21}(r)$ представлен на рис. 1.8.

1.7. Докажите, что максимум функции радиального распределения электронной плотности $4\pi r^2 R^2(r)$ для $2p$ -состояния отстоит от ядра атома водорода на расстоянии $r = 4a_0$. Вид функции $R_{21}(r)$ представлен на рис. 1.8.

1.8. На каком расстоянии от ядра атома водорода находится максимум радиальной функции $R(r)$ для $3d$ -состояния? Вид функции $R_{32}(r)$ представлен на рис. 1.8.

Ответ: $6a_0$.

1.9. На каком расстоянии от ядра атома водорода находится максимум функции радиального распределения электронной плотности $4\pi r^2 R^2(r)$ для $3d$ -состояния? Вид функции $R_{32}(r)$ представлен на рис. 1.8.

Ответ: $9a_0$.

1.10*. На рис. 1.7 указаны подстрочные символы для всех p - и d -состояний электронов. Используя явный вид сферических функций Y_{lm} и связь декартовых и сферических координат, т. е.

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad z = r \cos \theta, \quad x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi,$$

установите происхождение подстрочных символов у p_x , p_y , p_z , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} и d_{yz} -состояний.

1.11. Запишите электронные конфигурации основного состояния атомов (без учета электронных «провалов») следующих элементов: Zn, Ga, Se, Sb, Gd, Au, Rn.

1.12. Какие из названных атомных орбиталей будут первыми заполняться электронами: а) $5d$ или $4f$; б) $7s$ или $5f$?

1.13. Первый потенциал ионизации атома криптона равен 14,0 В. Какова длина волны светового кванта, способного ионизировать атом криптона? Какой области спектра принадлежит эта длина волны?

У к а з а н и е. Примите во внимание шкалу длин электромагнитных волн:

Инфракрасное излучение: $800 \text{ нм} < \lambda < 1...2 \text{ мм}$.

Видимый свет: $400 \text{ нм} < \lambda < 800 \text{ нм}$.

Ультрафиолетовое излучение: $10 \text{ нм} < \lambda < 400 \text{ нм}$.

Ответ: $\leq 88,61 \text{ нм}$; ультрафиолетовая область.

1.14. Первая энергия ионизации атома рубидия равна 403,0 кДж/моль. Какова длина волны светового кванта, способного ионизировать атом рубидия? Какой области спектра принадлежит эта длина волны?

Ответ: $\leq 297 \text{ нм}$; ультрафиолетовая область.

1.15. Способны ли световые кванты, возникающие при переходе электронов атома водорода со второго энергетического уровня на первый, вызвать ионизацию атомов лития? Первая энергия ионизации атома лития равна 513,3 кДж/моль.

Ответ: да.

Глава 2

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В МОЛЕКУЛАХ И КРИСТАЛЛАХ

2.1. Основные понятия

Современная теория химической связи основана на принципах квантовой механики. Согласно квантовой механике, любая химическая связь — это *следствие электростатического взаимодействия ядер и электронов многоатомной системы*. Если при объединении атомов в более крупную частицу — молекулу, макромолекулу, кристалл — общая энергия системы уменьшается, то объединенное состояние атомов будет более устойчивым, чем состояние разъединенных атомов. В этом случае между атомами возникает *химическая связь*. Если же объединение атомов сопровождается повышением энергии, то более устойчивым состоянием будет состояние разъединенных атомов, и образование химической связи не произойдет.

За образование химической связи ответственны преимущественно электроны внешних энергетических слоев взаимодействующих атомов. Эти электроны относительно слабо связаны со своими ядрами и могут легко изменять свое состояние: обобществляться несколькими атомами молекулы или бесконечным числом атомов кристалла, смещаться от одного атома к другому и т. д.

Химическая связь — это результат межатомного взаимодействия, обусловленного обобществлением внешних (валентных) электронов атомов, вследствие чего происходит уменьшение общей энергии многоатомной системы.

Значение квантовой механики состоит в том, что она смогла раскрыть природу химической связи в химических частицах любого элементного состава и любой степени сложности. Квантовая механика способна очень точно предсказать физические характеристики молекул: распределение электронного заряда в пространстве; энергетический выигрыш при образовании моле-

кулы; систему занятых электронами и свободных (виртуальных) квантовых уровней; равновесные расстояния между атомными ядрами; углы между связями; электрические, магнитные, оптические и другие свойства. До открытия законов квантовой механики ни одна из названных характеристик не могла быть рассчитана даже для самых простых молекул.

Причины образования химической связи поясним на простейшем примере молекулы водорода H_2 .

Атомные $1s$ -орбитали $\psi_A(1s)$ и $\psi_B(1s)$ двух свободных водородных атомов H_A и H_B заполнены одним электроном. Орбитали физически идентичны, но имеют математическое различие в том, что центр каждой орбитали задается координатами x_A или x_B соответствующего атомного ядра. Пока атомы H_A и H_B расположены на большом расстоянии (разъединены), их электронные облака не влияют друг на друга: электроны движутся в кулоновском поле собственных ядер и не могут обеспечить межатомного взаимодействия (рис. 2.1, а). Но при сближении атомов до $x_A = x'_A$ и $x_B = x'_B$ их электронные облака проникают друг в друга (перекрываются), и оба электрона попадают в кулоновское поле сразу двух ядер (рис. 2.1, б). Принято говорить, что электроны обобществляются атомными ядрами (или атомами).

Условимся обозначать такую двухатомную систему $H_A \cdots H_B$. При выполнении определенных условий между атомами может возникнуть химическая связь $H_A - H_B$.

Приближенное решение уравнения Шрёдингера для двухэлектронной системы $H_A \cdots H_B$ с закрепленными координатами атомных ядер А и В показывает, что здесь всегда возникает набор дискретных энергетических уровней. Для понимания сути явления достаточно принять во внимание только первые два уровня энергии рассматриваемой системы: E_1 и E_2 . На рис. 2.2 показано шесть вариантов распределения двух электронов по этим квантовым уровням. Как

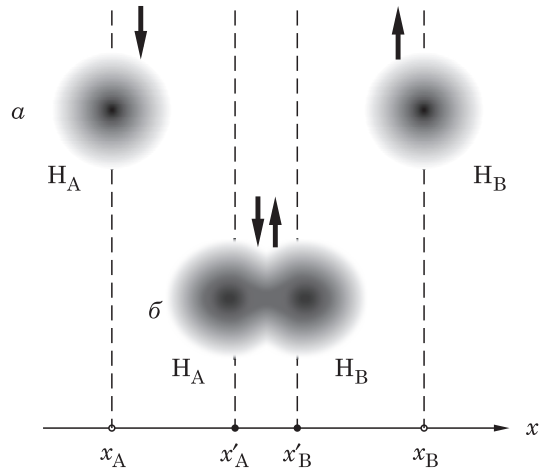


Рис. 2.1. $1s$ -Орбитали свободных атомов водорода (а) и их перекрывание при сближении атомов (б)

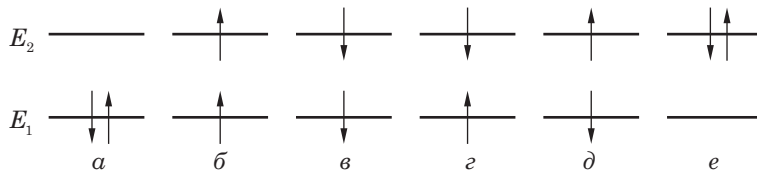


Рис. 2.2. Энергетическая диаграмма образования частицы $H_A \cdots H_B$ в основном (а), однократно возбужденном (б—д) и двукратно возбужденном (е) состояниях

и в двухэлектронном атоме гелия, основное энергетическое состояние частицы $H_A \cdots H_B$ представлено парой электронов с противоположными спинами, которые расположены на низшем энергетическом уровне (вариант распределения *a*). Вычисленная по уравнению Шрёдингера энергия E_1 *основного состояния* частицы $H_A \cdots H_B$ действительно ниже общей энергии разъединенных атомов с $1s$ -электронами:

$$E_1 < E_A(1s) + E_B(1s). \quad (2.1)$$

Обратим внимание, что E_1 в неравенстве (2.1) – это *полная энергия* частицы $H_A \cdots H_B$, включающая в себя не только энергию электронных состояний, но и вклад энергии электростатического взаимодействия (отталкивания) атомных ядер *A* и *B*. Ясно, что отталкивание всегда стремится разъединить атомы.

Следовательно, переход двух $1s$ -электронов с противоположно направленными спинами на энергетический уровень E_1 двухатомной системы $H_A \cdots H_B$ сопровождается *выигрышем энергии*. Если выигрыш велик, то этого в принципе достаточно, чтобы говорить о факте образования ковалентной химической связи $H-H$.

Химическая связь, образованная электронами, которые принадлежат обоим связываемым атомам, называется ковалентной. Различают два механизма образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный.

Если ковалентная связь образуется по донорно-акцепторному механизму, ее называют *донорно-акцепторной*. Частным случаем донорно-акцепторной связи является *дативная* связь (см. п. 2.3.2).

Факт обобществления электронов атомными ядрами еще не гарантирует возникновения ковалентной связи и образования молекулы. Для ее образования требуется уменьшение энергии двухатомной системы $H_A \cdots H_B$, причем значительное, по сравнению с суммой энергий разъединенных атомов H_A и H_B . Вариант *e* электронного распределения на рис. 2.2 отвечает двукратно возбужденной молекуле (оба электрона располагаются на втором энергетическом уровне). Но полная энергия частицы $H_A \cdots H_B$ с парой электронов на этом уровне оказывается выше суммарной энергии разъединенных атомов:

$$E_2 > E_A(1s) + E_B(1s). \quad (2.2)$$

Электроны здесь тоже обобществлены и движутся в поле двух ядер, однако связь образоваться не может.

Варианты распределения $b-d$ — это однократно возбужденные электронные состояния $H_A \cdots H_B$. Квантово-механическая теория таких состояний достаточно сложная, и мы на ней останавливаться не будем. Отметим только, что в однократно возбужденном состоянии может возникать лишь малоустойчивая молекула $H-H$.

Решение уравнения Шрёдингера также показывает, что для молекулы H_2 , находящейся в основном состоянии с энергией E_1 , характерно *повышенное значение* волновой функции $\psi_1(x, y, z)$ в межъядерном пространстве. Точнее говоря, в пространстве между ядрами величина функции $\psi_1(x, y, z)$ превосходит сумму величин атомных орбиталей $\psi_A(1s)$ и $\psi_B(1s)$:

$$\psi_1(x, y, z) > \psi_A(1s) + \psi_B(1s). \quad (2.3)$$

Иными словами, волновые функции $\psi_A(1s)$ и $\psi_B(1s)$ суммируются неаддитивно*. Понятно, что в межъядерном пространстве будет увеличена и плотность электронного облака. Она тоже складывается неаддитивно из плотностей атомных электронных облаков:

$$[\psi_1(x, y, z)]^2 > [\psi_A(1s)]^2 + [\psi_B(1s)]^2. \quad (2.4)$$

Электронное облако как бы перетекает в межъядерное пространство, создавая там повышенный электронный заряд.

Перетекание электронного заряда в межъядерное пространство сопровождается выигрышем энергии двухатомной системы. Повышенный отрицательный электронный заряд удерживает на определенном расстоянии положительно заряженные ядра, что равнозначно образованию химической связи в молекуле. В результате молекула H_2 оказывается более жизнеспособной, чем пара разъединенных атомов H_A и H_B .

В двукратно возбужденном состоянии с энергией E_2 неравенства (2.3) и (2.4) имеют противоположный знак:

$$\psi_2(x, y, z) < \psi_A(1s) + \psi_B(1s) \text{ и } [\psi_2(x, y, z)]^2 < [\psi_A(1s)]^2 + [\psi_B(1s)]^2.$$

В данном случае электронное облако как бы выталкивается за пределы межъядерной области, уменьшая в ней плотность электронного заряда.

До сих пор речь велась о «достаточном сближении атомов», когда их электронные облака перекрываются. А существует ли оптимальное сближение ядер?

Пусть оба электрона двухатомной системы $H_A \cdots H_B$ находятся на низшем энергетическом уровне. При рассмотрении энергии такой системы удобно считать суммарную энергию свободных атомов H_A и H_B , равную нулю (рис. 2.3, а). На расстоянии между ядрами $r \approx 0,3$ нм происходит очень слабое перекрывание атомных орбиталей, а в межъядерном пространстве лишь намечается увеличение электронной плотности. При этом начинают возникать межатомные силы притяжения, вызывающие понижение полной энергии системы $H_A \cdots H_B$. Дальнейшее сближение атомов сопровождается быстрым снижением энергии, что изображает кривая E_1 на рис. 2.3, а. При $r = r_0$ достигается минимальное значение энергии молекулы, где силы межатомного притяжения и силы отталкивания атомных ядер уравниваются. Точка *eq* минимального значения функции $E_1(r)$ отвечает равновесной молекуле H_2 . При еще большем сближении ядер сказывается межъядерное кулоновское отталкивание, отчего энергия молекулы резко возрастает.

В двукратно возбужденном состоянии системы $H_A \cdots H_B$ сближение атомов вызывает монотонный рост полной энергии (кривая E_2 на рис. 2.3, а). Здесь никаких энергетических минимумов нет, поэтому наиболее выгодное состоя-

* Величина A называется аддитивной, если при произвольном разбиении ее на части сумма всех частей равна A , т. е. $A = A_1 + A_2 + \dots + A_n$. Если такое равенство невозможно, A аддитивной не будет.

как разность энергии равновесной молекулы ($E_1(r_0) = E_{\text{H}_2}$) и энергии двух разъединенных атомов ($2E_{\text{H}}$):

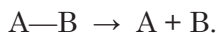
$$\Delta E_1(r_0) = E_{\text{H}_2} - 2E_{\text{H}} = -4,476 \text{ эВ.}$$

Знак «минус» указывает на выигрыш энергии при образовании связи. Обратный процесс — разрыв связи — потребует энергетической затраты, численно равной $\Delta E_1(r_0)$, но противоположной по знаку. По договоренности энергию связи принято определять по энергии ее разрыва, т. е. $E_{\text{св}} = -\Delta E_1(r_0) = +4,476 \text{ эВ}$. Отсюда энергия связи — всегда положительная величина.

Энергия связи — это минимальная энергия, необходимая для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние.

Энергия связи 4,476 эВ — достаточно высокая энергия, которая соответствует глубокому минимуму на кривой $E_1(r)$, а следовательно, и устойчивой молекуле H_2 .

Для молекулы H_2 и любых двухатомных молекул энергия связи равна энергии диссоциации молекулы:



При расчетах $E_{\text{св}}$ принято считать, что исходные молекулы A—B и продукты их диссоциации A и B пребывают в состоянии идеального газа и находятся в основном энергетическом состоянии. Энергия связи в многоатомной молекуле, у которой все связи одинаковы (CO_2 , CH_4 , CCl_4), определяется как среднее арифметическое от суммарной энергии всех связей. В многоатомных молекулах с разнообразным атомным составом (PSBr_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) понятие энергии связи становится условным.

Пример 2.1. Взаимодействие атомарных углерода и водорода $\text{C} + 4\text{H} = \text{CH}_4$ в идеальной газовой системе, когда атомы C и H и молекула CH_4 находятся в основном энергетическом состоянии, сопровождается энергетическим эффектом $\Delta E_0 = -1650,9 \text{ кДж/моль}$. Какова энергия связи в молекуле CH_4 ?

Решение. Величина ΔE_0 , взятая с обратным знаком, представляет собой энергию, необходимую для разложения 1 моль CH_4 на атомы. Поскольку в молекуле CH_4 все связи одинаковы, то энергия, приходящаяся на одну связь, составит:

$$E_{\text{св}} = -\Delta E_0 / 4N_{\text{A}} = 6,854 \cdot 10^{-19} \text{ Дж (4,278 эВ)}.$$

2.2. Методы квантовой химии

Когда единственный электрон движется в заданном силовом поле (в атоме водорода или в водородоподобном ионе с неподвижным ядром, в молекулярном ионе водорода H_2^+ с зафиксированными координатами ядер и др.), уравнение Шрёдингера для такого электрона может быть решено точно. Однако уже для двухэлектронной системы (атом гелия, гелиоподобный ион, молекула водорода H_2) уравнение Шрёдингера точного решения не имеет — возникает *проблема многих тел*. Тем более оно не решается точно для молекул с большим числом электронов. Причина состоит в том, что потенциальная энергия каждого электрона определяется не только его собственными

координатами, но и мгновенными координатами всех остальных электронов, которые находятся в непрерывном движении. Столь сложное взаимодействие не позволяет выразить волновую функцию многоэлектронной системы в точном аналитическом виде.

В квантовой химии разработано много приближенных методов решения уравнения Шрёдингера — как весьма простых, так и очень сложных.

Квантовая химия — наука о строении и физико-химических свойствах вещества, основанная на положениях квантовой механики.

При всем многообразии приближенных методов квантовой химии электронное строение молекул рассматривается в основном двумя различающимися по исходным принципам методами — *методом валентных связей* и *методом молекулярных орбиталей*.

Оба метода обладают своими преимуществами, они взаимно дополняют друг друга, и каждый из них используется там, где его применение наиболее оправдано. Метод валентных связей широко используется в школьных учебниках (правда, без объяснения квантово-механической природы взаимодействия электронных облаков), поэтому в данной книге о нем приводятся только самые необходимые сведения. Методу молекулярных орбиталей уделено больше внимания, т. к. в настоящее время он наиболее популярен.

2.3. Метод валентных связей

Метод валентных связей (ВС) трактует химическую связь в многоатомной молекуле как результат попарного взаимодействия ее атомов. Каждая пара атомов, соединенных химической связью, имеет в общем пользовании пару электронов с противоположно направленными спинами. Эти электроны образуют *локализованную (двухцентровую)* химическую связь, если только в пространстве между взаимодействующими атомами увеличивается электронная плотность и, как следствие, уменьшается общая энергия системы.

Первой молекулой, в которой с квантовых позиций рассмотрена химическая связь, была молекула водорода. Это и неудивительно: простейшая молекула H_2 — одна из немногих, для которой сравнительно легко выполнить необходимые вычисления. Ее квантово-механический расчет, обосновавший метод ВС, сделан В. Гайтлером и Ф. Лондоном* (1927). Этот год принято считать годом рождения квантовой химии. В дальнейшем метод получил развитие в работах Л. Полинга и Дж. Слэтера**.

* Вальтер Гайтлер (1904—1981) — немецкий физик-теоретик. Известен работами в области квантовой механики. Один из создателей метода ВС.

Фриц Лондон (1900—1954) — немецкий физик, соавтор разработки метода ВС, автор квантово-механической трактовки сил межмолекулярного взаимодействия.

** Лайнус Полинг (1901—1994) — американский физик и химик. Основные работы посвящены изучению природы химической связи на основе квантовой механики. Автор теории резонанса. Нобелевская премия (1954).

Джон Слэтер (1900—1976) — американский физик-теоретик. Занимался решением проблем химической связи для многоэлектронных систем.

2.3.1. Основные положения метода

Метод ВС — это квантово-химический метод описания ковалентной химической связи.

В основу метода ВС положен принцип, что при образовании молекулы из атомов электронная структура атомов в основном сохраняется. Двухэлектронная локализованная (т. е. двухцентровая) химическая связь является следствием взаимного проникновения электронных облаков соединяющихся атомов, а силы связи обусловлены обменом спаренных электронов, находящихся на атомных орбиталях.

Поясним квантово-механическое понятие «обмен электронов» на примере молекулы H_2 . Пусть волновые функции $1s$ -электронов, принадлежащих свободным атомам водорода H_A и H_B , соответственно имеют вид $\psi_A(v_1)$ и $\psi_B(v_2)$. Символы v_1 и v_2 обозначают набор трех пространственных координат первого и второго электрона, от которых зависит каждая атомная орбиталь. В методе ВС, как первое приближение, принимается:

1) Волновая функция электрона молекулы, находящегося в окрестности какого-либо атомного ядра, не отличается от соответствующей атомной орбитали ψ_A или ψ_B .

2) Волновая функция электронной оболочки молекулы равна произведению атомных волновых функций:

$$\psi_1 = \psi_A(v_1) \cdot \psi_B(v_2). \quad (2.5)$$

Напомним, что волновая функция имеет статистический (вероятностный) смысл. Вид функции (2.5) выбран на том основании, что вероятность сложного события (одновременного обнаружения первого электрона в окрестности ядра А, а второго электрона — в окрестности ядра В) равна произведению вероятностей двух простых независимых событий (обнаружения электрона в окрестности «своего» ядра).

Учтем далее, что в квантовой механике частицы одинаковой природы (в частности, электроны) полностью теряют свою индивидуальность. Это значит, что наряду с функциями $\psi_A(v_1)$ и $\psi_B(v_2)$ вполне равноправны и функции, в которых произведен обмен координат электронов*: $\psi_A(v_2)$ и $\psi_B(v_1)$. Поэтому функция электронной оболочки молекулы, записанная по аналогии с (2.5), тоже будет правильной:

$$\psi_2 = \psi_A(v_2) \cdot \psi_B(v_1). \quad (2.6)$$

Волновая функция, описывающая возникновение ковалентной связи в молекуле H_2 , должна быть сконструирована с учетом двух равноправных состояний, описываемых функциями (2.5) и (2.6). Это достигается *суперпозицией* (наложением) состояний, которой отвечает линейная комбинация соответствующих волновых функций:

* Не надо представлять «обмен координат электронов» в буквальном смысле слова, как реальное физическое явление. Математический формализм квантовой механики требует «равноправия» как для функции ψ_1 , так и для функции ψ_2 .

$$\Psi_1 = C(\psi_1 + \psi_2).$$

Исходя из соображений симметрии молекулы, коэффициент линейной комбинации C при функциях ψ_1 и ψ_2 выбран один и тот же.

Запишем формулу для плотности электронного облака в молекуле:

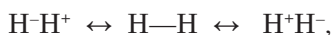
$$\begin{aligned} \Psi_1^2 &= C^2(\psi_1 + \psi_2)^2 = \\ &= C^2 [\psi_A(v_1) \cdot \psi_B(v_2)]^2 + C^2 [\psi_A(v_2) \cdot \psi_B(v_1)]^2 + 2C^2 \psi_A(v_1)\psi_B(v_2)\psi_A(v_2)\psi_B(v_1). \end{aligned}$$

В этом выражении первые два слагаемых определяют электронные плотности около ядер А и В свободных атомов (когда ядра удалены друг от друга), а третье — электронную плотность в межъядерном пространстве молекулы (ядра сближены, образовалась связь). Третье слагаемое указывает на дополнительное перетекание электронной плотности в межъядерное пространство, необходимое для образования ковалентной связи.

Волновая функция Ψ_1 молекулы H_2 со спаренными электронами, подставленная в уравнение Шрёдингера, дает неудовлетворительное согласование с экспериментально найденной энергией молекулы. Квантово-механическое рассмотрение обмена спаренных электронов молекулы требует учета еще двух ее *резонансных электронных структур* (концепция Л. Полинга). Одна из структур, рассмотренная выше, — ковалентная структура — это молекула $\text{H}-\text{H}$ с равномерным распределением электронной плотности (один электрон — в окрестности одного ядра). Две другие структуры — ионные — предполагают пребывание обоих электронов вблизи одного из ядер, т. е. H^-H^+ и H^+H^- . Им соответствуют волновые функции:

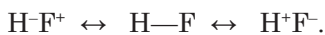
$$\Psi_2 = \psi_A(v_1) \cdot \psi_A(v_2) \quad \text{и} \quad \Psi_3 = \psi_B(v_1) \cdot \psi_B(v_2).$$

Каждая отдельная структура описывает параметры связи в молекуле H_2 очень грубо, но с учетом всех ее структур удастся получить достаточно хорошие результаты. Это также достигается *суперпозицией* трех резонансных электронных структур,



в виде линейной комбинации $\Psi = C_2\Psi_2 + C_1\Psi_1 + C_3\Psi_3$. Очевидно, что в гомоядерной молекуле доминирующей будет ковалентная структура. Вклад же ионных структур незначителен: $C_2 \ll C_1$ и $C_3 \ll C_1$.

В гетероядерной молекуле фторида водорода также приходится учитывать три резонансные структуры, возникающие вследствие обмена спаренных электронов:



В данном случае, из-за значительного превалирования электроотрицательности фтора над водородом, вклады ковалентной $\text{H}-\text{F}$ и второй ионной структуры H^+F^- будут соизмеримы. Первая же ионная структура $\text{H}-\text{F}^+$ соответствует менее вероятной кратковременной потере электрона фтором, и ее вклад будет незначительным.

2.3.2. Электронное строение двухатомных молекул. Принцип максимального перекрывания

Рассмотрим образование ковалентной химической связи в молекуле фтора F_2 с позиций метода ВС. Примем во внимание электронную формулу атома фтора $1s^2 2s^2 2p^5$ и наличие в атоме одного неспаренного $2p_x$ -электрона (рис. 2.4, а; здесь и далее квантовые ячейки невалентных $1s$ -электронов не изображаются). При сближении двух атомов и взаимном проникновении электронных $2p_x$ -облаков происходит *спаривание* электронов. Спаренные электроны принадлежат уже обоим атомам, это *поделенная электронная пара*. В результате обобществления электронной пары атомами достигается выигрыш энергии, а значит, и объединение атомов F в молекулу F_2 .

Единственная ковалентная σ -связь, т.е. связь, которая образуется *перекрыванием электронных облаков по линии, соединяющей атомные ядра*, может быть изображена по-разному: в виде черточки, соединяющей квантовые $2p$ -ячейки с неспаренными электронами (рис. 2.4, а), или же в виде схематического рисунка перекрывающихся $2p_x$ -облаков (рис. 2.4, б). Второй способ дает наглядное представление о *максимальном перекрывании*. Перекрывание $2p_x$ -облаков происходит непременно в результате их «лобового» сближения, «лобового» взаимного проникновения, при котором линия связи F—F в межъядерном пространстве проходит через центр сгустка электронной плотности. Электронное облако, образовавшее σ -связь, обладает цилиндрической симметрией. Такой вариант объединения атомов в молекулу оказывается энергетически наиболее благоприятным; естественно, он и реализуется. Иное перекрывание $2p_x$ -облаков (когда их оси не образуют угол 180°) отвечает деформированной молекуле.

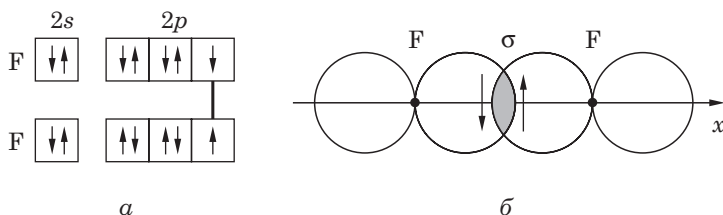


Рис. 2.4. Образование ковалентной связи в молекуле F_2

В представленной схеме образования связи условно считается, что шесть спаренных валентных электронов каждого атома фтора ($2s$, $2p_y$ и $2p_z$) своего состояния не изменяют и в образовании химической связи не участвуют. Это *неподеленные электронные пары молекулы*, таких пар у каждого атома F остается три.

Нетрудно представить образование ковалентных связей и в молекуле кислорода O_2 . Электронная формула атома кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$, в нем два неспаренных электрона: $2p_x$ и $2p_z$ (рис. 2.5, а). При сближении атомов возможно как «лобовое», так и «боковое» перекрывание атомных орбиталей. В «лобовом» перекрывании участвуют $2p_x$ -орбитали: их электроны, спариваясь, образуют

σ -связь (рис. 2.5, б). Для $2p_z$ -орбиталей возможно только «боковое» перекрытие. В результате спаривания $2p_z$ -электронов дополнительно образуется π -связь (рис. 2.5, в). Что касается $2s$ - и $2p_y$ -орбиталей, заполненных спаренными электронами, то, как и в случае F_2 , они в образовании связи не участвуют и тоже принадлежат к неподеленным электронным парам молекулы.

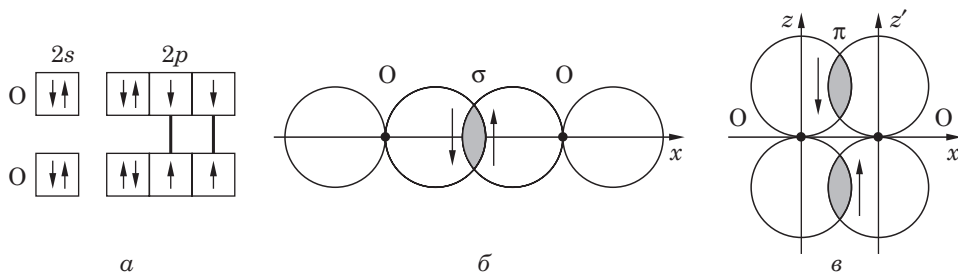


Рис. 2.5. Образование ковалентных связей в молекуле O_2

Когда между атомами возникает более одной связи, говорят о кратных связях. Следовательно, в молекуле O_2 — две поделенные электронные пары, которые образуют двойную химическую связь: *одна из них — это σ -связь, а другая — π -связь*.

Ниже будет показано, что такая модель дает неправильную картину электронной структуры молекулы. В частности, она неверно предсказывает магнитные свойства O_2 . В этом проявляется ограниченность метода ВС.

В атоме азота ($1s^2 2s^2 2p^3$) три неспаренных электрона (рис. 2.6, а). При образовании молекулы N_2 в «лобовом» перекрытии участвуют только $2p_x$ -орбитали, а в «боковом» — $2p_y$ и $2p_z$. Чтобы не загромождать иллюстрацию, схемы образования π -связей представлены порознь. Попарное объединение

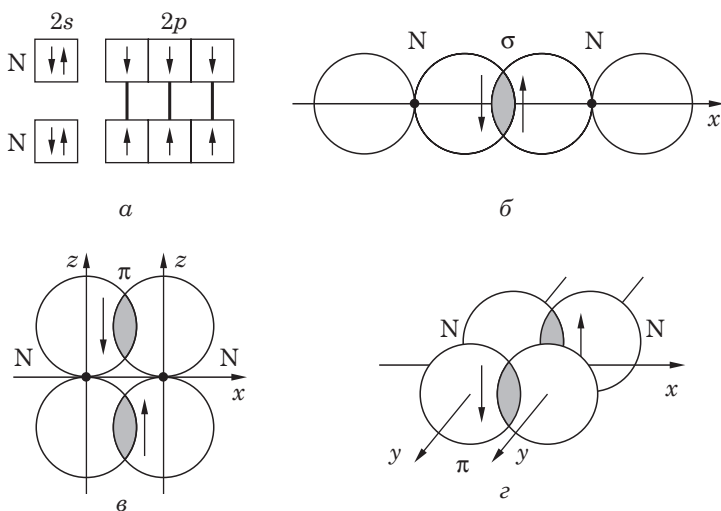


Рис. 2.6. Образование ковалентных связей в молекуле N_2

двумя атомами $2p_x$ -электронов ведет к образованию одной ковалентной σ -связи (рис. 2.6, б), а объединение $2p_z$ - и $2p_y$ -электронов — к образованию двух ковалентных π -связей (рис. 2.6, в, г). Таким образом, в результате спаривания шести электронов того и другого атома образуются три связи*; кроме того, остаются две неподделенные $2s$ -электронные пары ($:N \equiv N:$).

В рассмотренных выше примерах атомы при связывании в молекулу отдавали свои электроны «на равных началах». В таком случае говорят, что выполняется *обменный механизм* образования ковалентной связи. Однако это не единственно возможный механизм.

Обратимся к молекуле BF. У атома бора ($1s^2 2s^2 2p^1$) — три валентных электрона, а у атома фтора ($1s^2 2s^2 2p^5$) — семь (рис. 2.7, а). Молекула BF *изоэлектронна* молекуле N_2 (имеет такое же число электронов). Поэтому они обладают сходным электронным строением: их атомы соединены тройной связью. Наличие тройной связи хорошо согласуется с очень высокой энергией образования молекулы из атомов.

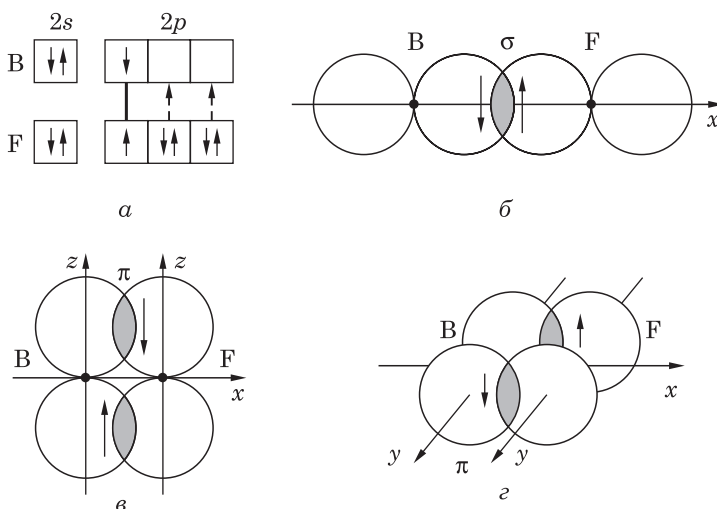


Рис. 2.7. Образование ковалентных связей в молекуле BF

В молекуле BF, как и в N_2 , единственная σ -связь образована по обменному механизму, т. е. обобществлением неспаренных $2p_x$ -электронов (рис. 2.7, б). Но две π -связи образуются иначе, по *донорно-акцепторному механизму*. Атом фтора на образование π -связей предоставляет $2p_y$ - и $2p_z$ -электронные пары (он — донор), а атом бора — свободные атомные $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали (он — акцептор). Четыре спаренных π -электрона становятся общими, но до образования молекулы они принадлежали фтору.

Обычно, подчеркивая донорно-акцепторный характер связи, ее обозначают стрелкой, направленной от донора к акцептору: $B \overset{\leftarrow}{\underset{\leftarrow}{\equiv}} F$.

* Эта простая модель впоследствии будет уточнена с использованием представлений о гибридных орбиталях (см. п. 2.3.3).

Донорно-акцепторный механизм образования π -связей иногда проявляется и в двухатомных гомоядерных молекулах. Но здесь нужно учитывать, что среди двух одинаковых атомов один никак не может быть донором, а другой акцептором. π -Связывание происходит так, что оба атома одновременно и на равных правах выступают и донорами, и акцепторами. В результате появляется *дативная связь*.

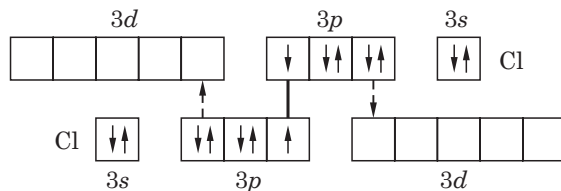


Рис. 2.8. Модель молекулы Cl_2 . Пунктирными стрелками показано образование дативных связей

В молекуле Cl_2 , расположенной вдоль оси x , основная σ -связь образуется при спаривании $3p_x$ -электронов одного и другого атома. Дополнительное π -связывание возможно при участии свободных $3d$ -орбиталей атомов хлора ($\dots 3s^2 3p^5 3d^0$). Электронная плотность с $3p_y$ - и $3p_z$ -орбиталей частично переходит на $3d$ -орбитали атома-партнера (рис. 2.8). На схеме сплошная линия без стрелки обозначает σ -связь, а пунктирные линии со стрелкой — дативные связи. Благодаря последним молекула Cl_2 оказывается заметно прочнее молекулы F_2 .

2.3.3. Направленность ковалентной связи. Концепция гибридизации в методе ВС

Метод ВС дает наглядное представление о *направленности ковалентной связи* и на этой основе хорошо интерпретирует геометрию многоатомных молекул. Учение о направленности основано на том, что сами атомные орбитали и образованные ими электронные облака имеют ярко выраженную направленность (за исключением сферически симметричных s -облаков). Если учесть, что ковалентная связь образуется в результате перекрывания атомных орбиталей (атомных облаков), то отсюда следует и представление о ее направленности. Направленность вызвана стремлением атомов к наиболее эффективному перекрыванию атомных орбиталей, вследствие чего в межъядерном пространстве достигается наибольшая плотность электронных облаков, наибольший выигрыш энергии и наиболее прочное связывание атомов в молекулу.

Направленность ковалентной связи становится очевидной при рассмотрении пространственного строения трехатомных и многоатомных молекул. Здесь нужно обратить внимание, что правильная интерпретация химических связей по методу ВС требует предварительного знания энергии связей и углов между связями (валентными углами) молекулы. Эти молекулярные параметры определяют экспериментально.

Опытным путем установлено, что молекула хлорида бериллия BeCl_2 линейна и имеет две одинаковые по энергии σ -связи: $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$. Сконструируем модель образования связей на основе атомных орбиталей бериллия и хлора.

Для перевода атома бериллия в валентное состояние необходимо распарить его $2s$ -электронную пару и перевести один валентный электрон на $2p$ -орбиталь: $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^1$ (рис. 2.9, а). Такая операция называется *промотированием* (*promote* (*лат.*) — продвигаю). Она энергетически невыгодна, т. к. переводит атом в возбужденное состояние и требует затраты энергии ~ 250 кДж/моль. Но затрата потом компенсируется образованием прочных химических связей, что в конечном счете сопровождается выигрышем энергии. В возбужденном состоянии атом бериллия Be^* способен образовать две химические σ -связи (рис. 2.9, б): одна связь может быть образована перекрыванием его $2s$ -орбитали с $3p$ -орбиталью одного атома хлора (связь σ_{s-p}), а другая — перекрыванием $2p$ -орбитали с $3p$ -орбиталью другого атома Cl (связь σ_{p-p}). Однако связи, образованные разными парами атомных орбиталей, не могут быть энергетически и геометрически равноценными.

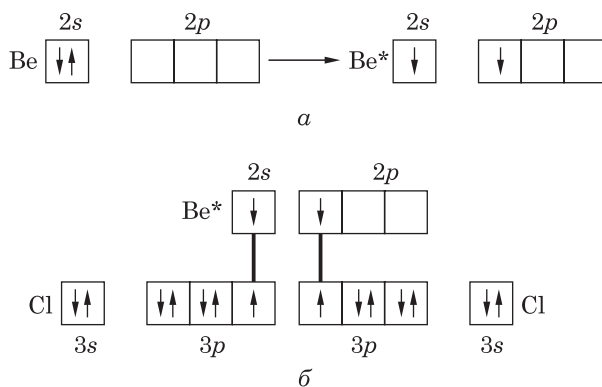


Рис. 2.9. Простейшая модель образования связей в молекуле BeCl_2

Метод ВС для согласования структуры молекулы с экспериментальными данными вводит понятие (как основной принцип) *гибридизации (наложения, смешивания) атомных орбиталей*. Квантово-механические расчеты показывают, что две гибридные орбитали ψ_1 и ψ_2 атома Be представляются следующими комбинациями его «чистых» атомных $2s$ - и $2p_x$ -орбиталей:

$$\psi_1 = C_1(2s + 2p_x), \quad (2.7)$$

$$\psi_2 = C_2(2s - 2p_x). \quad (2.8)$$

Формулы (2.7) и (2.8) математически обосновывают sp -гибридизацию, где смешивается одна s -орбиталь с одной p -орбиталью. На рис. 2.10 показано построение sp -гибридных атомных орбиталей согласно комбинациям (2.7) и (2.8). Знаки $-$ и $+$ указывают знак волновых функций в той или другой части пространства. Расположение осей гибридных орбиталей под углом 180° друг к другу диктуется силами отталкивания увеличенных лепестков: они стремятся максимально удалиться друг от друга (рис. 2.11, а). Перекрывание гибридных атомных орбиталей бериллия с «чистыми» (негибридными) $3p$ -орбиталями хлора показано на рис. 2.11, б.

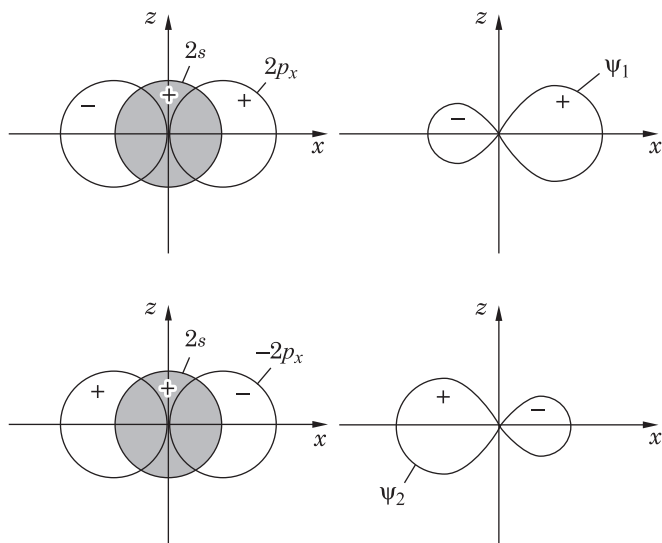


Рис. 2.10. Образование sp -гибридных орбиталей ψ_1 и ψ_2 атома Be

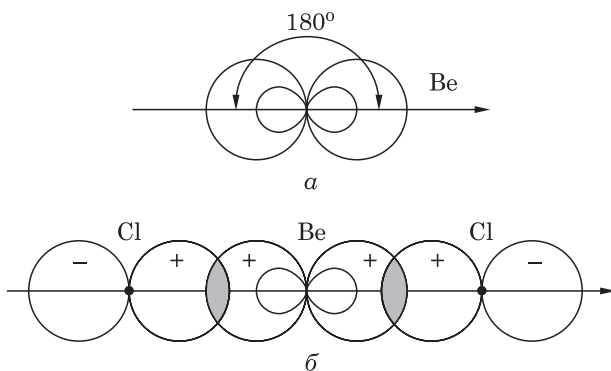


Рис. 2.11. Образование ковалентных связей в молекуле BeCl_2 с участием sp -гибридных орбиталей атома Be

Будучи эквивалентными, гибридные орбитали образуют равноценные химические связи. Приведенная модель хорошо соответствует эксперименту: атомы расположены в одну линию, а обе связи энергетически равноценны.

Гибридизация возможна не для любых атомных орбиталей. Основные необходимые условия ее осуществления таковы.

1) Требуется небольшое энергетическое различие гибридизируемых атомных орбиталей. При большой разнице в орбитальных энергиях возможность гибридизации орбиталей очень мала.

2) Требуется значительное перекрывание гибридных орбиталей и орбиталей атома-партнера, с которым данный атом образует химическую связь.

Возвращаясь к модели тройной связи в молекуле N_2 , целесообразно и здесь прибегнуть к sp -гибридизации атомных орбиталей невозбужденного

атома. В этой молекуле экспериментально найденная энергия связи равна 945 кДж/моль. Такая величина не может быть достигнута перекрыванием «чистых» $2p$ -электронных облаков. Будет правильным полагать, что в каждом атоме азота возникает по паре sp -гибридных облаков, причем в образовании σ -связи участвует одно гибридное облако каждого атома (рис. 2.12). Гибридная σ -связь обладает повышенной прочностью и по энергии она намного ближе к экспериментальной величине. Две π -связи по-прежнему образуются «чистыми», наполовину заполненными $2p_z$ - и $2p_y$ -орбиталями. Спаренные электроны sp -гибридных орбиталей каждого атома, не использованные при образовании σ -связи, представляют собой неподеленные пары ($\text{N} \equiv \text{N} :$).

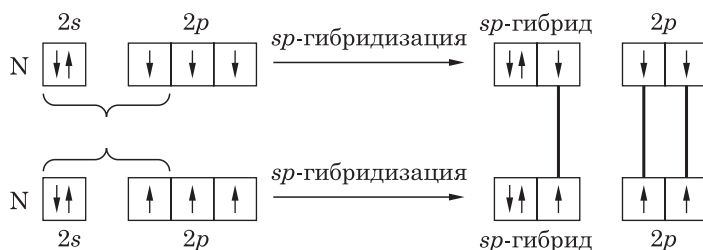


Рис. 2.12. Образование ковалентных связей в молекуле N_2 с участием sp -гибридных орбиталей атомов N

Обращение к sp -гибридным атомным орбиталям невозбужденного атома углерода целесообразно и при объяснении тройной химической связи в молекуле монооксида углерода CO (рис. 2.13, а). Эта молекула изоэлектронна

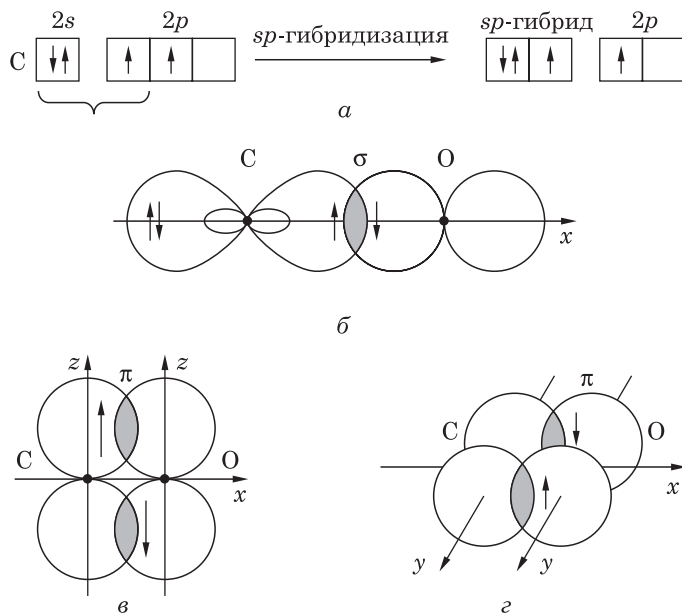


Рис. 2.13. Электронное строение молекулы CO

молекуле N_2 , но имеет несколько иное строение. Одна, наполовину заполненная, sp -гибридная орбиталь атома углерода образует σ -связь с $2p_x$ -орбиталью атома кислорода. Другая, заполненная, sp -гибридная орбиталь вытянута в противоположном направлении; она представляет собой неподеленную электронную пару атома углерода (рис. 2.13, б). π -Связь образуется обменным путем при перекрывании наполовину заполненных $2p_z$ -орбиталей того и другого атома (рис. 2.13, в). Пустая углеродная $2p_y$ -орбиталь участвует в образовании еще одной — донорно-акцепторной — π -связи с атомом кислорода (рис. 2.13, г). Акцепторные функции углерода создают на его атоме небольшой отрицательный заряд, вследствие чего полярность молекулы не согласуется с различием электроотрицательностей ее атомов. Обратим внимание, что в этой молекуле оба атома трехвалентны (см. п. 2.3.5). Молекула CO несколько прочнее молекулы N_2 , ее энергия связи равна 1070 кДж/моль.

Гибридное состояние возбужденного углеродного атома позволяет интерпретировать химические связи в линейной молекуле диоксида углерода $O=C=O$. В атоме углерода $2s$ -электрон промотируется в $2p$ -состояние с последующей sp -гибридизацией (рис. 2.14, а). Атомы кислорода остаются в основном состоянии, их орбитали гибридизации не подвергаются. Вправо и влево от атома углерода образуется по две связи: гибридные σ -связи (рис. 2.14, б) и простые π -связи (рис. 2.14, в, г). Связи в молекуле попарно равноценны.

При комбинации одной s - и двух p -орбиталей образуется три эквивалентные sp^2 -гибридные орбитали. Их расположение задается минимальной энергией взаимного отталкивания электронных облаков, что отвечает треугольной ориентации с углом между осями в 120° . Соответствующая моле-

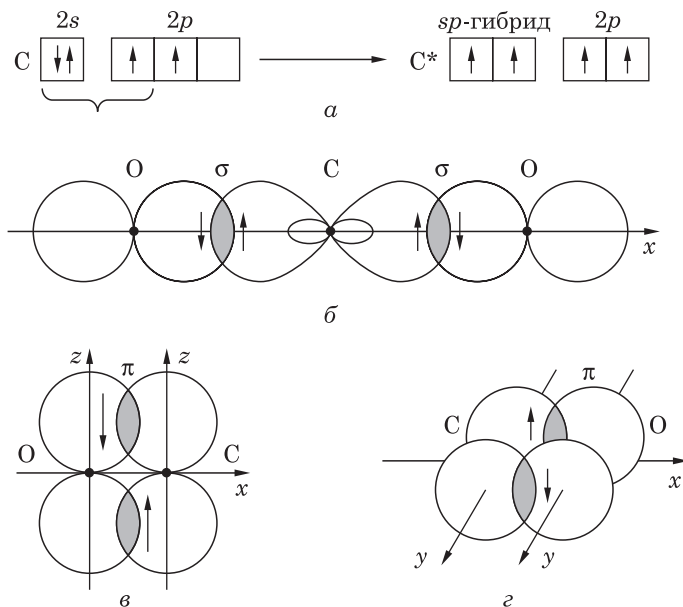


Рис. 2.14. Электронное строение молекулы CO_2

кулярная структура характерна, например, для молекулы трифторида бора BF_3 : молекула плоская, три связи B—F эквивалентны, углы между связями по 120° (рис. 2.15).

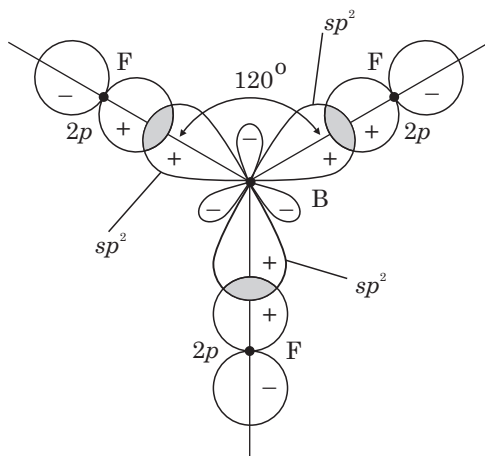


Рис. 2.15. Образование гибридных связей в молекуле BF_3

Комбинация s -, p_x -, p_y - и p_z -атомных орбиталей дает четыре эквивалентные sp^3 -гибридные орбитали. Их взаимное отталкивание приводит к объемной тетраэдрической фигуре с углом между осями $109^\circ 28'$. Этой структурой, как известно, наделена молекула метана CH_4 с четырьмя одинаковыми связями C—H (рис. 2.16).

Для элементов второго периода ($n = 2$) возможны только перечисленные типы гибридизации: sp , sp^2 и sp^3 . У элементов третьего периода ($n = 3$) в гибридизации могут участвовать и $3d$ -орбитали. Так, смешивание s -, p_x -, p_y -, p_z - и d_{z^2} -орбиталей дает пять гибридных функций, направленных к вершинам треугольной бипирамиды. Такую структуру имеет молекула PF_5 с пятью эквивалентными sp^3d -гибридными σ -связями (рис. 2.17, а). Смешивание s -, p_x -, p_y -, p_z -, d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей

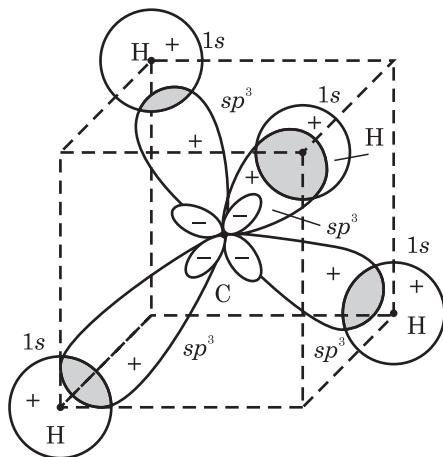


Рис. 2.16. Образование гибридных связей в молекуле CH_4

приводит к образованию октаэдрической молекулы, пример которой — молекула SF_6 (рис. 2.17, б). У нее шесть эквивалентных sp^3d^2 -гибридных σ -связей

Возможность гибридизации заметно уменьшается при переходе в подгруппах Периодической системы сверху вниз, т. к. при этом возрастает различие в энергиях s - и p -орбиталей. В молекуле H_2O кислородные $2s$ - и $2p$ -орбитали

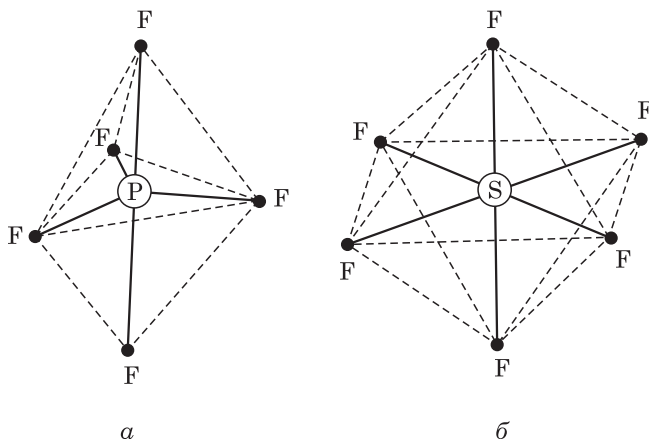


Рис. 2.17. Пространственная структура молекул PF_5 (а) и SF_6 (б)

подвергаются sp^3 -гибридации, и валентный угол H—O—H около 105° . Он достаточно близок к $109^\circ 28'$. Однако в молекуле H_2S орбитали $3s$ и $3p$ атома S гибридизации почти не подвергаются, о чем свидетельствует угол H—S—H , равный 92° (рис. 2.18). Здесь ковалентные связи образуются практически «чистыми» $3p$ -орбиталями.

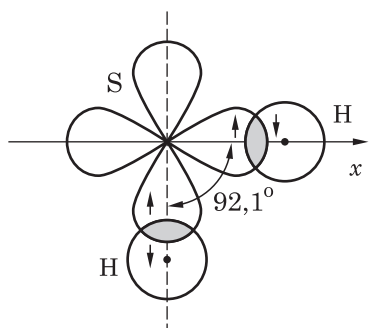


Рис. 2.18. Электронное строение молекулы H_2S

В заключение отметим, что понятие гибридизации атомных орбиталей для метода ВС является *ключевым*. Без него метод обходиться не может. В то же время нельзя считать гибридизацию реальным физическим явлением. На самом деле гибридизация — лишь формальный квантово-химический прием, позволяющий в пределах метода ВС добиваться достаточно корректной интерпретации электронного строения многих молекул.

2.3.4. Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей Гиллеспи

Теоретическое предсказание геометрической формы молекулы основано на решении уравнения Шрёдингера для нескольких (часто очень многих) пространственных конфигураций атомов, образующих молекулу. Истинной форме молекулы соответствует глубокий энергетический минимум, поиск которого может быть весьма трудоемким. Поэтому для предсказания геометрической формы молекул разработаны и простые методы, не требующие решения уравнений квантовой химии.

Теория Гиллеспи, или *теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей* — это качественная теория, предсказания которой во многих случаях (хотя и не всегда) достаточно надежны. Согласно этой теории геометрическая

форма многоатомной молекулы задается *отталкиванием* локализованных электронных пар, окружающих центральный атом молекулы. Рассмотрим несколько основных ее положений.

1. Для достижения устойчивости молекулы электронные локализованные пары, образующие химические связи, а также электронные неподеленные пары выбирают такое пространственное направление, при котором их отталкивание минимально. Соответственно формируется и пространственное расположение атомов.

Если в молекуле AB_2 имеется две одинаковые связи $A-B$ и центральный атом A не имеет неподеленных электронных пар, то электронные пары, образующие связи $A-B$, будут расположены на одной линии: $B:A:B$. При таком расположении атомов силы отталкивания электронных пар минимальны, и угол между связями равен 180° .

Если в молекуле AB_3 периферийные атомы B образуют три одинаковые связи с центральным атомом A , причем последний не имеет неподеленных электронных пар, образуется плоскотреугольная молекула с валентным углом 120° . Молекула AB_4 при аналогичных условиях будет представлять собой тетраэдр, а не квадрат. В объемной тетраэдрической фигуре электронные пары находятся на больших расстояниях, чем в плоскочувствительной. В молекуле AB_5 (пять связей и пять электронных пар) будет образовываться конфигурация тригональной бипирамиды, а в молекуле AB_6 (шесть связей и шесть электронных пар) — конфигурация октаэдра.

Все перечисленные условия выполняются в молекулах BeH_2 , BF_3 , CH_4 и SF_6 . Центральные атомы Be , B , C и S не имеют неподеленных электронных пар, поэтому здесь реализуются простейшие варианты: BeH_2 — линейная молекула, BF_3 — треугольная, CH_4 — тетраэдрическая и SF_6 — октаэдрическая.

2. Силы межэлектронного отталкивания уменьшаются в ряду: [неподеленная электронная пара — неподеленная электронная пара] > [неподеленная электронная пара — связывающая электронная пара] > [связывающая электронная пара — связывающая электронная пара].

Проще говоря, неподеленные электронные пары центрального атома обладают большей силой отталкивания, чем электронные пары, образующие связь. Действительно, неподеленная электронная пара находится в поле одного атома, т. е. удерживается одним атомом (одним ядром). Поэтому она более «размыта», чем связывающая, которая удерживается сразу двумя атомами (двумя ядрами).

Центральные атомы молекул H_2O и NH_3 имеют неподеленные электронные пары. Поэтому данные молекулы Положению 1 не удовлетворяют: первая не является линейной, а вторая — плоскотреугольной.

sp^3 -Гибридное состояние центральных атомов O и N должно образовывать валентные углы $H-O-H$ и $H-N-H$ в $109^\circ 28'$. Но в молекуле H_2O возникают силы отталкивания между двумя неподеленными электронными парами, а также между неподеленными и связывающими парами. Как утверждает Положение 2, меньшее отталкивание присуще связывающим электронным парам. В результате связывающие пары сближаются, уменьшая валентный угол до $104,5^\circ$ (рис. 2.19, а). В молекуле NH_3 — одна неподеленная электронная пара и три связывающие. Преобладающие силы отталкивания между неподеленной элект-

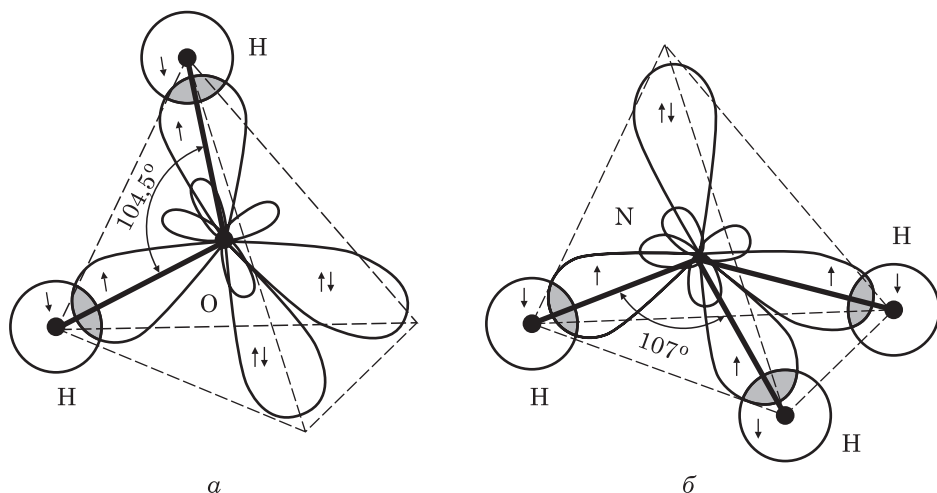


Рис. 2.19. Искаженные тетраэдры молекул H_2O (а) и NH_3 (б)

ронной парой и связывающими парами вызывают уменьшение углов H-N-H до 107° (рис. 2.19, б). Как и в молекуле H_2O , возникает искаженный тетраэдр.

Отметим еще одно положение теории Гиллеспи, которое используется при рассмотрении геометрической структуры молекул с кратными связями.

3. Кратные связи характеризуются большей электронной плотностью по сравнению с одинарными. Поэтому межэлектронное отталкивание с участием кратных связей сильнее, чем отталкивание с участием одинарных связей.

В молекуле тионилхлорида SOCl_2 центральный атом S находится в sp^3 -гибридном состоянии и образует четыре связи: две одинарные с атомами Cl и одну двойную с атомом O (рис. 2.20). Силы отталкивания между двойной связью и одинарными связями, а также между двойной связью и неподеленной электронной парой искажают молекулярный тетраэдр, вызывая взаимное сближение атомов хлора (валентный угол Cl-S-Cl равен $96,5^\circ$ вместо $109^\circ 28'$) и их отдаление от атома кислорода (угол O-S-Cl равен $107,4^\circ$). Явление выглядит так, будто бы неподеленная электронная пара атома серы стремится отдалиться от всех химических связей молекулы и «заостряет» атомную пирамиду (сравните с молекулой NH_3 на рис. 2.19, б).

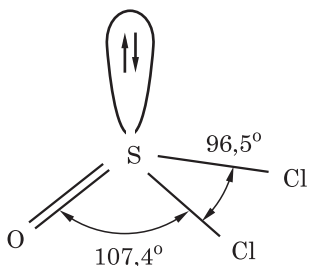


Рис. 2.20. Электронное строение молекулы SOCl_2

Теория отталкивания электронных пар отличается простотой, но не лишена недостатков. Встречаются молекулы и ионы, в которых s -электронная пара не принимает участия в формировании геометрии молекул. Обычно это бывает в случае молекул тяжелых элементов, и эта особенность получила название *эффекта инертной s -электронной пары*.

2.3.5. Насыщаемость ковалентной связи. Валентность атомов

Еще одно из очень важных свойств ковалентной связи — ее *насыщаемость*.

Насыщаемость химической связи заключается в ограничении количества связей, которые может образовать данный атом со своими ближайшими соседями.

Количественная ограниченность ковалентных связей обусловлена конечным числом локализованных электронных пар, которые может образовать атом данного химического элемента. Это число определяется числом орбиталей атома, способных участвовать в образовании связей *как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизмам*.

Атомы элементов второго периода ($n = 2$) могут образовать *максимум четыре* ковалентные связи. У атомов в наличии только четыре валентные орбитали: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Например, атом бора в комплексном ионе $[\text{BF}_4]^-$ использует свои три валентных электрона (обменный механизм) и свободную $2p$ -орбиталь, участвующую в роли акцептора электронов (донорно-акцепторный механизм).

Атомы элементов третьего периода ($n = 3$) имеют гораздо больше валентных возможностей: в принципе — *до девяти*, в соответствии с девятью валентными орбиталями. На самом деле число связей обычно меньше, т. к. существуют различные ограничивающие факторы. Один из них — пространственный, когда вокруг данного атома не может разместиться большое количество соседей. По этой причине существует молекула SF_6 (атомы фтора небольшого размера), но не существует молекулы SCl_6 — ограничение вносит размерный фактор. Итак, число ковалентных связей данного атома *ограничено его валентными возможностями*.

Валентность — способность атома соединяться со строго определенным числом других атомов или атомных групп с образованием ковалентных химических связей.

Еще раз заметим, что валентность как количественная характеристика атома считается равной числу *всех ковалентных связей*, которыми данный атом соединен с другими атомами.

Развитие представлений о природе ковалентных связей показало, что валентные возможности атома могут быть намного выше, чем число его неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии. К примеру, в молекуле NH_3 азот трехвалентен, а в ионах NH_4^+ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ его валентность равна четырем из-за образования донорно-акцепторной связи с ионом H^+ и Cu^{2+} . В свободной молекуле HF оба атома одновалентны, но в жидком фтороводороде их валентность повышается до двух вследствие возникновения межмолекулярных водородных связей. Атом кислорода в молекуле H_2O двухвалентен, а атом водорода одновалентен, однако в кристалле льда их валентности увеличиваются вдвое по той же причине.

Межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы (см. п. 2.9.1), из-за их малости и ненасыщаемости, к валентным возможностям атомов отношения не

имеют. Неприменимо понятие валентности к атомам, образующим металлическую (п. 2.6) и ионную (п. 2.5) связь. Оба эти вида связей также лишены свойства насыщаемости, и в них не возникает обобществленных локализованных электронных пар.

Таким образом, именно насыщаемость ковалентной связи определяет стехиометрию молекулярных химических соединений, от которой зависит формульный состав вещества.

Ковалентность часто неправильно отождествляют с понятием степени окисления (окислительного числа).

Степень окисления атома в химическом веществе — это формальный электрический заряд, приписываемый данному атому в предположении, что валентные электроны полностью переходят от менее электроотрицательных атомов к более электроотрицательным.

Максимальная положительная степень окисления атома химического элемента (т. е. максимальное число электронов, предположительно отданных атомом) считается равной номеру группы Периодической системы, в которой находится данный элемент. Например, максимальная степень окисления атомов азота +5, т. к. они могут передать соседним атомам молекулы до пяти валентных электронов.

В настоящее время точно установлено, что в свободном состоянии (не в растворе) полного перехода электронов не происходит, и реальные заряды на атомах всегда имеют дробные значения. Например, в молекуле NaCl атомам приписывают степени окисления +1 и –1: соответственно $\text{Na}^{+1}\text{Cl}^{-1}$. На самом деле измеренные на атомах заряды составляют +0,86 и –0,86 и указывают на неполное перемещение электронной плотности от атома натрия к атому хлора. Понятие валентности как числа связей данного атома со своим окружением гораздо глубже и правильно отражает природу ковалентной химической связи.

Значения валентности и степени окисления (по модулю) часто совпадают: BF_3 , CH_4 , SF_6 и др. Однако в молекуле HNO_3 степень окисления азота +5, а ковалентность (число ковалентных связей) равна четырем. У атома азота есть только четыре валентные орбитали, с помощью которых он может образовать не более четырех ковалентных связей. Поэтому в рамках метода ВС строение этой молекулы часто изображают так, как показано на рис. 2.21: число ковалентных связей атома N равно четырем (три — целых и две «половинки»), последние трактуют как одну целую связь).

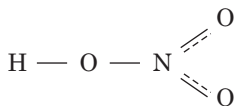


Рис. 2.21. Строение молекулы HNO_3 по методу ВС

Пример 2.2. На основе принципов метода ВС определите максимальную степень окисления и максимальную валентность атомов: а) титана; б) сурьмы.

Решение. Валентная электронная конфигурация атома титана $4s^23d^2$, т. е. атом имеет четыре валентных электрона. Этим предопределяется реализация высшей степени окисления +4. При переходе одного $4s$ -электрона в $3d$ -состояние атом приобретает четыре неспаренных электрона — он способен к образованию четырех

связей по обменному механизму. Однако наличие вакантных $3d$ -орбиталей позволяет повысить его валентные возможности как минимум до шести за счет донорно-акцепторного (координационного) насыщения. Например, для титана хорошо известны прочные октаэдрические комплексы $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ и др.

В этих комплексах степень окисления титана +4, а валентность равна шести.

Внешний энергетический уровень атома сурьмы представлен пятью электронами: $5s^25p^3$. Высшая степень окисления +5. Распаривание $5s$ -электронов и переход одного из них на вакантный $5d$ -подуровень предопределяет пентавалентность элемента: SbF_5 , SbCl_5 . В этом отношении сурьма (а также фосфор, мышьяк, висмут) отличается от азота, максимальная ковалентность которого только четыре. Координационное насыщение повышает максимальную валентность сурьмы до шести; например:

$[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ — атом Sb в степени окисления +5,
 $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^{3-}$ — атом Sb в степени окисления +3.

2.3.6. Поляризация ковалентной связи

Важным свойством ковалентной связи, обусловленным направленностью и различием электроотрицательностей входящих в молекулу атомов, является ее *поляризация*. Двухатомные гомоядерные молекулы, такие как H_2 , O_2 , имеют симметричное распределение электронной плотности («центр тяжести» электронного заряда лежит на равном расстоянии от каждого атома), и на атомах не появляется избыточных зарядов. Такие молекулы называются *неполярными*. В гетероядерных двухатомных молекулах (NO , HF) электронная плотность, как правило, смещена в сторону более электроотрицательного атома. На нем образуется избыточный отрицательный заряд, а на другом атоме появляется заряд противоположного знака. Эти молекулы называют *полярными*, и степень их полярности характеризуется *электрическим дипольным моментом* μ .

Дипольный момент двухатомной молекулы равен произведению абсолютной величины заряда ее атомов на расстояние между атомами. В системе СИ дипольный момент измеряется в единицах Кл · м (кулон · метр), однако часто используют внесистемную единицу — дебай (1 Д = $3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл · м).

Дипольный момент — векторная величина, направление дипольного момента обозначают стрелкой. По договоренности дипольный момент направляют от положительного заряда к отрицательному: $\oplus \rightarrow \ominus$.

На рис. 2.22, а, б показано асимметричное распределение электронной плотности в молекуле HBr . Электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому — бром. Стрелкой отмечено направление вектора дипольного момента (рис. 2.22, в). В целом молекула электронейтральна, поэтому заряды на атомах равны по модулю и противоположны по знаку.

Полярность многоатомных молекул определяется суммарным дипольным моментом отдельных связей. Например, в молекуле CO_2 оба дипольных момента связей $\text{O}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ равны по модулю, но противоположны по направлению (рис. 2.23, а). Они компенсируют друг друга, и в целом молекула CO_2

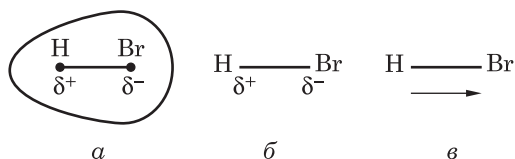


Рис. 2.22. Распределение электронной плотности (а), заряды атомов (б) и обозначение дипольного момента в молекуле HBr (в)

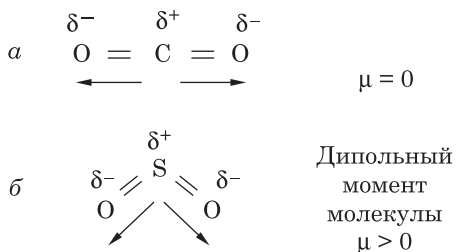


Рис. 2.23. Дипольные моменты молекул с полярными связями: а — молекула CO₂; б — молекула SO₂.

неполярна ($\mu = 0$). В угловой молекуле SO₂ (рис. 2.23, б) такая компенсация невозможна.

Дипольный момент отдельной связи гетероатомной молекулы может быть оценен по разности атомных электроотрицательностей. На рис. 2.24 приведено несколько молекул с указанием электроотрицательностей атомов. Только одна из них неполярна (BCl₃), т. к. дипольные моменты отдельных связей компенсируют друг друга. Суммарный дипольный момент в молекуле H₂O больше, чем в молекуле H₂S, поскольку разность электроотрицательностей атомов в связи O—H больше этой разности в S—H (3,4—2,2 > 2,6—2,2).

Дипольный момент молекулы зависит не только от дипольных моментов отдельных связей, но и от наличия и направления несвязывающих электронных пар. На рис. 2.25 молекулы NH₃ и NF₃ имеют сходное пространственное строение, но различные дипольные моменты. Определенную роль в суммарном дипольном

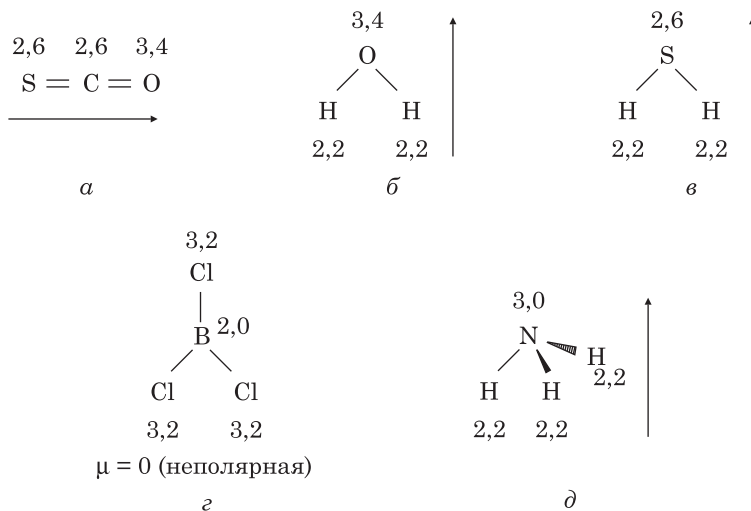
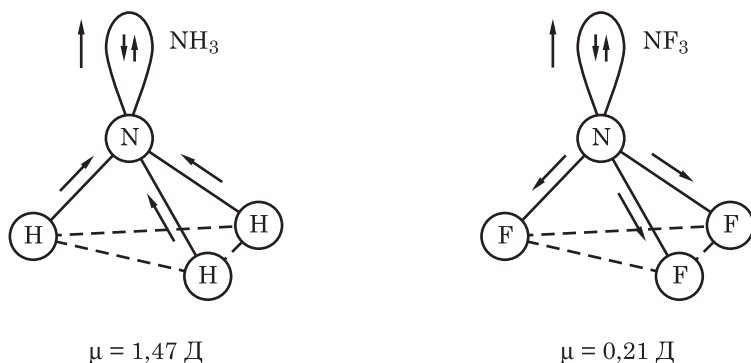


Рис. 2.24. Полярные и неполярные многоатомные молекулы. Числами указаны относительные электроотрицательности атомов

Рис. 2.25. Сложение дипольных моментов в молекулах NH_3 и NF_3

моменте играет неподеленная электронная пара, направленная в противоположную сторону от химических связей, к четвертой вершине искаженного тетраэдра. В молекуле NH_3 все дипольные моменты связей суммируются, давая значительный суммарный момент $\mu = 1,47 \text{ Д}$. В молекуле NF_3 дипольные моменты связей направлены в противоположную сторону дипольного момента, создаваемого неподеленной электронной парой. Поэтому дипольные моменты вычитаются, и суммарный дипольный момент молекулы NF_3 равен всего $0,21 \text{ Д}$.

Пример 2.3. Соединение состава $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ имеет три изомера: 1,1-дихлорэтен, транс-дихлорэтен, цис-дихлорэтен. Атомы всех трех молекул лежат в одной плоскости. Что можно сказать о полярности этих молекул?

Решение. Структурные формулы изомеров изображены на рис. 2.26. Вследствие разной электроотрицательности атомов C, H и Cl (их значения равны 2,6, 2,2 и 3,2 соответственно) все связи C–H и C–Cl будут полярными*. У 1,1-дихлорэтена вдобавок полярна и связь C=C. Из-за противоположной ориентации дипольных моментов в молекуле транс-дихлорэтена их векторная сумма равна нулю. Молекулы двух других изомеров полярны.

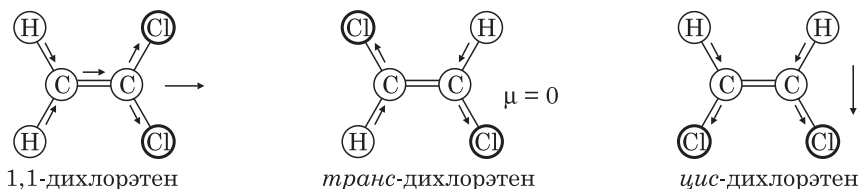


Рис. 2.26. Сложение дипольных моментов в молекулах изомеров дихлорэтена

* * *

Метод ВС чрезвычайно нагляден и хорошо объясняет электронное строение многих молекул. В то же время немалое число фактов с позиций данно-

* В молекулярных фрагментах типа $>\text{C}=\text{CH}-\ddot{\text{Cl}}$ смещение электронной плотности обусловлено не только разной электроотрицательностью атомов, но и наличием у атома Cl неподеленной электронной пары. Возникает эффект сопряжения, который в большинстве органических молекул вызывает сдвиг электронной плотности от хлора к углероду.

го метода не находит объяснения. Модель молекулы кислорода O_2 со всеми спаренными электронами (см. п. 2.3.2) обладает диамагнитными свойствами (кислород должен выталкиваться магнитным полем). На самом деле кислород парамагнитен (втягивается в магнитное поле), а это требует наличия в молекуле хотя бы одного неспаренного электрона.

Метод ВС не может объяснить, почему удаление валентного электрона из молекул O_2 и F_2 приводит не к ослаблению, а, наоборот, к усилению прочности связи. Непонятно, как образуется связь между атомами водорода в молекулярном ионе H_2^+ , где присутствует единственный электрон. Метод ВС бессилён при объяснении делокализованной связи, когда спаренные электроны молекулы не локализуются на двух взаимодействующих атомах, а «размазаны» по объёму молекулы. Типичный пример делокализации — молекула диборана B_2H_6 (рис. 2.27, а). Здесь существуют трехцентровые мостиковые связи В–Н–В, образно названные «банановыми» (рис. 2.27, б). Двухвалентность мостиковых атомов водорода под номерами 5 и 6 с позиций метода ВС также выглядит очень странно, да и у атома бора (с электронным «дефицитом») три валентных электрона почему-то образуют четыре ковалентные связи.

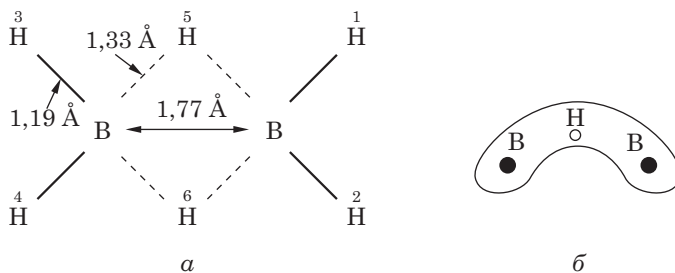


Рис. 2.27. Химические связи в молекуле диборана: а — строение молекулы B_2H_6 ; б — трехцентровая мостиковая связь $B \cdots H \cdots B$.

И, наконец, метод ВС совершенно неприменим к металлическим кристаллам, где характерна полная делокализация связи в результате обобществления валентных электронов. Поэтому на первый план выдвигается другая теория — метод молекулярных орбиталей, который полностью лишен указанных недостатков метода ВС.

2.4. Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей (МО) является более универсальным квантово-механическим методом рассмотрения химической связи. Для описания электронной структуры многоатомной системы этот метод вводит и использует понятие «молекулярная орбиталь». По своей сути оно аналогично понятию атомной орбитали. Различие только в том, что атомная орбиталь — одноцентровая, а молекулярная орбиталь — многоцентровая волновая функция.

2.4.1. Основные положения метода

Метод МО основан на следующих принципах.

Принцип 1. Молекула — это единая квантово-механическая система, состоящая из электронов и ядер. Любой электрон молекулы (валентный и невалентный) может быть обнаружен в окрестности любого ядра.

Данное утверждение принципиально отличает метод МО от метода ВС. В методе МО молекула рассматривается с предельно общих квантово-механических положений — как система, в которой условно неподвижные атомные ядра создают силовое поле для движущихся электронов. В многоцентровом силовом поле, вообще говоря, нет места локализованным электронным парам, т. к. нет энергетических барьеров, которые могли бы заставить эти пары принадлежать «своим» ядрам и избегать «чужие» ядра.

К примеру, опыт и квантово-механические расчеты показывают, что в молекуле метана CH_4 все 8 валентных электронов *делокализованы*. Они движутся в поле всех пяти атомных ядер, и локализованных электронных пар здесь, строго говоря, нет (см. п. 2.4.6). Два невалентных $1s$ -электрона углерода сохраняют преимущественно атомный характер, но с небольшой вероятностью оказываются и в окрестности водородных ядер. Как и в атомах, распределение электронов подчинено принципу наименьшей энергии и принципу Паули. Однако специальными приемами квантовой химии четыре делокализованные орбитали могут быть преобразованы в четыре локализованные орбитали, охватывающие лишь два ядра: С и Н. Заполненные спаренными электронами, такие орбитали с предельной ясностью указывают на четыре ковалентные связи С–Н молекулы CH_4 .

Обоснование локализованных электронных пар возможно далеко не для всех молекул. Такие молекулы иногда называют «неклассическими», и их электронное строение метод ВС объяснить не может. Вот несколько примеров: бензол C_6H_6 , бутадиен-1,3 $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$, пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, диборан B_2H_6 , дибензолхром $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$. Однако для метода МО они ничего экзотического не представляют. Поэтому метод МО справедливо считается более общим методом, чем метод ВС, и включает в себя последний как частный случай.

Принцип 2. Электронные состояния в молекуле описываются одноэлектронными волновыми функциями, зависящими от трех пространственных координат: $\psi = \psi(x, y, z)$. Эти функции называются молекулярными орбиталями.

Каждая молекулярная орбиталь характеризуется определенным набором квантовых чисел, которые задают физические параметры электронного состояния.

При конструировании молекулярных орбиталей обычно используют *приближение МО ЛКАО* — «молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей»*. В зависимости от характера решаемых квантово-хи-

* Линейной комбинацией функций $f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)$ называется функция $f(x) = c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x) + \dots + c_n f_n(x)$, где c_1, c_2, \dots, c_n — коэффициенты линейной комбинации.

мических задач линейная комбинация может быть построена на атомных орбиталях либо всех атомов, либо только определенной части атомов молекулы. Но в любом случае построенные молекулярные орбитали будут распространяться или на всю молекулу, или на весь ее избранный фрагмент. Следовательно, в многоатомных молекулах молекулярные орбитали являются *многоцентровыми*. Термин надо понимать так, что электронная плотность, создаваемая каждым электроном, распределяется или по всей молекуле, или по всему фрагменту молекулы (делокализуется).

При построении молекулярных орбиталей по методу ЛКАО используют и заполненные электронами, и не заполненные (*виртуальные*) атомные орбитали. Число сконструированных молекулярных орбиталей всегда равно числу взятых атомных орбиталей.

Линейные комбинации, из которых образуются молекулярные орбитали, могут быть построены только в том случае, если комбинируемые атомные орбитали *совместимы по симметрии*. Поясним это на простом примере двухатомной молекулы АВ, образованной атомами элементов второго периода (СО, NO, O₂, N₂ и т. п.). Расположим ядра атомов на оси *x* (рис. 2.28). Для построения линейных комбинаций необходимо взять минимум 10 атомных орбиталей (1*s*, 2*s*, 2*p_x*, 2*p_y* и 2*p_z*) от каждого атома. Первоначальная конструкция 10-ти молекулярных орбиталей в общем виде будет выглядеть так:

$$\psi = C_1(1s_A) + C_2(1s_B) + C_3(2s_A) + C_4(2s_B) + C_5(2p_{xA}) + C_6(2p_{xB}) + C_7(2p_{yA}) + C_8(2p_{yB}) + C_9(2p_{zA}) + C_{10}(2p_{zB}). \quad (2.9)$$

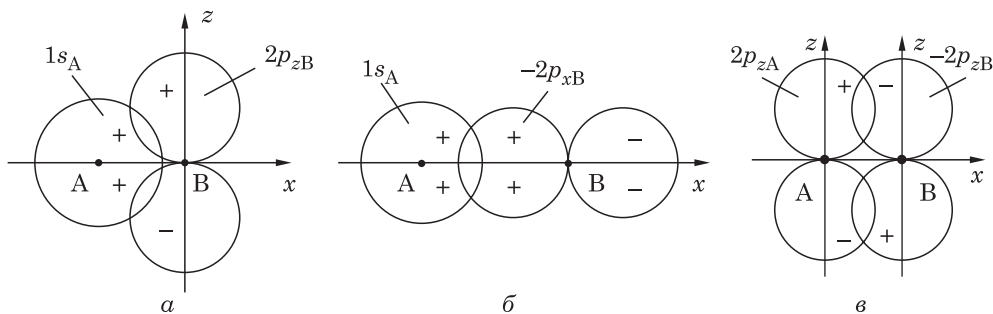


Рис. 2.28. Примеры комбинаций атомных орбиталей с различной (а) и с одинаковой (б, в) симметрией

Однако никакая молекулярная орбиталь не может быть построена одновременно из всех 10-ти атомных функций. В частности, в комбинацию (2.9) никогда не войдет фрагмент $[C_1(1s_A) + C_{10}(2p_{zB})]$. Он *запрещен по симметрии*, и в любой реальной молекулярной орбитали, по крайней мере, один из коэффициентов — C_1 или C_{10} — непременно будет равен нулю.

Напомним, что все атомные *s*-функции сферически симметричны. При отражении от оси молекулы *x* их значения не изменяются, поэтому любая *s*-функция по отношению к данному элементу симметрии *симметрична*. Но

доли p -функций, как известно, разного знака. При отражении p_z -функции от той же оси ее знак меняется на противоположный — эта функция *антисимметрична* (рис. 2.28, а). Следовательно, фрагмент линейной комбинации $[C_1(1s_A) + C_{10}(2p_{zB})]$ утрачивает свойство симметрии; он предсказывает разную электронную плотность по разные стороны от оси x , что абсурдно.

Но фрагмент линейной комбинации $[C_1(1s_A) + C_6(2p_{xB})]$ реален: он разрешен по симметрии, т. к. $1s$ - и $2p_x$ -орбитали симметричны относительно оси молекулы (рис. 2.28, б). Реальна, к примеру, и антисимметричная комбинация $[C_9(2p_{zA}) + C_{10}(2p_{zB})]$ (рис. 2.28, в), не допускающая включения в себя какие-либо иные слагаемые.

Можно убедиться, что в наборе (2.9) реальные линейные комбинации (а значит, и сами молекулярные орбитали) только следующего вида:

шесть

орбиталей: $\psi_\sigma = C_1(1s_A) + C_2(1s_B) + C_3(2s_A) + C_4(2s_B) + C_5(2p_{xA}) + C_6(2p_{xB})$;

две орбитали: $\psi_{\pi_y} = C_7(2p_{yA}) + C_8(2p_{yB})$;

две орбитали: $\psi_{\pi_z} = C_9(2p_{zA}) + C_{10}(2p_{zB})$. (2.10)

В конструкциях (2.10) коэффициенты C_i вычисляются вариационным методом*. Они могут оказаться одного или разного знака и очень сильно отличаться по своей величине. Однако вне зависимости от C_i молекулярные орбитали ψ_σ всегда симметричны, а ψ_{π_y} и ψ_{π_z} — всегда антисимметричны относительно оси молекулы x . Позднее орбитали ψ_σ будут названы σ -орбиталями, а ψ_{π_y} и ψ_{π_z} — π -орбиталями (см. п. 2.4.3).

По такому же принципу комбинируются и атомные орбитали более высоких квантовых уровней.

2.4.2. Орбитали молекулярного иона водорода

В самой простой системе H_2^+ из двух условно неподвижных протонов и одного движущегося электрона молекулярную волновую функцию можно представить как линейную комбинацию атомных $1s$ -орбиталей:

$$\psi = c'_1(1s_A) + c'_2(1s_B), \quad (2.11)$$

где c'_1 и c'_2 — коэффициенты линейной комбинации, характеризующие долю участия каждой атомной орбитали $1s_A$ и $1s_B$ в молекулярной орбитали ψ . Величины c'_1 и c'_2 находят вариационным методом, минимизируя энергию иона по этим двум параметрам. Возможны только две линейные комбинации:

$$\psi_1 = C_1(1s_A + 1s_B) \text{ и } \psi_2 = C_2(1s_A - 1s_B). \quad (2.12)$$

При использовании простейшей линейной комбинации (2.11) метод МО позволяет найти лишь два разрешенных состояния электрона, которые описываются волновыми функциями (молекулярными орбиталями) ψ_1 и ψ_2 .

* Вариационный метод основан на теореме, согласно которой, чем точнее определена волновая функция квантово-механической системы, тем ниже энергия, соответствующая этой функции. Минимизируя энергию системы, добиваются наиболее точной волновой функции. В методе МО ЛКАО вариационным методом находят оптимальные коэффициенты C_i .

У молекулярной орбитали ψ_1 коэффициенты c'_1 и c'_2 в формуле (2.11) равны, т. е. $c'_1 = c'_2 = C_1$, а у молекулярной орбитали ψ_2 они противоположны: $c'_1 = -c'_2 = C_2$. Обе молекулярные орбитали (2.12) содержат в себе равные вклады атомных орбиталей $1s_A$ и $1s_B$, что и следовало ожидать, исходя из соображений симметрии. Действительно, в гомоядерной молекуле электронная плотность не может концентрироваться у какого-то одного ядра.

Молекулярные орбитали (2.12) являются σ -орбиталями, они симметричны относительно оси молекулы (см. п. 2.4.1). Поочередная их подстановка в уравнение Шрёдингера позволяет вычислить энергию каждой орбитали. Оказывается, что энергия молекулярной σ -орбитали ψ_1 меньше энергии атомных орбиталей ψ_A и ψ_B . Поэтому данная молекулярная орбиталь называется *связывающей*. Наоборот, энергия молекулярной σ^* -орбитали ψ_2 выше энергии атомных орбиталей. Эта орбиталь *разрыхляющая*, или *антисвязывающая**. Таким образом, разделение молекулярных орбиталей на связывающие и разрыхляющие производится по энергетическому критерию.

На рис. 2.29 дано схематическое изображение связывающей и разрыхляющей орбиталей. Светлые части соответствуют положительному знаку волновой функции, затемненные — отрицательному. Ядра показаны черными точками.

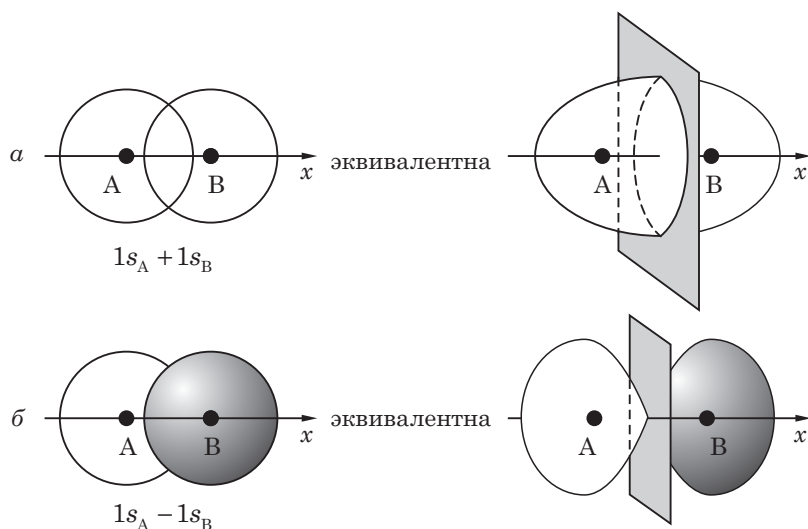


Рис. 2.29. Связывающая (а) и разрыхляющая (б) орбитали молекулярного иона H_2^+

В связывающей молекулярной орбитали ψ_1 (рис. 2.29, а) отрицательный электронный заряд преимущественно сконцентрирован в межъядерной области. Это приводит к электростатическому связыванию ядер. Наиболее важ-

* В зарубежной литературе связывающую молекулярную орбиталь обозначают ψ_b , где индекс b — от английского слова bonding — связывание. Разрыхляющая молекулярная орбиталь обозначается ψ_a , где индекс a — от слова antibonding (антисвязывание).

ная черта разрыхляющей орбитали ψ_2 (рис. 2.29, б) — наличие узловой плоскости, проходящей между ядрами, где значение самой функции равно нулю, а потому равна нулю и плотность вероятности обнаружения электрона. При заполнении этой орбитали электроном силы межъядерного отталкивания оказываются преобладающими, и частица H_2^+ самопроизвольно распадается на атом Н и ион H^+ .

На рис. 2.30 показана энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей иона H_2^+ из атомных орбиталей. Здесь и далее все орбитальные энергии будут изображаться в виде горизонтальных отрезков (это энергетические уровни), причем уровни молекулярных орбиталей будут располагаться в центре рисунка, а уровни атомных орбиталей — по краям.

В соответствии с принципом наименьшей энергии единственный электрон иона H_2^+ перейдет на связывающую молекулярную орбиталь. Это даст выигрыш в энергии (не очень большой). Можно утверждать, что молекулярный ион H_2^+ как самостоятельная частица способен к существованию. В этом и заключается одно из преимуществ метода МО, который может объяснить химическую связь между двумя атомами при наличии единственного валентного электрона.

Молекулярные орбитали (2.12) симметричны относительно оси молекулы x (см. рис. 2.29) — по этому признаку их относят к орбиталям σ -типа. Отметим еще один их элемент симметрии. Из рис. 2.29, а следует, что молекулярная орбиталь σ симметрична относительно плоскости, помещенной между ядрами на равном расстоянии от каждого и перпендикулярно оси x . Симметрия σ -орбитали состоит в том, что при отражении от плоскости ее величина не изменяется. Молекулярная орбиталь σ^* антисимметрична, поскольку при отражении относительно той же плоскости она изменяет знак на противоположный (см. рис. 2.29, б).

Мы приходим к выводу, справедливому для всех двухатомных гомоядерных молекул:

Симметричные относительно плоскости молекулярные орбитали являются одновременно связывающими, а антисимметричные — разрыхляющими.

Напомним, что плотность вероятности (плотность электронных облаков) определяется квадратом волновой функции. При возведении функции в квадрат ее знак будет всюду неотрицательным, поэтому обе молекулярные орбитали $\psi_1 = \sigma = C_1(1s_A + 1s_B)$ и $\psi_2 = \sigma^* = C_2(1s_A - 1s_B)$ предсказывают симметричную форму электронных облаков.

Пример 2.4. Изобразите характер распределения электронной плотности вдоль оси x в молекулярном ионе H_2^+ .

Решение. Обратимся к явному виду волновой $1s$ -функции атома водорода:

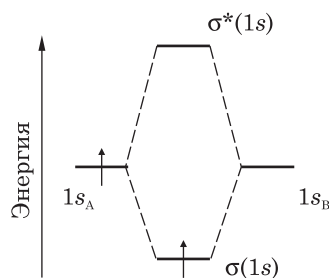


Рис. 2.30. Энергетическая диаграмма образования $\sigma(1s)$ - и $\sigma^*(1s)$ -молекулярных орбиталей молекулярного иона H_2^+

$$1s = \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}.$$

В ионе H_2^+ различие функций $1s_A$ и $1s_B$ состоит в том, что они имеют разные центры: первая — координаты ядра А, вторая — ядра В. Характер изменения функций $1s_A$ и $1s_B$ вдоль оси x изображен пунктиром на рис. 2.31, а: по мере удаления от соответствующего ядра происходит их экспоненциальный спад. Изменение молекулярной орбитали $\psi_1 = 1s_A + 1s_B$ нарисовано сплошной линией. Ее квадрат $\psi_1^2 = (1s_A + 1s_B)^2$ дает закон распределения электронной плотности вдоль оси x для основного состояния частицы (рис. 2.31, б). Существенно, что в межъядерном пространстве электронная плотность весьма велика.

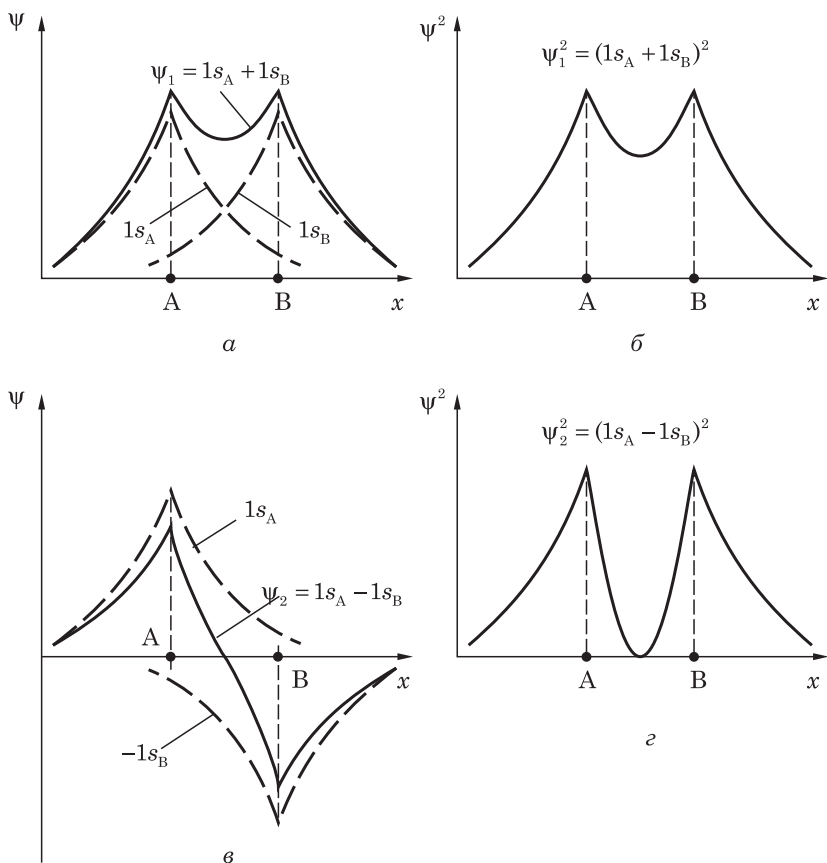


Рис. 2.31. Иллюстрация к примеру 2.4

Возбужденное состояние иона H_2^+ , описываемое разрыхляющей молекулярной орбиталью $\psi_2 = 1s_A - 1s_B$, исследуется аналогично (рис. 2.31, в, г). В данном случае электронная плотность в межъядерном пространстве значительно понижена.

Заметим, что фигурирующие в молекулярных орбиталях (2.12) коэффициенты C_1 и C_2 имеют смысл коэффициентов нормировки и при эскизном исполнении иллюстраций значения не имеют.

2.4.3. Орбитали двухатомных гомоядерных молекул, образованных атомами s -элементов I—II периодов

Молекула H_2 . Теперь нетрудно представить образование молекулярных орбиталей и в двухэлектронной молекуле водорода (рис. 2.32, а). Появление на σ -связывающей молекулярной орбитали второго электрона только упрочняет химическую связь.

Последовательность заселения молекулярных орбиталей электронами дает возможность предсказать связывание атомов в других молекулах. Покажем это на примере молекул He_2 , Li_2 и Be_2 .

Молекула He_2 . Электронная формула атома гелия $1s^2$. Молекула содержит четыре электрона: два из них будут размещены на σ -связывающей и еще два — на σ^* -разрыхляющей орбитали (рис. 2.32, б). Если учесть, что обе орбитали дают примерно одинаковый выигрыш (σ) и проигрыш (σ^*) в энергии, то никакого общего энергетического выигрыша при заселении молекулярных орбиталей не будет. Молекула He_2 не существует.

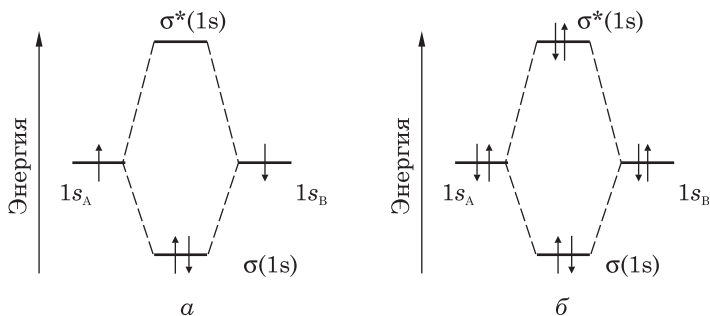


Рис. 2.32. Энергетические диаграммы образования молекулярных орбиталей H_2 (а) и He_2 (б)

Молекула Li_2 . Электронная формула атома лития $1s^2 2s^1$. Общий вид орбиталей молекулы представлен формулой (2.10). С учетом того, что молекула Li_2 гомоядерная, коэффициенты линейной комбинации при одинаковых атомных орбиталях должны быть либо равными, либо равными по модулю. Конструкция σ -орбиталей выглядит так:

$$\sigma = C_1(1s_A + 1s_B) + C_2(2s_A + 2s_B) + C_3(2p_{xA} - 2p_{xB}), \quad (2.13)$$

$$\sigma^* = C_4(1s_A - 1s_B) + C_5(2s_A - 2s_B) + C_6(2p_{xA} + 2p_{xB}). \quad (2.14)$$

Как показывает квантово-химический расчет, первые две σ -орбитали молекулы (самые низкие по энергии) построены практически только из атомных $1s$ -функций. В них коэффициент C_1 значительно превосходит коэффициенты C_2 и C_3 , а коэффициент C_4 — коэффициенты C_5 и C_6 . Поэтому без большой погрешности можно считать, что в молекуле Li_2

$$\sigma(1s) \approx C_1(1s_A + 1s_B) \text{ и } \sigma^*(1s) \approx C_4(1s_A - 1s_B).$$

Первая молекулярная орбиталь — связывающая, вторая — разрыхляющая. Как сказано выше, электронные пары на двух таких орбиталях не приводят к образованию связи.

Во второй паре σ -орбиталей (2.13) и (2.14) выделяются коэффициенты C_2 и C_5 :

$$\sigma(2s) \approx C_2(2s_A + 2s_B) \text{ и } \sigma^*(2s) \approx C_5(2s_A - 2s_B).$$

Каждый из атомных $2s$ -электронов переходит на молекулярную связывающую $\sigma(2s)$ -орбиталь, давая выигрыш в энергии (рис. 2.33, а). Есть основания считать, что в молекуле образуется химическая связь Li–Li, т. е. молекула способна к самостоятельному существованию. Таким образом, в образовании связи главную роль играют валентные электроны атомов.

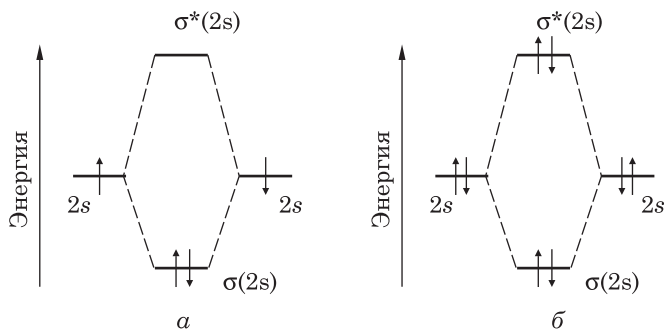


Рис. 2.33. Энергетические диаграммы образования молекулярных орбиталей молекулы Li_2 (а) и молекулы Be_2 (б)

Разрыхляющая $\sigma^*(2s)$ -орбиталь, пара следующих $\sigma(2p_x)$ - и $\sigma^*(2p_x)$ -орбиталей и четыре π -орбитали (см. формулы (2.10)) оказываются *виртуальными*, они электронами не заняты и к связыванию атомов отношения не имеют.

Молекула Be_2 . Конструкция молекулярных σ -орбиталей та же, что и в молекуле Li_2 , однако у Be_2 на два электрона больше. Заселение ими молекулярной $\sigma^*(2s)$ -орбитали приводит к уже известному выводу: эта молекула существовать не должна (рис. 2.33, б). Действительно, четыре валентных электрона атомов Be заселяют и связывающую, и разрыхляющую орбитали. Связь в молекуле не образуется, и молекула Be_2 не существует.

В методе МО мерой взаимодействия атомов является кратность связи.

Кратность связи в двухатомной молекуле — это полуразность между числом электронов, заселяющих связывающие орбитали, и числом электронов, заселяющих разрыхляющие орбитали.

Кратность связи может быть целым и полуцелым числом. Например, кратность связи в молекулярном ионе водорода H_2^+ равна $1/2$, т. к. на связывающей орбитали находится один валентный электрон, а на разрыхляющей — ни одного (см. рис. 2.30); в результате $(1 - 0)/2 = 1/2$. Если кратность

связи больше нуля, то такая молекула или молекулярный ион способны к существованию.

Легко подсчитать, что в молекуле H_2 кратность связи равна единице, т. к. на связывающей орбитали будет находиться уже два электрона. В молекуле Li_2 — такое же значение кратности связи, поскольку связывающих электронов четыре, разрыхляющих два. В молекулах He_2 и Be_2 кратность связи нулевая.

2.4.4. Орбитали двухатомных гомоядерных молекул, образованных атомами p -элементов II периода

Рассмотрим более сложные молекулы, в образовании орбиталей которых принимают участие атомные $2p$ -орбитали. Как известно, s -орбитали сферически симметричны, результат их перекрывания не зависит от взаимной ориентации (см. рис. 2.29). При перекрывании же p -орбиталей возможны два варианта.

Оси $2p_x$ -орбиталей направлены вдоль оси молекулы x , поэтому они перекрываются «лобовым» способом. При взаимном проникновении $2p_x$ -орбиталей одного знака (линейная комбинация вида $(2p_{xA} - 2p_{xB})$) величина волновой функции в межъядерном пространстве возрастает. Так образуется молекулярная связывающая σ -орбиталь (рис. 2.34, а). Если же в межъядерном пространстве перекрываются $2p_x$ -функции противоположного знака (комбинация $(2p_{xA} + 2p_{xB})$), то значение волновой функции понижается — образуется разрыхляющая σ^* -орбиталь (рис. 2.34, б). Обе σ -орбитали симметричны относительно оси молекулы x , поэтому, будучи заселенными, они создают электронные облака, обладающие цилиндрической симметрией. Помимо этого, σ -орбиталь симметрична, а σ^* -орбиталь антисимметрична относительно плоскости, помещенной между ядрами. Для σ^* -орбитали эта плоскость называется узловой, дополнительной к собственным узловым плоскостям p -орбиталей, которые проходят через атомные ядра.

Уточним, что в действительности конструкция σ -орбиталей двухатомных гомоядерных молекул более сложная и всегда содержит вклады $1s$ -, $2s$ - и $2p_x$ -атомных функций (см. формулу (2.10)):

$$\sigma = C_1(1s_A + 1s_B) + C_2(2s_A + 2s_B) + C_3(2p_{xA} - 2p_{xB}), \quad (2.15)$$

$$\sigma^* = C_4(1s_A - 1s_B) + C_5(2s_A - 2s_B) + C_6(2p_{xA} + 2p_{xB}). \quad (2.16)$$

В наборе коэффициентов C_1 — C_6 могут быть разные знаки.

Энергия невалентных $1s$ -орбиталей свободных атомов близка к энергии первых двух молекулярных орбиталей. Поэтому в них особенно преобладают коэффициенты C_1 и C_4 , а остальные намного меньше:

$$\sigma(1s) \approx C_1(1s_A + 1s_B) \text{ и } \sigma^*(1s) \approx C_4(1s_A - 1s_B).$$

Энергия валентных $2s$ - и $2p_x$ -атомных орбиталей соизмерима с энергией следующих четырех молекулярных σ -орбиталей: $\sigma(2s)$, $\sigma^*(2s)$, $\sigma(2p_x)$ и $\sigma^*(2p_x)$. В этих молекулярных орбиталях коэффициенты C_1 и C_4 малы, но заметно выделяются C_2 , C_3 , C_5 и C_6 .

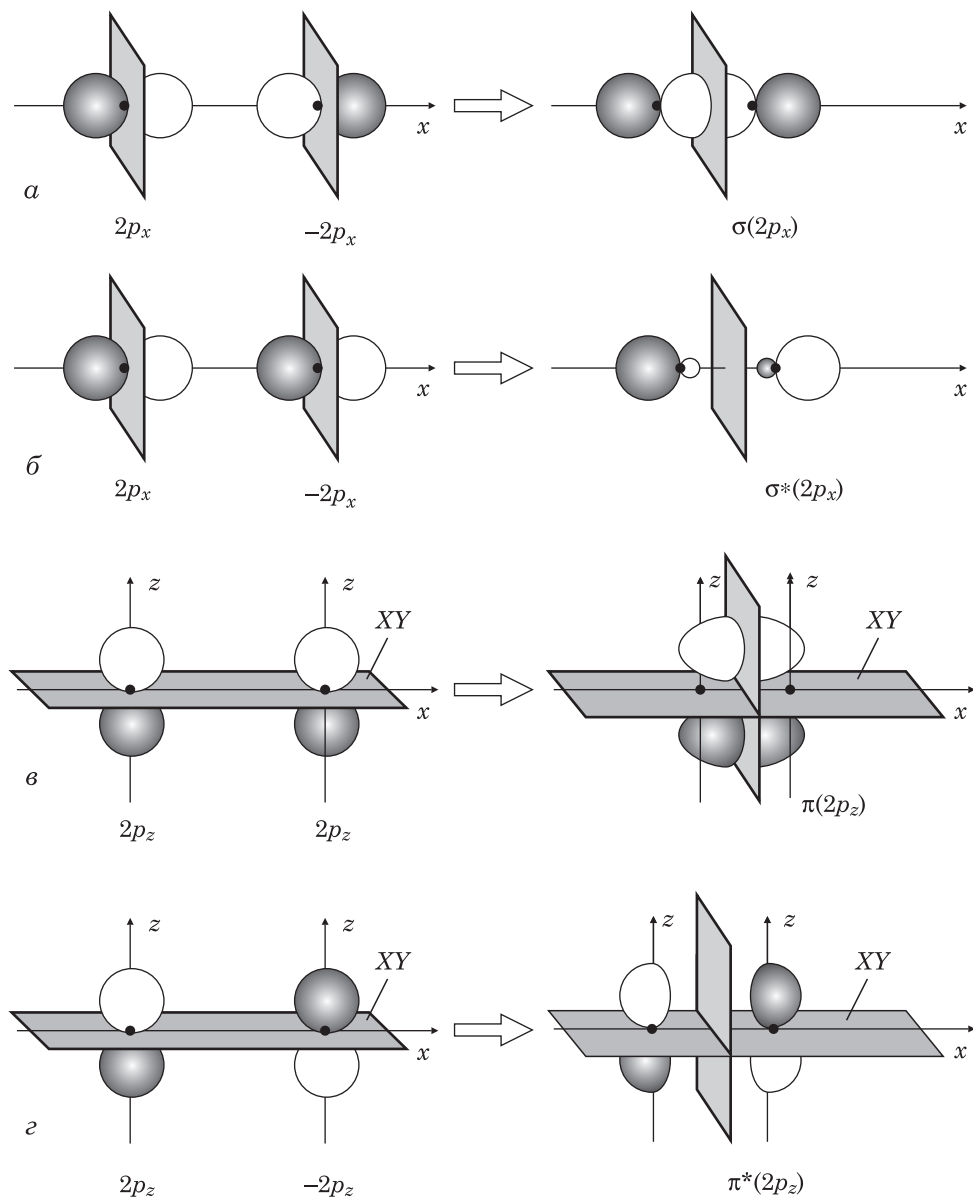


Рис. 2.34. Линейные комбинации двух $2p$ -атомных орбиталей с образованием связывающей σ -МО (а), разрыхляющей σ^* -МО (б), связывающей π -МО (в) и разрыхляющей π^* -МО (г) [28]

Каковы бы ни были значения C_1 — C_6 , орбиталь (2.15) должна быть всегда симметричной, а орбиталь (2.16) — антисимметричной относительно межъядерной плоскости. Читателю рекомендуется установить самостоятельно, считая $C_3 > 0$ и $C_6 > 0$, при каких знаках остальных коэффициентов молекулярные орбитали (2.15) и (2.16) будут обладать необходимыми свойствами симметрии.

Далее, при качественном рассмотрении электронного строения двухатомных гомоядерных молекул, будем принимать во внимание *преимущественный* вклад эквивалентных пар атомных орбиталей в конструкции молекулярных орбиталей.

Перекрытие двух $2p_z$ -атомных орбиталей может происходить только «боковым» способом (по обе стороны от оси молекулы x), но оно не столь эффективно по сравнению с «лобовым». Если комбинируют $2p_z$ -функции одного знака, тоже образуется связывающая молекулярная орбиталь (рис. 2.34, в), но такая орбиталь называется π -орбиталью:

$$\pi(2p_z) = C_7(2p_{zA} + 2p_{zB}).$$

Она антисимметрична относительно оси молекулы x (при ее отражении знак меняется на противоположный) и симметрична относительно плоскости, расположенной между ядрами. В результате комбинации $2p_z$ -орбиталей разного знака возникает разрыхляющая молекулярная орбиталь (рис. 2.34, г), которая обозначается π^* :

$$\pi^*(2p_z) = C_8(2p_{zA} - 2p_{zB}).$$

Она антисимметрична и относительно оси молекулы x , и относительно межъядерной плоскости; последняя для нее является узловой. Наконец, обе π -орбитали имеют узловую плоскость XY , образованную узловыми плоскостями самих p_z -орбиталей.

Две аналогичные комбинации возможны и для атомных p_y -орбиталей. Они образуют еще одну пару π -орбиталей: связывающую $\pi(2p_y)$ и разрыхляющую $\pi^*(2p_y)$.

На рис. 2.35, а показана энергетическая диаграмма образования восьми молекулярных орбиталей из восьми валентных атомных $2s$ - и $2p$ -орбиталей. Левая и правая части диаграммы — это энергии атомных орбиталей изолированных атомов. В центре диаграммы изображены энергетические уровни молекулярных орбиталей. Расположение отрезков отвечает относительноному расположению энергетических уровней молекул Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 и N_2 .

Атомные $2p$ -орбитали трижды вырождены (имеют одинаковые энергии) и изображены тремя близко расположенными отрезками, σ -молекулярные орбитали не вырождены, а π -молекулярные орбитали вырождены двукратно. Данные о том, что $\pi(2p_y)$ и $\pi(2p_z)$ -орбитали лежат ниже $\sigma(2p_x)$ -орбитали, получены в исследованиях по фотоэлектронной спектроскопии. Заселение электронов в молекулах проводится, как обычно, в соответствии с принципом Паули и принципом наименьшей энергии. Для электронов, размещающихся на вырожденных π -орбиталях, минимум энергии достигается при максимальном электронном спине (правило Хунда).

На основе рис. 2.35, а построим энергетические диаграммы образования орбиталей в молекулах N_2 , C_2 и B_2 .

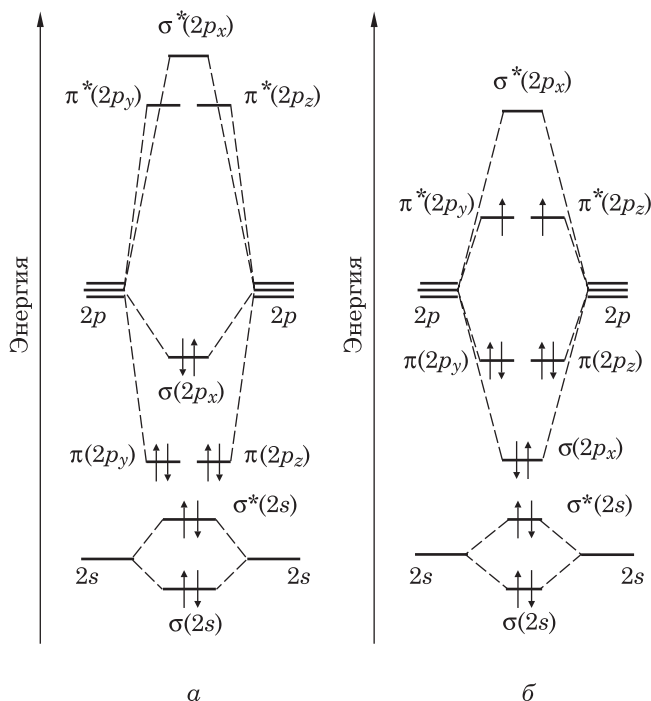


Рис. 2.35. Энергетические диаграммы образования молекулярных орбиталей молекулы N_2 (а) и молекулы O_2 (б)

Молекула N_2 . Электронная формула атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$. В молекуле N_2 все электроны спарены, ее электронная конфигурация: $\sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \pi(2p_y)^2 \pi(2p_z)^2 \sigma(2p_x)^2$ (рис. 2.35, а). Молекула диамагнитна и обладает очень большой прочностью. Метод ВС трактует ее как $:N \equiv N:$, что совпадает с трактовкой по методу МО. Кратность связи: $(8 - 2)/2 = 3$. Интересно отметить, что диамагнетизм молекулы N_2 следует из любого взаимного расположения $\sigma(2p_x)$ - и $\pi(2p)$ -орбиталей.

Молекула C_2 . Электронная формула атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$. Молекула имеет на два электрона меньше, чем молекула N_2 , поэтому на ее $\sigma(2p_x)$ -уровне не будет электронной пары. Электронная конфигурация: $\sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \pi(2p_y)^2 \pi(2p_z)^2$. Кратность связи $(6 - 2)/2 = 2$, что не противоречит методу ВС, представляющему молекулу как $:C=C:$. Все ее электроны спарены, поэтому молекула диамагнитна.

Молекула B_2 . Электронная формула атома бора $1s^2 2s^2 2p^1$. Молекула B_2 имеет на четыре электрона меньше, чем N_2 . Ее $\sigma(2p_x)$ -уровень будет свободен, а $\pi(2p_y)$ - и $\pi(2p_z)$ -уровни заполнены лишь наполовину. Электронная конфигурация: $\sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \pi(2p_y)^1 \pi(2p_z)^1$. Кратность связи $(4 - 2)/2 = 1$. На $\pi(2p_y)$ - и $\pi(2p_z)$ -орбиталях, лежащих ниже $\sigma(2p_x)$ -орбитали, два неспаренных электрона с одинаково направленными спинами обуславливают парамагнетизм B_2 . Экспериментально установлено, что эта молекула действительно обладает парамагнитными свойствами. Если бы $\sigma(2p_x)$ -орбиталь лежала ниже $\pi(2p_y)$ - и

$\pi(2p_z)$ -орбиталей, то на ней располагались бы два спаренных электрона, и это предсказывало бы диамагнитные свойства молекулы.

Следует отметить, что трактовка электронной структуры методом ВС не дает объяснения парамагнетизму, т. к. этот метод приводит к ошибочному выводу о спаренных электронах молекулы ($:B-B:$).

В молекулах O_2 и F_2 относительное расположение энергетических уровней $\sigma(2p_x)$ и $\pi(2p)$ не соответствует их расположению в молекулах Li_2-N_2 : орбиталь $\sigma(2p_x)$ лежит ниже $\pi(2p_y)$ - и $\pi(2p_z)$ -орбиталей, а потому она заполняется электронами раньше (рис. 2.35, б). По-видимому, в молекулах с небольшим числом электронов (до N_2 включительно) заполненные или полузаполненные $\pi(2p_y)$ - и $\pi(2p_z)$ -орбитали отталкиваются меньше, чем электроны «сжатой» $\sigma(2p_x)$ -орбитали.

Молекула O_2 . Электронная формула атома кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$. Из 12 валентных электронов молекулы два электрона, размещенные на вырожденных разрыхляющих $\pi^*(2p_y)$ - и $\pi^*(2p_z)$ -орбиталях, не спарены (рис. 2.35, б): $\sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \sigma(2p_x)^2 \pi(2p_y)^2 \pi(2p_z)^2 \pi^*(2p_y)^1 \pi^*(2p_z)^1$. Поэтому молекула O_2 обладает сильными парамагнитными свойствами. Кратность связи: $(8 - 4)/2 = 2$. Несмотря на большое количество электронов, обилие связывающих и разрыхляющих орбиталей в молекуле, полученное число дает нам право говорить о наличии только двух химических связей и поставить им в соответствие два валентных штриха: $O=O$.

Таким образом, применение метода ВС и метода МО к молекуле O_2 дает разные результаты.

Молекула F_2 . Электронная формула атома фтора $1s^2 2s^2 2p^5$. Схема образования ее орбиталей не отличается от приведенной на рис. 2.35, б. Два добавочных электрона молекулы спариваются и заполняют разрыхляющие орбитали $\pi^*(2p_y)$ и $\pi^*(2p_z)$. Следовательно, электронная конфигурация молекулы: $\sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \sigma(2p_x)^2 \pi(2p_y)^2 \pi(2p_z)^2 \pi^*(2p_y)^2 \pi^*(2p_z)^2$. Кратность связи $(8 - 6)/2 = 1$, т. е. в молекуле — единственная химическая связь $F-F$. По энергии связи молекула F_2 заметно уступает молекуле O_2 , чем объясняется крайне высокая химическая активность молекулярного фтора.

Метод МО, как и метод ВС, хорошо объясняет диамагнетизм молекулы F_2 . В молекуле все электроны спарены, что доказывает ее диамагнитные свойства.

Читателю рекомендуется подумать, почему невозможно образование молекулы Ne_2 .

2.4.5. Орбитали гетероядерных двухатомных молекул

Рассмотрим гетероядерную молекулу АВ, где А и В — разные атомы с атомным номером меньше 10. Отличие атомов друг от друга состоит, в частности, — в разных эффективных ядерных зарядах.

Эффективный ядерный заряд в периоде растет слева направо, а энергия атомных орбиталей понижается, т. к. усиливается связь электронов с ядром. Таким образом, $Z_{эфф}(B) > Z_{эфф}(A)$, если элемент В стоит правее А. На рис. 2.36, а это показано для $2s$ -атомных орбиталей атомов А и В. Результатом различного энер-

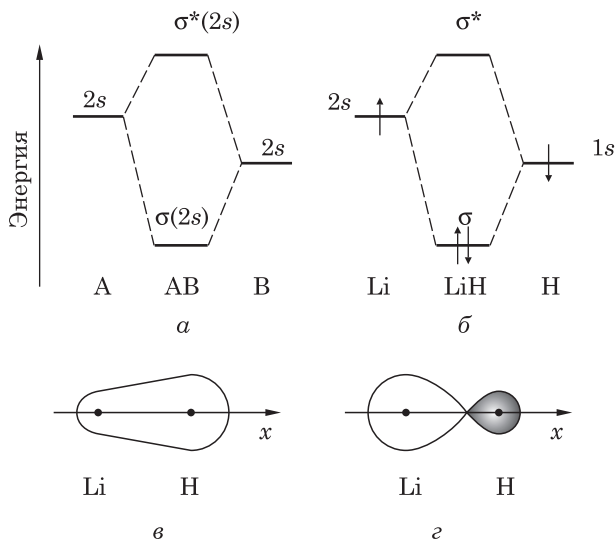


Рис. 2.36. Энергетические диаграммы образования молекулярных орбиталей гетероядерной молекулы АВ (а) и гетероядерной молекулы LiH (б) с указанием вида ее σ -орбиталей (в, г)

гетического положения атомных орбиталей является то, что энергия связывающей молекулярной орбитали $\sigma(2s)$ оказывается ближе к 2s-атомной орбитали атома В, чем к 2s-атомной орбитали атома А. И наоборот, энергия разрыхляющей молекулярной орбитали $\sigma^*(2s)$ оказывается ближе к 2s-атомной орбитали атома А, чем к 2s-атомной орбитали атома В. Отсюда легко видеть, что 2s-атомная орбиталь атома В дает больший вклад в связывающую $\sigma(2s)$ -молекулярную орбиталь, чем 2s-орбиталь атома А. Для разрыхляющей молекулярной орбитали $\sigma^*(2s)$ ситуация обратная: основной вклад в нее вносит 2s-орбиталь атома А, которая ближе к ней по энергии.

Вклад каждой атомной орбитали в молекулярную характеризуется величиной коэффициента C_i при данной атомной орбитали. К примеру, если у связывающей молекулярной орбитали

$$\sigma(2s) = C_1(2s_A) + C_2(2s_B)$$

коэффициент C_2 превосходит (по модулю) коэффициент C_1 , то из этого следует, что электрон, находящийся на этой молекулярной орбитали, с большей вероятностью пребывает в окрестности ядра атома В. Большое различие в энергиях атомных орбиталей приводит к малой эффективности взаимодействия между ними, а при очень большой разнице это взаимодействие практически не достигается.

Молекула LiH. В образовании орбиталей молекулы гидроксида лития LiH принимают участие 2s-орбиталь атома лития и 1s-орбиталь атома водорода. Симметрия этих орбиталей допускает их линейную комбинацию. Из энергетической диаграммы (рис. 2.36, б) видно, что энергия 2s-орбитали лития выше энергии 1s-орбитали водорода. Энергия σ -связывающей орбитали ближе к энергии 1s-атомной орбитали водорода, но энергия σ^* -разрыхляющей молекулярной орбитали ближе к энергии 2s-атомной орбитали лития. Поскольку оба валентных

электрона молекулы располагаются на связывающей молекулярной орбитали, в молекуле LiH — одинарная химическая связь: $(2 - 0)/2 = 1$.

Квантово-химический расчет показывает, что $1s$ -атомная орбиталь водорода дает больший вклад в σ -связывающую молекулярную орбиталь (74 %), чем $2s$ -орбиталь лития (26 %). Действительно, конструкция связывающей молекулярной орбитали такова:

$$\psi_{\text{LiH}} = C_1(2s_{\text{Li}}) + C_2(1s_{\text{H}}),$$

причем $C_2 > C_1$. Поэтому валентная электронная пара с большей вероятностью находится вблизи водородного ядра, как показано на рис. 2.36, в. Однако на σ^* -разрыхляющей орбитали электронная пара сместилась бы к атому лития (рис. 2.36, г).

Молекула HF. Замена атома лития атомом фтора значительно увеличивает эффективный ядерный заряд. Это понижает энергии атомных орбиталей фтора настолько, что его валентные $2s$ - и $2p$ -орбитали оказываются ниже $1s$ -орбитали водорода (рис. 2.37, а). По условиям симметрии линейная комбинация $2s$ - и $2p_x$ -орбиталей фтора и $1s$ -орбитали водорода разрешена. Однако из-за большого энергетического различия $2s$ -орбиталь фтора почти не участвует в образовании молекулярной орбитали, сохраняя практически атомный характер. По своей

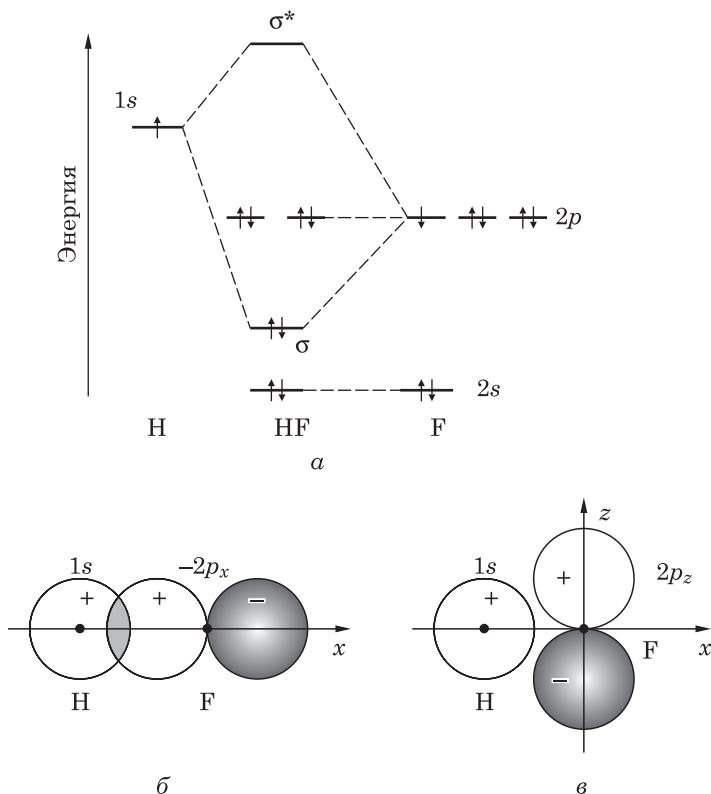


Рис. 2.37. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей молекулы HF (а) и линейные комбинации орбиталей атомов H и F (б, в)

энергии она мало отличается от образованной ею «молекулярной» орбитали. На рис. 2.37, а их энергии изображены на одном уровне. Такие молекулярные орбитали называются *несвязывающими*.

1s-Атомная орбиталь водорода по энергии намного ближе к $2p_x$ -орбитали фтора. Они образуют единственную σ -связывающую молекулярную орбиталь (рис. 2.37, б), причем вклад $2p_x$ -орбитали явно превалирует. Как следствие, образовавшаяся σ -орбиталь по энергии ближе к $2p_x$ -орбитали фтора, чем к 1s-орбитали водорода.

Линейная комбинация $2p_z$ -орбитали атома фтора с 1s-орбиталью водорода по условиям симметрии запрещена (рис. 2.37, в). Запрещена и комбинация пары орбиталей $2p_y$ и 1s. В молекуле HF орбитали $2p_y$ и $2p_z$ также становятся несвязывающими. Два валентных электрона занимают σ -связывающую орбиталь, остальные шесть находятся на несвязывающих орбиталях и, следовательно, локализованы на атоме фтора. Электроны на несвязывающих орбиталях не влияют на кратность связи, отсюда связь в молекуле HF одинарная: $(2 - 0)/2 = 1$.

2.4.6. Орбитали многоатомных молекул

Применение метода МО к многоатомным молекулам рассмотрим на примере молекулы метана. Относительное расположение атомов в этой тетраэдрической молекуле показано на рис. 2.38. Центральный атом углерода помещен в центр куба, а четыре атома водорода — в его противоположные вершины. Соединив эти вершины прямыми линиями, получим правильный тетраэдр.

В образовании многоцентровых орбиталей метана принимают участие $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали атома углерода и 1s-орбитали четырех атомов водорода. Рассмотрим возможные способы их перекрывания.

На рис. 2.39, а приведена ориентация $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома углерода относительно осей координат, а на рис. 2.39, б — тетраэдрическое расположение четырех 1s-орбиталей атомов водорода, благоприятное для образования связей.

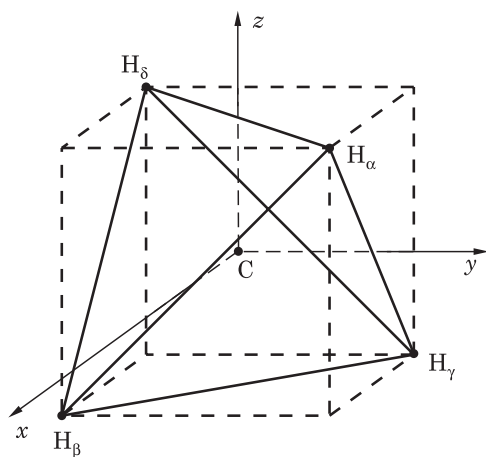


Рис. 2.38. Взаимное расположение атомов в тетраэдрической молекуле CH_4

Рисунки, рассматриваемые попарно по вертикали, указывают на четыре варианта связывания.

Вариант I на рис. 2.39 и на рис. 2.40, а отвечает связывающей комбинации $2s$ -орбитали углерода и 1s-орбиталей четырех атомов водорода. Напомним, что связывающее перекрывание — это перекрывание орбиталей одинакового знака. Здесь все перекрывающиеся орбитали имеют одинаковые знаки (+). Такая комбинация образует $\sigma(2s)$ -связывающую молекулярную орбиталь, которая охватывает все пять атомов молекулы CH_4 . Остальные варианты — II, III и IV — также будут связывающими. К примеру, в комбинации IV (рис. 2.39 и рис. 2.40, б)

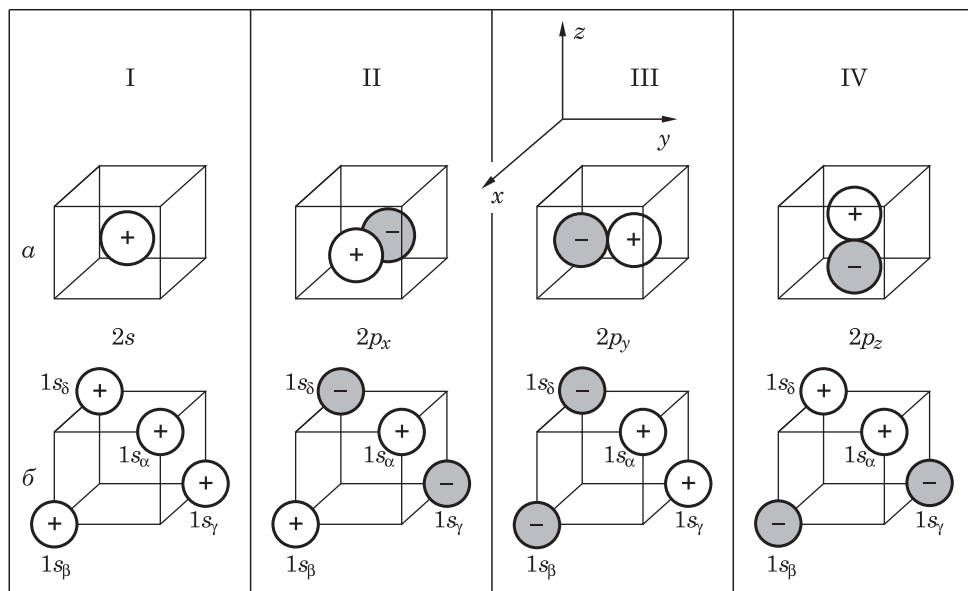


Рис. 2.39. Ориентация s - и p -орбиталей атома углерода относительно системы прямоугольных координат (а) и благоприятное для образования связей с атомом углерода тетраэдрическое расположение четырех s -орбиталей атомов водорода (б)

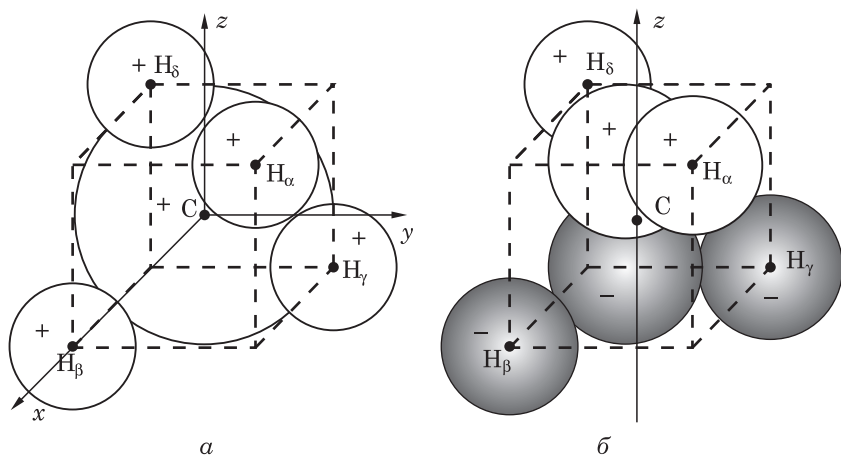


Рис. 2.40. Перекрывание $2s$ - (а) и $2p_z$ -орбиталей (б) атома углерода с $1s$ -орбиталями атомов водорода в молекуле CH_4

$2p_z$ -орбиталь атома углерода перекрывается с двумя положительными и двумя отрицательными по знаку $1s$ -орбиталями атомов водорода. Комбинации II и III нетрудно понять из сопоставления с вариантом IV.

Характер комбинаций II, III и IV одинаков, поэтому три образующиеся $\sigma(2p)$ -связывающие молекулярные орбитали охватывают пять атомов и равны по энергии (трижды вырождены — рис. 2.41). Обратим внимание, что $\sigma(2s)$ -ор-

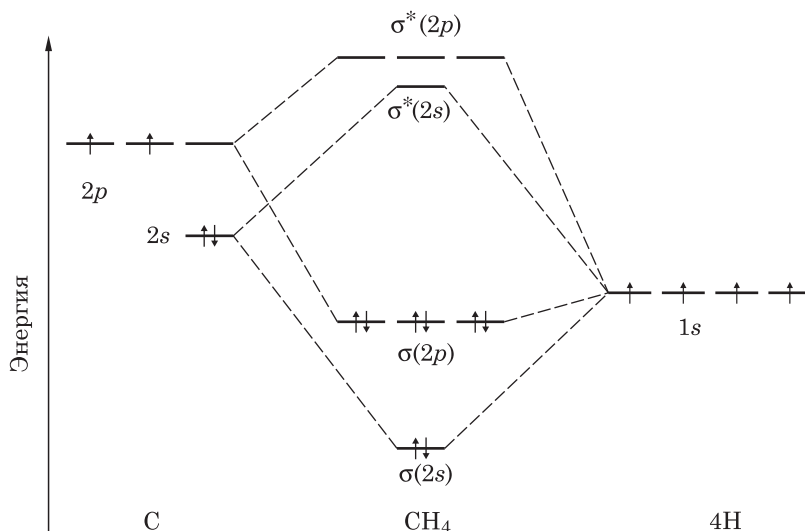


Рис. 2.41. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей молекулы CH_4

биталь лежит значительно ниже орбиталей $\sigma(2p)$, что подтверждается данными молекулярной спектроскопии.

Пример 2.5. Запишите линейные комбинации атомных орбиталей $1s_\alpha, 1s_\beta, 1s_\gamma, 1s_\delta, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$, соответствующие изображенным на рис. 2.39 вариантам.

Решение. Варианту I отвечает молекулярная орбиталь вида:

$$\psi_{1,\text{MO}} = C_1 2s + C_2 (1s_\alpha + 1s_\beta + 1s_\gamma + 1s_\delta).$$

Атомные функции $2p_x, 2p_y$ и $2p_z$ в $\psi_{1,\text{MO}}$ не входят, коэффициенты C_i при них точно равны нулю (запрещение по симметрии).

Для вариантов II, III и IV приемлемы следующие линейные комбинации:

$$\psi_{2,\text{MO}} = C_3 2p_x + C_4 (1s_\alpha + 1s_\beta - 1s_\gamma - 1s_\delta);$$

$$\psi_{3,\text{MO}} = C_3 2p_y + C_4 (1s_\alpha - 1s_\beta + 1s_\gamma - 1s_\delta);$$

$$\psi_{4,\text{MO}} = C_3 2p_z + C_4 (1s_\alpha - 2s_\beta - 1s_\gamma + 1s_\delta).$$

В их образовании участвует только одна $2p$ -атомная орбиталь углерода, коэффициенты при двух других углеродных $2p$ -орбиталях и углеродной $2s$ -орбитали по тем же причинам точно равны нулю.

Нетрудно заметить, что конструкции молекулярных орбиталей $\psi_{2,\text{MO}}, \psi_{3,\text{MO}}$ и $\psi_{4,\text{MO}}$ идентичны: они построены из эквивалентных $2p$ -углеродных и всех $1s$ -водородных орбиталей. Это вырожденные по энергии орбитали. Но молекулярная орбиталь $\psi_{1,\text{MO}}$ построена из $2s$ -атомной орбитали и обладает значительно более низкой энергией.

Восемь валентных электронов молекулы оказываются спаренными, что отвечает ее диамагнитным свойствам. Таким образом, молекула метана существует благодаря образованию четырех связывающих молекулярных орбиталей, делокализованных по всем пяти атомам.

Ранее методом ВС было показано, что все четыре связи в молекуле CH_4 равноценны (см. рис. 2.16). Может показаться, что метод МО приводит к противоположному заключению: ведь здесь получены заведомо различные по энергии $\sigma(2s)$ - и $\sigma(2p)$ -связывающие молекулярные орбитали. Это кажущееся противоречие легко устраняется, если учесть, что все четыре молекулярные орбитали равномерно «распределены» между пятью взаимодействующими атомами (делокализованы). На каждую связь приходится одинаковая суммарная энергия, т. е. и здесь все связи энергетически равноценны.

Таким образом, методы ВС и МО предсказывают эквивалентность четырех химических связей С–Н. В то же время метод МО правильно объясняет и другие свойства метана, в частности, что молекула CH_4 имеет две разные первые энергии ионизации. Удаление электрона с $\sigma(2s)$ -орбитали требует больше энергии (22,1 эВ), чем с любой из $\sigma(2p)$ -орбиталей (13,2 эВ). Этот экспериментальный факт объясняется существованием двух видов энергетически неравноценных делокализованных молекулярных орбиталей. Методом ВС это объяснить невозможно: из него следует неверный вывод об энергетической равноценности восьми валентных электронов молекулы.

Примечание. Метод МО предсказывает, что в молекуле CH_4 все молекулярные орбитали делокализованные (пятицентровые). Локализованных (двухцентровых) орбиталей в данной молекуле, строго говоря, не существует, т. к. не существует таких силовых полей, которые заставили бы электроны находиться в пределах только «своих» атомных ядер. Как сказано ранее, специальными методами квантовой химии доказывается, что четыре пятицентровые орбитали — $\Psi_{1,\text{МО}}$, $\Psi_{2,\text{МО}}$, $\Psi_{3,\text{МО}}$ и $\Psi_{4,\text{МО}}$ — могут быть преобразованы в четыре двухцентровые. Каждая из двухцентровых молекулярных орбиталей, будучи заполненной двумя электронами, соответствует классическому валентному штриху С–Н.

Таким путем метод МО обосновывает структурные формулы многих (но далеко не всех!) веществ, известных из классической химии. Там, где такое преобразование невозможно, невозможна и классическая структура молекулы (см. п. 2.4.1). Примером может служить широко известная структура молекулы бензола C_6H_6 с чередующимися простыми и двойными связями, однако не жизнеспособная согласно методу МО.

Замена делокализованных орбиталей локализованными не является полностью эквивалентной. Некоторые свойства молекул (энергия ионизации, оптические спектры) на основе локализованных орбиталей интерпретировать невозможно.

2.5. Ионная связь

Первые представления о природе ионной связи были выдвинуты В. Коселем* (1916). Согласно этой теории взаимодействующие атомы стремятся приобрести электронную конфигурацию благородных газов, что достигается

* Вальтер Коссель (1888—1956) — немецкий физик. Впервые сделал попытку объяснить природу ионной связи. Работал в области дифракции и интерференции электронов и X-лучей.

путем перехода валентных электронов от менее электроотрицательного атома (металл) к более электроотрицательному атому (неметалл).

2.5.1. Модель ионной связи

Рассмотрим основные положения теории Косселя на примере образования молекулы NaCl. Единственный валентный 3s-электрон атома натрия переходит на полузаполненный 3p-подуровень атома хлора (рис. 2.42, а). В результате оба иона — Na^+ и Cl^- — приобретают оболочку ближайшего благородного газа (соответственно неона и аргона), т. е. возникает электронный октет. Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу, образуя ионную связь (рис. 2.42, б).

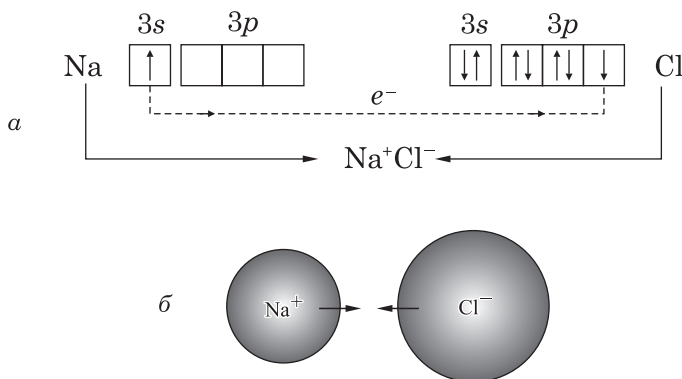


Рис. 2.42. Образование ионной связи в молекуле NaCl по теории Косселя

В модели Косселя постулируется *полный переход* валентных электронов от атомов металла к атомам неметалла, что приводит к полному разделению зарядов. Для полного перехода электронов необходима большая разность электроотрицательностей (больше 1,7 по шкале Полинга). По Косселю, ионная связь может проявляться как в молекулах газообразных веществ, например, в паровой фазе над нагретыми галогенидами щелочных металлов, так и в кристаллическом состоянии.

Ионная связь — разновидность химической связи, образующейся вследствие электростатического притяжения между ионами. Притяжение возникает в результате полного перехода общих электронных пар к атому с большей электроотрицательностью.

Необходимо сразу отметить, что идеально ионных соединений вообще не существует, как не существует и стопроцентная ионная связь. В молекулах и кристаллах ионная связь должна рассматриваться как предельный случай частично ионной связи.

Если бы связь в ионных молекулах осуществлялась только вследствие электростатического притяжения, то в газовой фазе при высоких температурах неизбежно протекал бы процесс термической диссоциации молекул на

ионы, чего на самом деле нет. Далее, образование идеальной ионной связи возможно лишь тогда, когда полный переход электронов происходит самопроизвольно. Это возможно, если энергия ионизации атома, отдающего электрон, гораздо меньше энергии электронного сродства атома, принимающего электрон. Однако энергия ионизации атома Cs (3,86 эВ) даже немного больше электронного сродства атома Cl (3,83 эВ). Поэтому полный переход электрона невозможен. Всегда остается некоторая вероятность его пребывания в пространстве между взаимодействующими атомами, т. е. ионная связь в молекуле CsCl оказывается не стопроцентной. Наконец, доказательством невозможности полного электронного перехода может служить расчет энергии взаимодействия атомов в чисто ионной молекуле.

Применение модели ионной связи Косселя к кристаллическим объектам также во многом не выдерживает критики. Расчет энергии кристаллической решетки (см. п. 2.5.7), т. е. энергии, которую необходимо затратить на разрушение решетки с образованием газообразных ионов, показывает, что даже в самых ионных кристаллах всегда есть доля ковалентной химической связи. Идея подобного расчета основана на представлении о силах притяжения разноименных ионов и силах отталкивания одноименных. Силы притяжения имеют кулоновскую (электростатическую) природу, но расчет сил отталкивания не согласуется с одним электростатическим взаимодействием, которое приходится уточнять на основе квантовых представлений. Еще более убедительным доказательством отсутствия 100 %-ной ионной связи в кристаллах служит экспериментальное определение зарядов атомов, входящих в состав соединений. Их называют *эффективными зарядами*. Так, если придерживаться определения степени окисления как заряда атома, образующегося после полного перехода валентных электронов к более электроотрицательному атому, то в хлориде натрия заряды атомов натрия и хлора будут равны $+1$ и -1 ($\text{Na}^{+1}\text{Cl}^{-1}$); заряд атома магния в хлориде магния будет равен $+2$ ($\text{Mg}^{+2}\text{Cl}_2$), алюминия в нитриде алюминия $+3$ (Al^{+3}N) и т. д. В действительности эффективные заряды на этих атомах значительно ниже (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Эффективные заряды ионов в некоторых соединениях

Соединение	Эффективный заряд катиона	Соединение	Эффективные заряды ионов
NaCl	+0,87	SiO ₂	+1,97 –0,99
NaBr	+0,83	Al ₂ O ₃	+1,77 –1,02
NaI	+0,75		
MgCl ₂	+1,5	Al ₂ S ₃	+1,26 –1,00
AlN	+1,32		

Здесь следует обратить внимание на эффективные заряды электроотрицательных атомов (кислород, сера), которые практически не превышают -1 , в то время как положительные заряды катионов могут быть заметно больше $+1$. Это объясняется тем, что энергия присоединения второго электрона к атомам кисло-

рода и серы (*электронное сродство второго порядка*) является положительной величиной, т. е. данный процесс самопроизвольно протекать не может. Например, в газовой фазе присоединение второго электрона к отрицательному иону кислорода $O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$ сопровождается затратой энергии 711 кДж/моль. Отсюда следует невозможность существования ионов O^{2-} , S^{2-} в молекулах и кристаллах и тем более нереальны многозарядные одноатомные отрицательные ионы N^{3-} , As^{3-} и др.

Еще более нереальны высокие заряды, приписываемые атомам в сложных ионах, например, +7 атому марганца в ионе MnO_4^- или +6 атому хрома в ионе CrO_4^{2-} , а также в соединениях с заведомо ковалентным характером связи: $P_2O_5^{+5-2}$, SO_3^{+6-2} . Таким образом, понятие «степень окисления» целесообразно использовать только в некоторых случаях, например, для классификации неорганических соединений, при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций и в ряде других, где не требуется знание реального химического строения вещества.

2.5.2. Распределение электронной плотности в ионной молекуле. Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи

В методе ВС с помощью резонансных молекулярных структур можно учесть вклад ковалентной и ионной составляющих в общую химическую связь молекулы. В молекуле HF разница в электроотрицательностях атомов водорода и фтора ($X_H = 2,2$; $X_F = 4,0$) указывает, что резонансная структура, соответствующая ионной форме H^+F^- , будет вносить заметный вклад в общую модель связи. В методе МО имеет значение разность энергий атомных орбиталей водорода и фтора, из-за чего электронная плотность смещается к атому фтора (см. п. 2.4.5). В обеих моделях появляются дробные заряды на атомах: $H^{\delta+}$ и $F^{\delta-}$. Следовательно, связь в молекуле HF можно описать как *ковалентно-ионную*, где преобладающей все же будет ковалентная связь. В молекуле NaF (газовая фаза) различие в электроотрицательности атомов еще больше ($X_{Na} = 0,9$; $X_F = 4,0$). Поэтому такую связь можно трактовать как *ионно-ковалентную* — преобладающей здесь будет ионная связь.

Таким образом, модель ионной связи, как и модель чисто ковалентной связи, являются предельными моделями. Связь в молекулах и кристаллах нужно рассматривать как ионно-ковалентную или как ковалентно-ионную с учетом промежуточного характера между этими предельными моделями.

Различие между ковалентной и ионной связью хорошо прослеживается на картах электронной плотности молекул (рис. 2.43), где показано ее распределение в виде *изолиний* (линий одинаковой электронной плотности). Карта изображает электронное распределение в плоскости, содержащей оба атомных ядра молекулы.

Изолинии для молекулы Li_2 указывают на симметричное расположение электронной плотности относительно обоих ядер и соответствует связывающей молекулярной орбитали (рис. 2.43, а). Общее распределение электронной плотности таково, что связь в молекуле носит ковалентный характер.

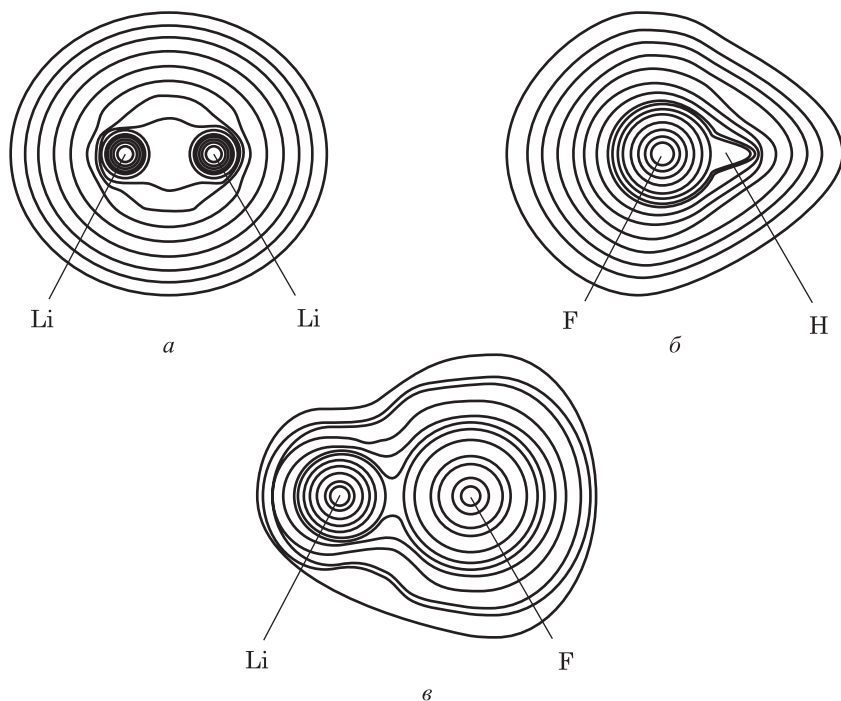


Рис. 2.43. Карты электронной плотности молекул Li_2 (а), HF (б) и LiF (в)

У молекулы HF (рис. 2.43, б) большая часть электронной плотности сконцентрирована вблизи ядра атома фтора, что вообще характерно для полярной связи. Тем не менее, электронное облако распределено между обоими атомами — в молекуле есть определенная доля ковалентной связи. Электронная плотность молекулы LiF преимущественно сконцентрирована в двух сферических областях, указывая на тенденцию к образованию ионов (рис. 2.43, в). И все же небольшая часть плотности сосредоточена между ядрами — есть «примесь» ковалентной связи. Поэтому связь в молекуле LiF можно считать только *близкой к ионной*.

Итак, уменьшение ковалентного вклада в химическую связь благоприятствует образованию двух сферически симметричных ионов. В предельном случае, на практике не реализуемом, карта электронной плотности ионной молекулы будет выглядеть так, как показано на рис. 2.44.

Электрические силовые поля сферически симметричных ионов равномерно распределены по всем направлениям пространства. Это значит, что каждый ион способен притягивать к себе ионы другого знака вне зависимос-

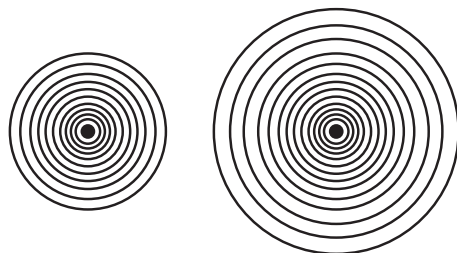


Рис. 2.44. Карты электронной плотности сферически симметричных ионов

ти от направления. В этом проявляется *ненаправленность ионной связи*, отличающей ее от пространственно направленной ковалентной связи. Вместе с тем, электростатическое взаимодействие противоположно заряженных ионов не приводит к полной компенсации их силовых полей. У каждого из них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Это свойство называется *ненасыщаемостью ионной связи*, чем она также отличается от насыщаемой ковалентной связи.

2.5.3. Поляризация ионов

Отклонение от чисто ионной связи можно рассматривать и с других позиций — с точки зрения поляризационного взаимного влияния ионов.

Близкая расположенность противоположно заряженных ионов вызывает их взаимную поляризацию. При сближении ионов электронная плотность смещается относительно их ядер. Сферически симметричное распределение электронной плотности, характерное для свободного иона, нарушается, и в каждом ионе возникает индуцированный дипольный момент $\mu_{\text{инд}}$ (рис. 2.45).

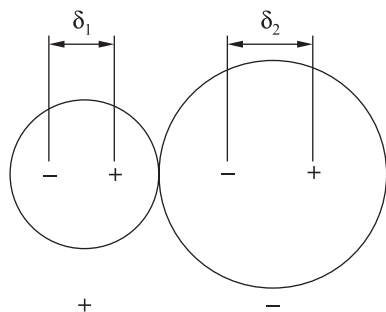


Рис. 2.45. Взаимная поляризация ионов

Этот процесс ведет к понижению степени ионности связи и к росту доли ее ковалентности, он усиливает связь между ионами и приводит к сокращению межатомных расстояний.

Поляризуемость иона, т. е. его способность к поляризации, зависит от типа его электронной структуры, заряда и размера.

При одинаковых зарядах и близких радиусах поляризуемость минимальна у ионов с конфигурацией благородного газа и максимальна у ионов с 18 внешними электронами. В подгруппах с аналогичными электронными структурами и ионными зарядами поляризуемость растет сверху вниз. С удалением вне-

шнего электронного слоя от ядра нарастает экранирующее действие внутренних электронных слоев, и связь внешних электронов с ядром уменьшается. Поляризуемость будет тем меньше, чем больше положительный заряд иона, т. к. рост заряда приводит к упрочнению связи электронов с ядром.

Поляризующее действие самих ионов зависит от их природы. Оно тем значительнее, чем больше заряд иона, меньше его радиус и устойчивее электронная оболочка. Наибольшее поляризующее действие оказывают те ионы, которые сами слабо поляризуются. Так, сильным поляризующим действием обладают катионы небольшого размера: Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} . Наоборот, анионы с большим радиусом (I^- , H^-) сами легко поляризуются. Они смещают свою электронную плотность к поляризующему катиону, и в межъядерном пространстве образуется своеобразный электронный «мостик», благоприятствующий появлению некоторой доли ковалентной связи. Так связь из чисто ионной превращается в ионно-ковалентную.

2.5.4. Степень ионности связи и электроотрицательность атомов

В двухатомных гомоядерных молекулах (H_2 , O_2) существует ничтожная вероятность смещения электронной плотности в сторону одного из одинаковых атомов. Например, оба электрона молекулы H_2 на мгновение могут оказаться вблизи одного из ядер. В методе ВС этот факт описывается суперпозицией резонансных электронных структур (см. п. 2.3.1):



Однако в гетероядерных молекулах ионная составляющая химической связи приобретает вполне определенное значение, и ее можно характеризовать различными способами, например, величиной эффективных зарядов на атомах. Определяющую роль в величине доли ионности связи играет *электроотрицательность атомов* химических элементов, образующих связь.

Электроотрицательность атома — это способность атома данного химического элемента оттягивать на себя электронную плотность от другого атома в образовавшейся химической связи.

Если учесть, что первая энергия ионизации атома J_1 характеризует прочность связи валентного электрона с ядром, а энергия сродства к электрону $E_{\text{ср}}$ — способность атома к присоединению избыточного электрона, то величину электроотрицательности атома логично определить как полуразность этих двух параметров (Р. Малликен):

$$X = \frac{1}{2}(J_1 - E_{\text{ср}});$$

поскольку J_1 и $E_{\text{ср}}$ обычно измеряют в электрон-вольтах, то и X получает ту же размерность. Следовательно, электроотрицательность понимается как обобщенная характеристика атома, позволяющая приблизительно оценивать его влияние на обобществленные электроны молекулы.

Величины $E_{\text{ср}}$ определены далеко не для всех элементов, а для многих из них имеются лишь очень приближенные значения. Поэтому более широкое распространение получили не малликеновские значения электроотрицательностей, а относительные электроотрицательности (ОЭО) атомов элементов. Шкала ОЭО предложена Л. Полингом (1932).

В этой шкале электроотрицательность является безразмерной величиной. Электроотрицательность атома лития условно принимается равной единице, а электроотрицательность атома фтора — четырем. Атомы остальных элементов приобретают значения, приведенные в табл. 2.2. Известны и другие способы оценки электроотрицательностей, на которых мы останавливаться не будем. Примем к сведению, что последовательность расположения химических элементов в разных шкалах электроотрицательности не вполне одна и та же.

На рис. 2.46 приведена зависимость между степенью ионности связи и разностью электроотрицательностей атомов химических элементов. Чем выше разность ОЭО, тем больше процент ионной связи. Из рисунка также следует, что только у фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, для которых $X_B - X_A = 2,8...3,3$, связь можно считать близкой к ионной.

Таблица 2.2

Относительная электроотрицательность атомов
некоторых химических элементов по Полингу

Элемент	X	Элемент	X	Элемент	X
Li	1,0	Ag	1,4	Ge	2,0
Cs	0,7	Al	1,5	H	2,1
K	0,8	Zn	1,5	P	2,1
Rb	0,8	Si	1,8	As	2,2
Na	0,9	Cu	1,8	C	2,5
Ba	0,9	Fe	1,9	S	2,5
Ca	1,0	Co	1,9	Br	2,8
Sr	1,0	Ni	1,9	Cl	3,0
Ba	1,0	Pb	1,9	O	3,5
Mg	1,2	B	2,0	F	4,0

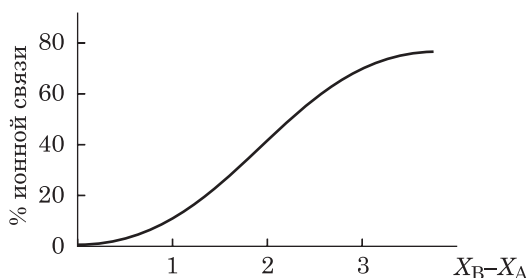


Рис. 2.46. Зависимость степени ионности химической связи от разности электроотрицательностей (по Полингу)

Следует помнить, что приписываемые атомам каждого элемента значение ОЭО не является строгой величиной, т. к. оно зависит от характера химической связи в молекуле. Хороший пример — гетероядерная молекула CO, в которой ОЭО атома кислорода значительно выше ОЭО атома углерода (3,5 и 2,5 соответственно). Однако связь в молекуле практически неполярная, а точнее — есть даже минимальное смещение электронной плотности к атому углерода. Причина столь необычного эффекта состоит в том, что одна из тройных связей молекулы образована по донорно-акцепторному механизму: донором электронов выступает атом кислорода, а акцептором — атом углерода. Очевидно, этот факт сводит на нет разность X_O и X_C .

2.5.5. Ионные радиусы

Информацию о ионных радиусах обычно получают из данных рентгеновской дифракции. Эти данные позволяют определить расстояние между ядрами взаимодействующих атомов, которое принято считать равным сумме ионных радиусов катиона и аниона (рис. 2.47).

Приведем в качестве примера порядок определения ионных радиусов в кристалле хлорида лития. Предполагая, что катионы Li^+ и анионы Cl^- сопри-

касаются друг с другом, из рентгеновских данных находят оба межъядерных расстояния a и b (рис. 2.48):

$$a = r_{\text{Li}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 0,257 \text{ нм},$$

$$b = 2r_{\text{Cl}^-} = a\sqrt{2} = 0,363 \text{ нм}.$$

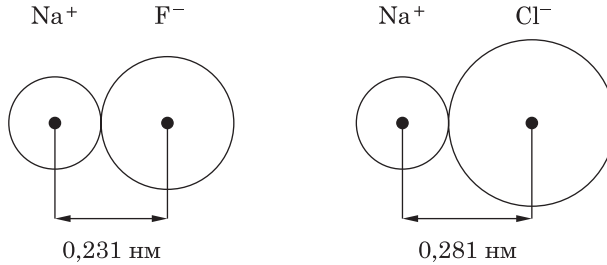


Рис. 2.47. Межъядерные расстояния в ионных кристаллах NaF и NaCl

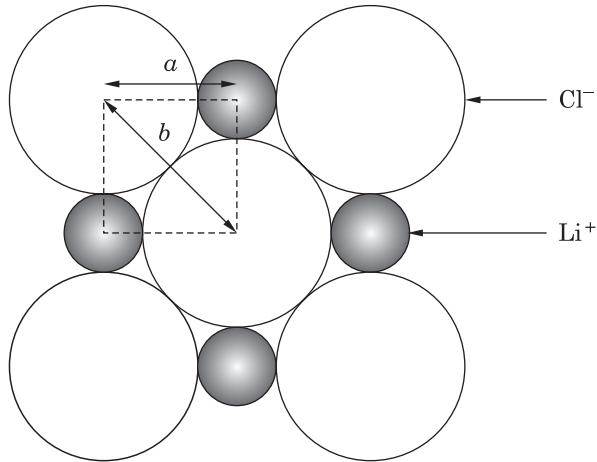


Рис. 2.48. Определение ионных радиусов в кристалле LiCl

Из второго уравнения получают радиус иона хлора: $r_{\text{Cl}^-} = 0,1815 \text{ нм}$. Подстановкой этой величины в первое уравнение находят радиус иона лития:

$$r_{\text{Li}^+} = 0,257 - 0,1815 = 0,0755 \text{ нм}.$$

Сведения о размерах ионов необходимы для понимания многих физических и физико-химических свойств ионных кристаллов. В частности, отношение размеров ионных радиусов в значительной степени определяет координацию и тип ионной структуры.

2.5.6. Типы структур ионных кристаллов

Ионы в ионных кристаллах удерживаются силами электростатического притяжения. Каждому типу ионов в ионной решетке отвечает свое, строго определенное, координационное число. При этом формула любого ионно-

го соединения такова, что она никогда не нарушает электронейтральности кристалла.

Вследствие ненасыщаемости и ненаправленности ионной связи каждый ион стремится окружить себя возможно большим числом ионов противоположного знака — это энергетически выгодно. Однако из-за отталкивания одноименных ионов наибольшая устойчивость кристалла достигается лишь при некоторой определенной взаимной ионной координации.

На рис. 2.49—2.52 даны примеры кристаллических решеток ионных кристаллов. В кристаллической решетке хлорида натрия (рис. 2.49) каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- и, следовательно, имеет координационное число 6. Аналогично, каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ и тоже имеет координационное число 6. Таким образом, кристаллическая решетка NaCl имеет координацию 6:6. У кристаллической решетки хлорида цезия CsCl координация 8:8 (рис. 2.50), а у сульфида цинка (сфалерита) ZnS — 4:4 (рис. 2.51).

Иная, против отношения чисел ионов 1:1, координация кристаллической решетки фторида кальция CaF_2 — 8:4 (рис. 2.52). Каждый ион Ca^{2+} окружен

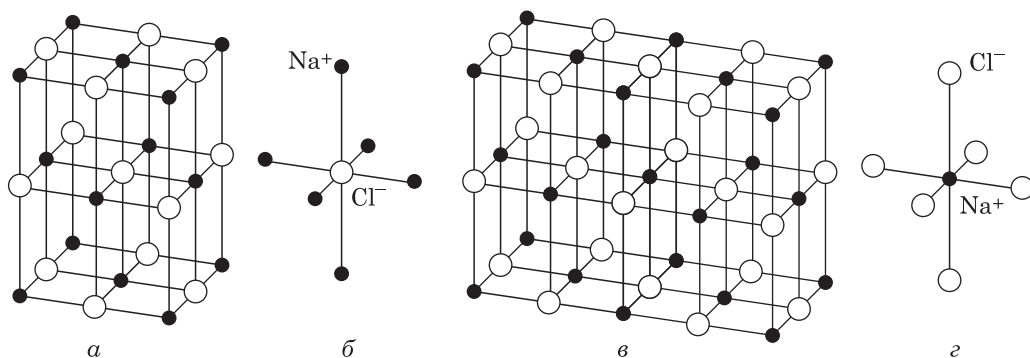


Рис. 2.49. Элементарная ячейка решетки NaCl (а); координационное число иона Cl^- равно шести (б); две элементарные ячейки NaCl с общей гранью (в); координационное число иона Na^+ также равно шести (г)

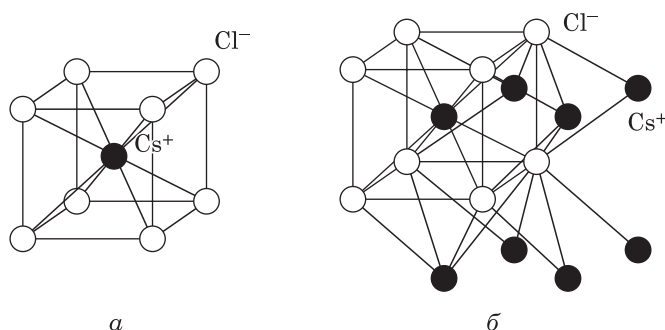


Рис. 2.50. Элементарная ячейка решетки CsCl . Координационное число иона Cs^+ равно 8 (а); координационное число иона Cl^- также равно 8 (б)

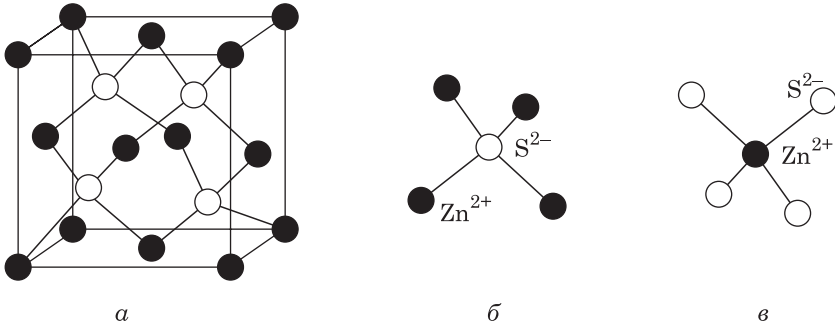


Рис. 2.51. Элементарная ячейка решетки ZnS (а); координационное число иона S²⁻ равно 4 (б); координационное число иона Zn²⁺ также равно 4 (в)

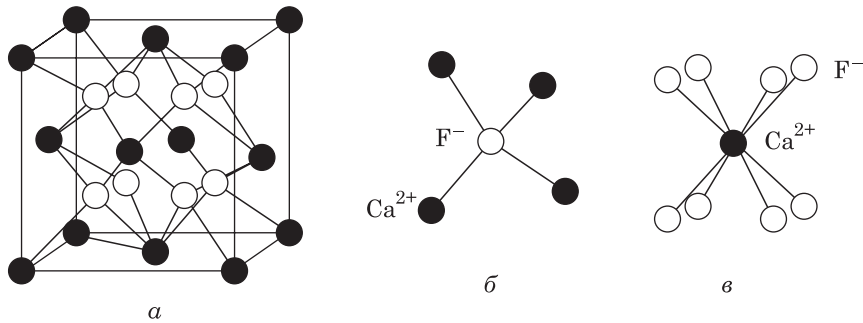


Рис. 2.52. Элементарная ячейка CaF₂ (а); ион F⁻ имеет координационное число 4 (б); ион Ca²⁺ — координационное число 8 (в)

восемью однозарядными ионами F⁻, а каждый ион F⁻ — четырьмя двухзарядными ионами Ca²⁺.

В ковалентных кристаллах координационное число атома зависит от строения наружных атомных орбиталей. Координация и тип структуры ионных кристаллов определяются, главным образом, отношением числа катионов к числу анионов и отношением радиусов катионов и анионов.

В кристаллах типа NaCl, CsCl, ZnS отношение числа катионов к числу анионов равно 1:1. Они принадлежат к стехиометрическому типу AB. Кристалл CaF₂ относится к стехиометрическому типу AB₂. Координация ионов зависит от отношения ионного радиуса катиона А к ионному радиусу аниона В. Как правило, чем больше r_A/r_B , тем больше координационное число. В табл. 2.3 показана зависимость координации от отношения ионных радиусов.

Таблица 2.3

Зависимость координации от отношения ионных радиусов в кристалле

Отношение ионных радиусов r_A/r_B	Координация
$> 0,73$	8:8
0,41—0,73	6:6
0,22—0,41	4:4

Анализируя структуры ионных кристаллов, их обычно рассматривают так, будто бы они состоят из двух проникающих друг в друга подрешеток: катионной и анионной. Например, структура NaCl (рис. 2.49) состоит из кубической катионной и кубической анионной структур. Будучи вложенными одна в другую, они образуют единую *гранецентрированную кубическую структуру*:

$$\left(\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,098 \text{ нм}}{0,181 \text{ нм}} = 0,54; \text{ координация } 6:6 \right).$$

Кубические катионная и анионная структуры CsCl (рис. 2.50) вместе также образуют две взаимопроникающие структуры, приводящие к единой *объемноцентрированной кубической структуре*:

$$\left(\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,169 \text{ нм}}{0,181 \text{ нм}} = 0,93; \text{ координация } 8:8 \right).$$

Этому типу отвечают структуры CsI, NH₄Cl и др.

Структура CaF₂ (рис. 2.52) выглядит как гранецентрированная кубическая решетка, образованная катионами Ca²⁺, внутри которой располагаются ионы F⁻, как бы занимая вершины тетраэдра:

$$\left(\frac{r_{\text{Ca}^+}}{r_{\text{F}^-}} = \frac{0,099 \text{ нм}}{0,136 \text{ нм}} = 0,73; \text{ координация } 8:4 \right).$$

Этому типу структуры отвечают, например, галогениды металлов второй группы и некоторые оксиды щелочноземельных металлов.

Однако многие ионные соединения с заметной долей ковалентной связи не полностью подчиняются общим правилам, изложенным в данном разделе.

2.5.7. Энергия ионной связи.

Энергия кристаллической ионной решетки

Ионные кристаллы (LiF, NaCl и др.) — вещества немолекулярной структуры. В них все ионы прочно связаны друг с другом, по крайней мере, в трех первых координационных сферах*. Весь кристалл представляет собой чередование положительных и отрицательных ионов, причем преимущественное взаимодействие любого иона с каким-то другим ионом противоположного знака установить нельзя. Поэтому *выделить отдельную молекулу в ионном кристалле принципиально невозможно*.

Ионные молекулы можно встретить в газовой фазе, где существуют, кроме простых молекул типа NaCl, молекулярные ассоциаты (NaCl)₂, (NaCl)₃, а также различные сложные ионы (Na₂Cl⁺, NaCl₂⁻).

Энергию связи в таких молекулах можно рассчитать, исходя из законов электростатического взаимодействия. Если рассматривать ионы как неде-

* Координационная сфера — ближайшее окружение данного атома (иона) соседними атомами (ионами).

формируемые заряженные шары с зарядами z^+ и z^- , то силы взаимодействия между ними будут описываться законом Кулона. Изменение же внутренней энергии, вызванное электростатическим притяжением двух изолированных ионов-шаров, запишется уравнением

$$\Delta_{\text{пр}} U = - \frac{|z^+||z^-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

здесь $|z^+|$ и $|z^-|$ — модули зарядов ионов, e — элементарный электрический заряд ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл), ϵ_0 — электрическая постоянная ($8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), r — расстояние между центрами ионов (м). Зависимости энергии притяжения от расстояния $\Delta_{\text{пр}} U = f(r)$ отвечает нижняя пунктирная кривая на рис. 2.53.

На очень малых расстояниях, из-за взаимодействия электронных оболочек, между ионами возникают силы отталкивания. В первом приближении энергию отталкивания считают обратно пропорциональной межъядерному расстоянию в степени n , т. е. $\Delta_{\text{отт}} U \sim 1/r^n$, где r — межъядерное расстояние; n — *показатель Борна*, или *коэффициент борновского отталкивания*. Эта зависимость представлена верхней пунктирной кривой на рис. 2.53.

Показатель Борна n зависит от электронной конфигурации иона. Будучи значительно большим единицы, он указывает, что энергия отталкивания очень быстро уменьшается с межъядерным расстоянием. Так, для хлорида калия, состоящего из электронных аналогов аргона K^+ и Cl^- , показатель Борна равен 9.

Полная энергия взаимодействия двух ионов, находящихся на расстоянии r_0 , равна сумме энергий притяжения и отталкивания. Кривая зависимости $\Delta U = f(r)$ изображена на рис. 2.53 сплошной линией. Минимум отвечает равновесному расстоянию r_0 и энергии в состоянии равновесия U_0 .

От энергии связи в ионной молекуле следует отличать энергию кристаллической ионной решетки.

Энергией кристаллической ионной решетки называется изменение внутренней энергии при образовании 1 моль твердой фазы из газообразных ионов при температуре 0 К.

Эту величину также рассчитывают теоретически, полагая, что кристаллическая решетка состоит из сферических ионов и принимая во внимание все силы притяжения и отталкивания между ионами. Эти силы, очевидно,

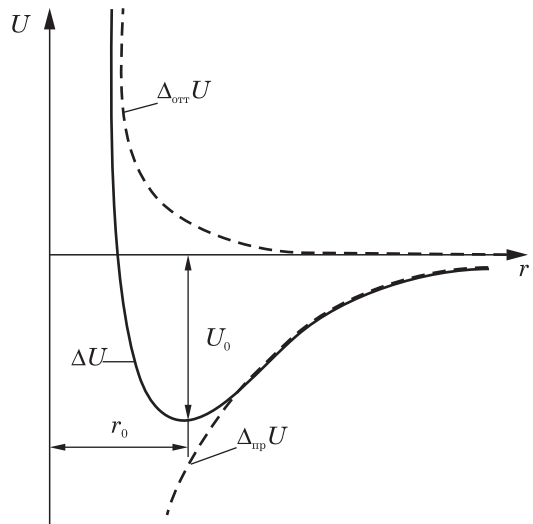


Рис. 2.53. Кривые потенциальной энергии для ионной молекулы

зависят от типа кристаллической решетки и расстояний между ионами (см. рис. 2.49—2.52).

Электростатическое взаимодействие складывается из:

- 1) сил притяжения между соседними катионами и анионами;
- 2) более слабых сил притяжения между удаленными катионами и анионами;
- 3) сил отталкивания между ближайшими одноименно заряженными ионами;
- 4) более слабых сил отталкивания между удаленными одноименно заряженными ионами.

Энергию кристаллической решетки можно рассчитать и на основании ряда экспериментальных данных, используя для этого основной закон термодинамики — закон Гесса, вернее, один из его вариантов, называемый *циклом Борна—Габера*.

Таблица 2.4

Энергии кристаллических решеток, вычисленные по циклу Борна—Габера

Соединение	ΔU_0 , кДж/моль (при 0 К)	Соединение	ΔU_0 , кДж/моль (при 0 К)
NaF	–931	KBr	–675
NaCl	–786	KI	–617
NaBr	–736	AgF	–972
NaI	–671	AgCl	–915
KF	–827	AgBr	–888
KCl	–718	AgI	–858

В табл. 2.4 приведены значения энергии кристаллических решеток для нескольких соединений, найденные по циклу Борна—Габера.

Познакомимся с этим циклом, вычислив энергию кристаллической решетки KCl. На рис. 2.54 искомая величина изображена стрелкой, расположенной справа и направленной вниз. Ей отвечает процесс образования 1 моль $\text{KCl}_{(\text{тв})}$ из газообразных ионов $\text{K}_{(\text{г})}^+$ и $\text{Cl}_{(\text{г})}^-$:



Энергия кристаллической решетки ($T = 0$ К) обозначена $\Delta U_0(\text{KCl})$. Направление стрелки показывает, что образование хлорида калия из ионов сопровождается понижением энергии: $\Delta U_0(\text{KCl}) < 0$. Однако эта величина не может быть измерена в прямом эксперименте.

Подберем серию физических и химических процессов с известными величинами соответствующих энергий. Исходный (нулевой) уровень энергии отвечает 1 моль $\text{K}_{(\text{тв})} + 1/2$ моль $\text{Cl}_{2(\text{г})}$. Превращение этих веществ в 1 моль $\text{KCl}_{(\text{тв})}$ — это измеряемая в опыте величина, которая называется теплотой образования $\text{KCl}_{(\text{тв})}$:



Для $T = 0$ К она обозначена $\Delta_f U_0(\text{KCl})$. Знак «минус» указывает на уменьшение внутренней энергии процесса, что обозначает стрелка слева, направленная вниз.

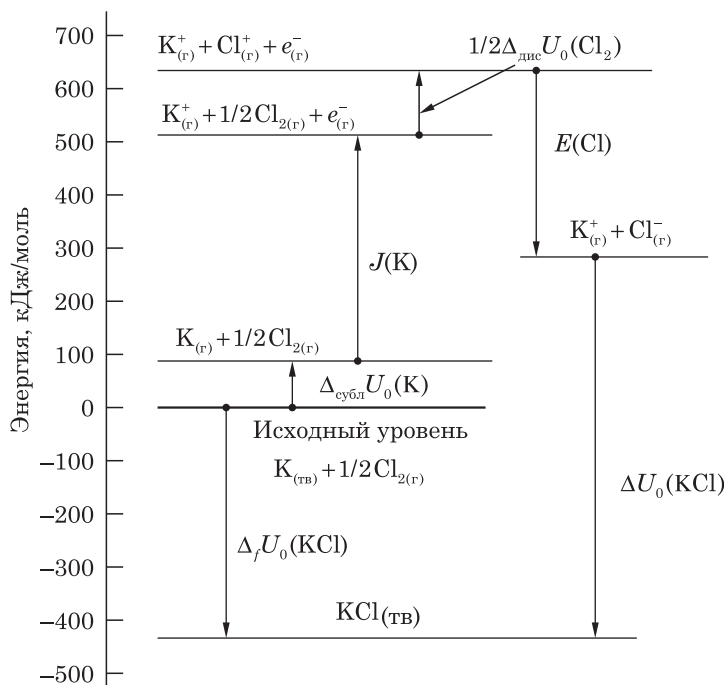


Рис. 2.54. Энергетическая диаграмма процессов образования KCl

По второму варианту процесса переход от тех же исходных веществ к тому же конечному продукту осуществляется стадийным путем при той же температуре. Он состоит в последовательном превращении $K_{(тв)}$ и $1/2 Cl_{2(г)}$ в состояние газообразных ионов $K_{(г)}^+$ и $Cl_{(г)}^-$. Представим, что 1 моль $K_{(тв)}$ вначале подвергается сублимации (испаряется), а затем атомы калия ионизируются, выделяя 1 моль e^- . В свою очередь, $1/2$ моль $Cl_{2(г)}$ сначала диссоциирует на атомы, после чего к 1 моль $Cl_{(г)}$ присоединяется 1 моль e^- . В этом многостадийном процессе необходимо учесть соответствующие изменения внутренней энергии, которые тоже измеряются экспериментально.

Сублимация калия: $K_{(тв)} = K_{(г)}$; $\Delta_{субл} U_0(K) = 90$ кДж/моль;
 ионизация атомов калия: $K_{(г)} = K_{(г)}^+ + e_{(г)}^-$; $J(K) = 419$ кДж/моль;
 диссоциация молекул хлора: $1/2 Cl_{2(г)} = Cl_{(г)}$; $1/2 \Delta_{дисс} U_0(Cl_2) = 121$ кДж/моль;
 присоединение электронов атомами хлора: $Cl_{(г)} + e_{(г)}^- = Cl_{(г)}^-$; $E(Cl) = -349$ кДж/моль.

Последняя величина представляет собой сродство атома хлора к электрону. Знак сродства указывает на убыль внутренней энергии при присоединении e^- к Cl. На рис. 2.54 первым трем процессам соответствуют три стрелки, направленные вверх, четвертому процессу — стрелка вниз.

Согласно закону Гесса (см. п. 4.4), изменение внутренней энергии в реакции не зависит от пути ее осуществления, а определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции. Поэтому изменение внутрен-

ней энергии прямого пути $\Delta_f U_0(\text{KCl})$ равно суммарному изменению внутренней энергии стадийного процесса:

$$\Delta_f U_0(\text{KCl}) = \Delta_{\text{субл}} U_0(\text{KCl}) + J(\text{K}) + 1/2 \Delta_{\text{дис}} U_0(\text{Cl}_2) + E(\text{Cl}) + \Delta U_0(\text{KCl}).$$

Подставляя в это уравнение указанные выше энергии отдельных процессов, найдем энергию кристаллической решетки: $\Delta U_0(\text{KCl}) = -718 \text{ кДж/моль}$.

2.6. Металлическая связь

Подавляющее большинство элементов Периодической системы (более восьмидесяти) относится к металлам. Все они по кристаллическому строению и физико-химическим свойствам существенно отличаются от неметаллов. Отличие вызвано природой химической (металлической) связи между атомами твердых и жидких металлов. Эта связь совсем не похожа на ковалентную. Она характеризуется *дефицитом валентных электронов и отсутствием насыщения и направленности*, что в корне противоречит всем представлениям метода ВС о химической связи.

Причина этого — делокализация валентных электронов по всему объему металлического кристалла. Валентные электроны атомов оказываются «коллективной собственностью» всех положительных ионов кристалла, и их принято называть *обобществленными*, или *коллективизированными*. Такая совокупность электронов получила название *электронного газа* (П. Друде, 1900). Электронный газ обладает «цементирующим» действием, связывая ионы металлов в достаточно прочную систему. Без связующего действия обобществленных электронов положительно заряженные ионы удалились бы друг от друга под действием кулоновских сил отталкивания.

Как сказано ранее, в ионных кристаллах отношение числа катионов и анионов вполне определенное, оно задается возможностями одних атомов к отдаче, а других — к присоединению электронов. Однако в металлических структурах положительные ионы образуются в результате передачи электронов в электронный газ. Следовательно, для металлов нет таких жестких стехиометрических условий, как в ионных кристаллах. Металлы могут образовывать интерметаллические соединения, не подчиняющиеся правилу валентности, а их стехиометрический состав определяется только геометрическим фактором (см. ниже). Сама связь, в отличие от двухцентровой ковалентной, оказывается *многоцентрковой*.

Металлическая связь — многоцентровая химическая связь, возникающая в конденсированном (твердом и жидком) состоянии вещества при дефиците обобществляемых валентных электронов атомов.

Дефицит валентных электронов означает, что связи в металлах никак не могут быть связями ковалентного (локализованного) типа. Например, кристаллическая структура лития с ОЦК решеткой характеризуется восемью ближайшими соседями с одинаковым межъядерным расстоянием 0,303 нм (рис. 2.55, а). Исходя из основных положений метода ВС, восемь одинаковых

химических связей никак не могут быть образованы единственным валентным электроном атома. Приходится считать, что «связывающая сила» каждого электрона атома равномерно распределена между всеми соседями.

Полезно сравнить длину связи в двухатомной молекуле Li_2 (0,267 нм) и кратчайшее расстояние между ядрами в кристалле лития Li_∞ (0,303 нм). Увеличенное межъядерное расстояние в кристалле означает, что связь там ослаблена. В то же время энергия связи в расчете на один атом молекулы Li_2 вдвое меньше аналогичной энергии связи в кристалле Li_∞ . Делокализованные электроны проводимости связывают атомы значительно сильнее, чем локализованные электроны молекулы. Однако если считать, что один атом кристалла образует восемь связей, то энергия, поровну распределенная на каждую связь, оказывается заметно меньше энергии ковалентной связи.

Для образования металлической связи необходимо очень большое количество атомов, входящих в состав твердой или жидкой фазы*. В соединениях из небольшого числа атомов металлическая связь невозможна. Не возникает она и в газообразном состоянии вещества — там между атомами образуется или ковалентная связь, или не образуется никакой связи.

Благодаря делокализации валентных электронов металлы являются хорошими проводниками электрического тока. Под действием электрического поля электронный газ приобретает возможность двигаться в заданном направлении, что и представляет собой электрический ток. Это одно из важных характерных свойств металлических тел.

Другое важное свойство металлов состоит в том, что из-за ненаправленности и ненасыщаемости многоцентровой металлической связи металлические

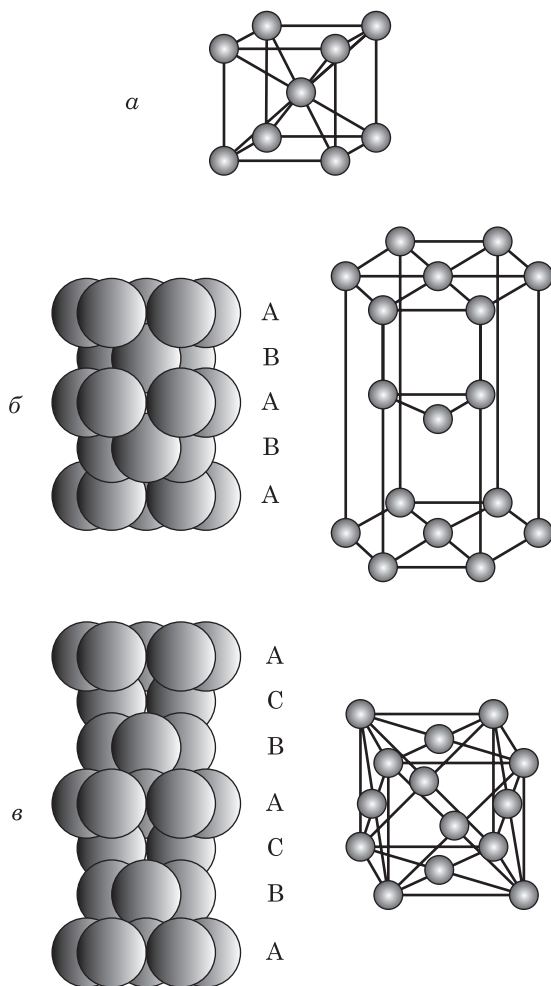


Рис. 2.55. Типичные металлические структуры: а — объемно-центрированная кубическая решетка; б — гексагональная плотная упаковка; в — гранецентрированная кубическая решетка.

* Определение понятия фазы см. в п. 9.1.

кристаллические структуры являются высокосимметричными и высококоординированными. Под влиянием двух противоположных сил — объединяющего действия электронного газа и сил отталкивания между положительно заряженными ионами — последние располагаются на некотором равновесном расстоянии друг от друга, соответствующем минимуму общей энергии системы. При этом строение металлического кристалла определяется чисто пространственно-геометрическим фактором — стремлением атомов скоординироваться наиболее плотным образом, по принципу упаковки бильярдных шаров. Поэтому кристаллические структуры большинства металлов, а подчас и образуемых ими фаз, гораздо проще структур с ковалентными связями. Они сводятся в основном к трем типам кристаллических решеток:

- 1) объемно-центрированной кубической решетки (ОЦК);
- 2) гексагональной плотной упаковки (ГПУ);
- 3) гранецентрированной кубической решетки (ГЦК).

Общее представление об этих структурах можно получить из рис. 2.55. Координационное число для решетки ОЦК равно 8, для решеток ГПУ и ГЦК — 12. Процент заполнения пространства атомами (коэффициент плотности), если рассматривать их условно как твердые шары заданного размера, для ОЦК равен 68,1, а для ГПУ и ГЦК — 74,05. Напротив, в структуре алмаза с направленными и насыщенными ковалентными связями плотность упаковки — всего 34 %, а координационное число — только 4.

Если исходить из модели плотной упаковки атомов-шаров, то можно определить металлический атомный радиус элемента как половину расстояния между атомами. *Металлический атомный радиус* значительно больше его ионного радиуса в каком-либо соединении. Например, радиус иона натрия в кристалле NaCl равен 0,098 нм, а его атомный радиус в кристалле металлического натрия — 0,189 нм. Это говорит о том, что одноименно заряженные ионы металла в металлическом кристалле не могут сближаться так же тесно, как разноименные ионы в ионных соединениях.

В плотных металлических упаковках между атомами располагаются пустоты двух типов: тетраэдрические и октаэдрические. Пустота первого типа окружена четырьмя шарами, второго — шестью. Роль пустот чрезвычайно важна, т. к. в них могут располагаться небольшие атомы таких элементов как водород, азот, углерод, бор, с которыми металл образует или *твердые растворы внедрения*, или химические соединения переменного состава — *фазы внедрения*.

Рассмотренные три простейших типа кристаллических структур металлов довольно близки в энергетическом отношении. Поэтому для большого количества металлов характерно наличие нескольких *полиморфных модификаций*. Так, например, три способа укладки атомов отмечаются у полиморфных модификаций Ca, Sr, La. Для α -, β - и δ -модификаций железа характерна структура объемно-центрированной кубической решетки. Друг от друга эти модификации отличаются лишь магнитными свойствами и параметрами решетки. Четвертая — γ -модификация — построена по типу ГЦК решетки. Четыре модификации обнаружены у Mn, по две у Ti, Zr, Hf и др.

До сих пор речь шла о «чистой» металлической связи. Такая связь в три—четыре раза слабее ковалентной и характерна лишь для щелочных, щелочноземельных и *sr*-металлов III группы. Но в переходных металлах образование связи за счет «электронного газа» имеет подчиненное значение. Особая твердость и высокие температуры плавления переходных металлов обеспечиваются *ковалентной связью*, образованной электронами недостроенных (дефектных) *d*-электронных оболочек. Поэтому энергия связи в кристаллах таких металлов очень высока по сравнению, например, с щелочными металлами: у железа она равна 402 кДж/моль, а у натрия — 109 кДж/моль.

Укажем еще раз, что метод ВС не способен описать металлическую химическую связь. В современной химии она находит объяснение с позиций метода МО и зонной теории твердого тела.

В применении метода МО к молекулам считается, что каждый электрон движется в потенциальном поле всех атомных ядер молекулы. Чтобы молекулярная орбиталь была делокализована, необходимо значительное перекрытие орбитали любого атома с орбиталями более чем одного из его соседей. Хорошей иллюстрацией служит молекула бензола, где *2p*-орбиталь каждого атома углерода одинаково перекрывается с орбиталями обоих соседних атомов. В итоге молекулярные орбитали распространяются на все шесть атомов углерода.

В твердых телах со структурой дальнего порядка метод МО можно распространить на бесконечную совокупность частиц и, таким образом, получить представление об *энергетических зонах*, которые являются основой зонной теории твердого тела.

2.7. Элементы зонной теории твердого тела

В рамках метода МО кристалл выглядит как гигантская молекула с числом атомов порядка постоянной Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$). Принцип образования энергетических электронных уровней кристалла аналогичен принципу их образования в многоатомных молекулах (см. п. 2.4.6).

Рассматривая электронное строение кристалла по методу МО ЛКАО, следует учесть, что число атомных орбиталей, включенных в линейную комбинацию, равно числу рассчитанных молекулярных орбиталей. Но атомов в кристалле очень много, поэтому и атомных орбиталей приходится брать огромное количество. Следовательно, и число молекулярных орбиталей окажется таким же большим. При этом каждой молекулярной орбитали соответствует определенный квантовый энергетический уровень.

В отличие от обычных молекул электронные энергетические уровни кристалла будут вынуждены располагаться на предельно близком расстоянии друг от друга. Дискретный энергетический спектр кристалла фактически станет *непрерывным* (точнее — *квазинепрерывным**), представляя собой непрерывную зону энергетических уровней. Так в кристалле создается зонная структура.

* Приставка «квази» по значению соответствует словам «мнимый», «почти», «близко».

Энергетическая зона кристалла — набор огромного числа энергетических уровней, образовавшихся в результате квантово-механического взаимодействия орбиталей отдельных атомов.

Процесс образования энергетических зон из атомных орбиталей можно упрощенно представить, рассматривая цепочку атомов, имеющих одинаковые по энергии s -орбитали (рис. 2.56). При сближении трех атомов до расстояния порядка 1 нм происходит перекрывание волновых функций и образуется три молекулярные орбитали: центральная — несвязывающая, нижняя — связывающая, и верхняя — разрыхляющая (рис. 2.57). Если объединить в кристалл N атомов, образуется N молекулярных орбиталей, которые создают энергетическую зону. Ширина зоны определяется степенью перекрывания атомных орбиталей, а в конечном счете — энергией взаимодействия атомов.

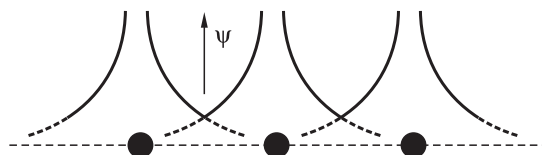


Рис. 2.56. Перекрывание волновых функций (атомных орбиталей) ближайших соседних атомов в твердом теле

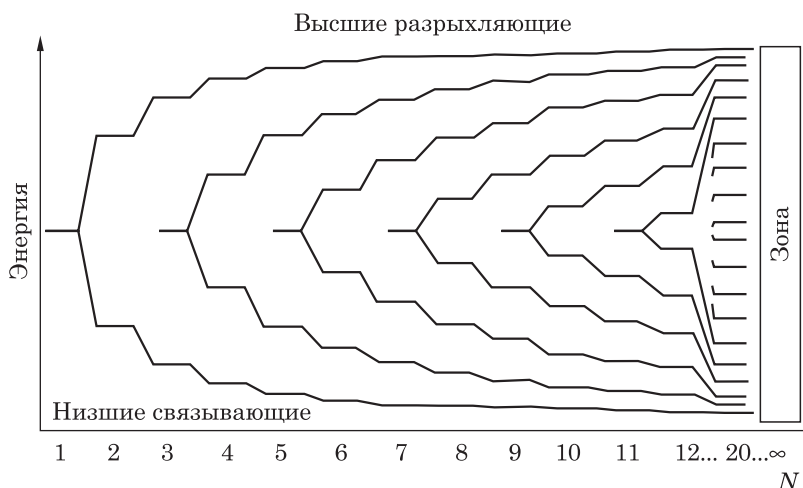


Рис. 2.57. Образование энергетической зоны при линейном расположении N атомов

Заполнение молекулярных орбиталей (уровней зоны) электронами происходит так же, как и в молекулах. В соответствии с принципом наименьшей энергии электроны сначала заполняют самые низкие по энергии уровни. Вырожденные орбитали заполняются электронами так, чтобы суммарный спин был максимальен (правило Хунда), а на каждой молекулярной орбитали должно размещаться не более двух электронов (принцип Паули).

Степень заполнения зоны определяется количеством валентных электронов атомов, образующих кристалл. Так, каждый атом лития имеет единственный ва-

лентный $2s$ -электрон, а потому образовавшаяся энергетическая зона будет заполнена только наполовину (рис. 2.58). В этом случае будет реализовываться металлическая проводимость: по квантовой механике наличие свободных уровней означает возможность перехода электронов под воздействием внешнего электрического поля на более высокие свободные энергетические уровни.

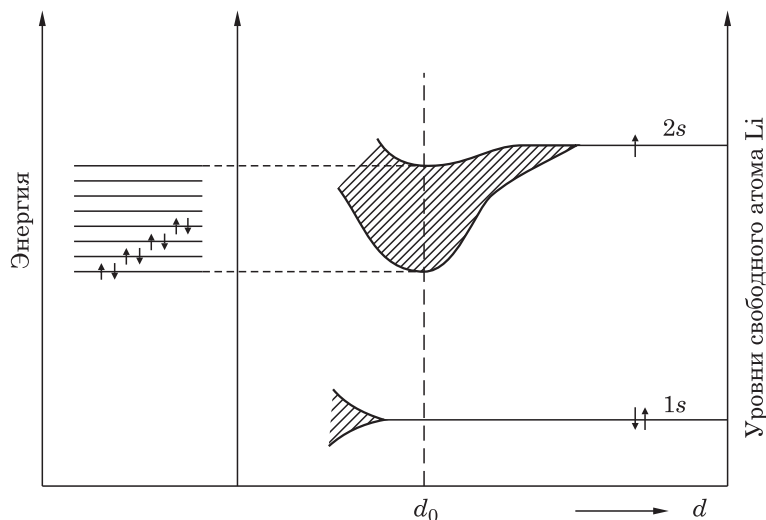


Рис. 2.58. Расщепление энергетических уровней атомов в зону при образовании кристалла лития: d — расстояние между атомами; d_0 — равновесное расстояние [4].

Когда взаимодействующие атомы имеют более одного типа валентных атомных орбиталей, возникает и соответствующее число энергетических зон. Если эти зоны близки по энергии, они могут перекрываться с образованием единой зоны смешанного типа. На рис. 2.59 показана схема перекрывания зон, образованных s - и p -атомными уровнями при их расщеплении. У бериллия, к примеру, на $2s$ -орбитали находится два валентных электрона, и соответствующая $2s$ -энергетическая зона оказывается полностью заполненной. С этих позиций бериллий не должен иметь

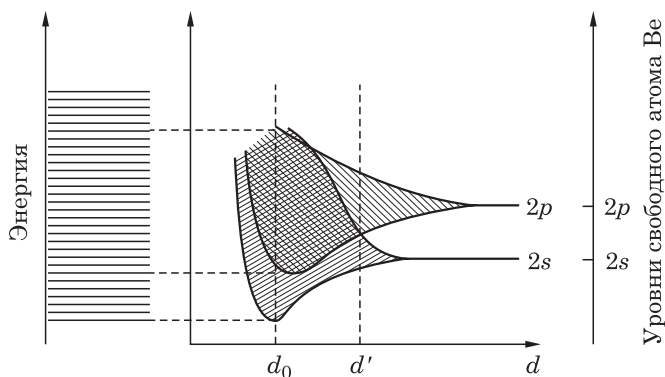


Рис. 2.59. Схема перекрывания зон, образованных s - и p -атомными уровнями при их расщеплении, на примере кристалла бериллия [4]

металлическую проводимость. Но в результате перекрывания двух зон в образовавшейся смешанной зоне появляются свободные энергетические уровни. Их возникновение обязано расщеплению $2p$ -орбиталей, свободных от валентных электронов.

Анализируя рис. 2.58 и 2.59, можно сделать еще несколько выводов. Первыми начинают расщепляться самые высокие по энергии атомные орбитали. Поэтому $2p$ -атомные орбитали бериллия расщепляются при больших межъядерных расстояниях, чем его $2s$ -орбитали. Расщепление усиливается при сближении атомов, и при равновесном межъядерном расстоянии d_0 зоны сильно перекрываются. Если бы атомы кристалла находились на расстоянии больше d' , то перекрывания зон не произошло бы, и бериллий не смог бы иметь металлическую проводимость.

В зависимости от природы кристалла характер перекрывания зон может отличаться от приведенного выше. На рис. 2.60 приведена схема энергетических зон в металлах, полупроводниках и диэлектриках. В металлах, как уже сказано, имеется единая зона смешанного типа (рис. 2.60, а). В полупроводниках и диэлектриках расщепление зон и их перекрывание приводит к образованию энергетического зазора между зоной, полностью заселенной валентными электронами (валентной зоной), и зоной свободных уровней (зоной проводимости).

На рис. 2.60, б, в верхняя зона, зона проводимости, отделена от валентной энергетическим интервалом ΔE , который называется *шириной запрещенной зоны*. В алмазе ширина запрещенной зоны очень велика (5,6 эВ), что делает невозможным переход валентных электронов из нижней зоны в верхнюю даже при сообщении кристаллу значительной энергии. Таким образом, алмаз во всем интервале температур твердотельного состояния является диэлектриком, он не проводит электрического тока. Аналогичная картина образования энергетических зон наблюдается в кристаллах других элементов IV группы Периодической си-

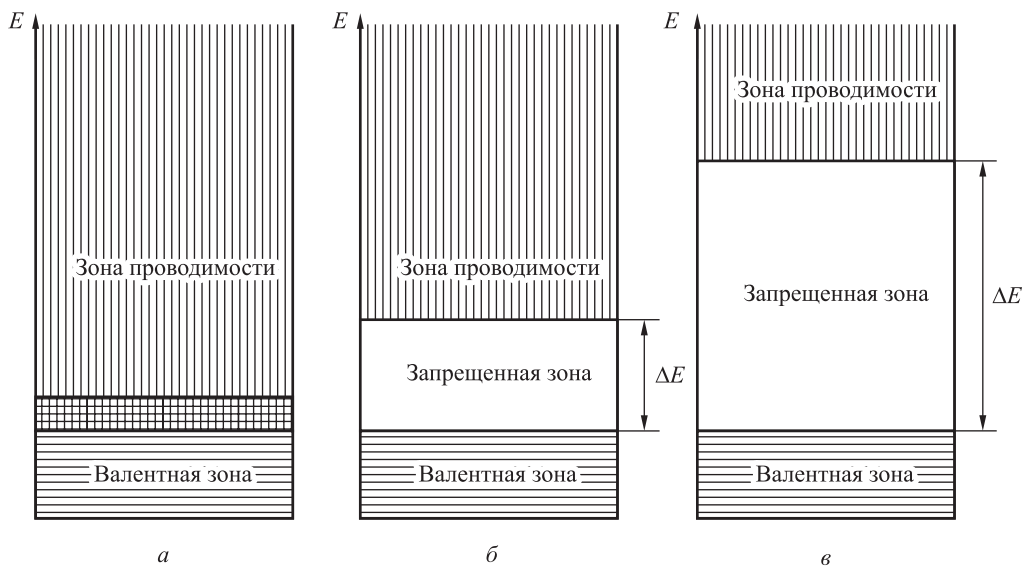


Рис. 2.60. Схема энергетических зон: а — в металле; б — в полупроводнике; в — в диэлектрике.

стемы: кремния, германия и серого олова. Ширина запрещенной зоны кремния равна 1,1 эВ, германия — 0,7 эВ, серого олова — 0,1 эВ. Эти вещества являются полупроводниками, поскольку неширокие запрещенные зоны позволяют некоторой части валентных электронов, при сообщении им дополнительной энергии, переходить из валентной зоны в верхнюю зону (рис. 2.60, б). Такие электроны становятся электронами проводимости. Условно граница между полупроводниками и изоляторами принята равной 3 эВ.

Ширина энергетической зоны (расстояние между ее верхним и нижним уровнями) определяется физико-химической природой материала и при большом числе атомов перестает зависеть от размера образца. С ростом числа взаимодействующих атомов дополнительные уровни распределяются между уже имеющимися, зона как бы «уплотняется», но ширина ее остается неизменной. Расстояние между уровнями в зоне кристалла очень мало. В кристалле объемом 1 м^3 содержится порядка 10^{28} атомов. При ширине зоны 1 эВ среднее расстояние между уровнями в ней порядка 10^{-28} эВ. Это расстояние настолько мало, что энергия в зоне изменяется практически непрерывно.

Для прохождения электрического тока в металлах не требуется никакого внешнего воздействия (температуры, освещения), кроме наложения внешнего поля, т. к. в металле валентная зона не заполнена или перекрывается с зоной проводимости (рис. 2.60, а). Для возбуждения электронной проводимости в полупроводнике электрону, находящемуся в заполненной валентной зоне, необходимо сообщить энергию не меньшую, чем ширина запрещенной зоны ΔE (рис. 2.60, б). Такая энергия может быть сообщена при нагревании или освещении. Поскольку энергия квантов видимого света лежит в пределах 1,5—3,0 эВ, то освещение полупроводника обычно возбуждает его электронную проводимость. Металлы при облучении свою электропроводность не изменяют: вследствие большой концентрации электронов проводимости их число при этом практически не изменяется.

При переходе электрона из валентной зоны полупроводника в зону проводимости в валентной зоне остается *дырка*, т. е. не занятое электроном свободное место. Дырка обладает положительным зарядом, численно равным заряду электрона. Положительные дырки, как и отрицательные электроны, также могут перемещаться при наложении электрического поля. Поэтому в чистом собственном полупроводнике наблюдается электронно-дырочная проводимость. Под действием электрического поля электроны и дырки перемещаются в противоположных направлениях: электроны — к положительному полюсу, дырки — к отрицательному. Оба типа проводимости в кристалле кремния показаны на рис. 2.61.

Появление электрона в зоне проводимости можно трактовать как результат разрыва парноэлектронной ковалентной связи, который оставляет электрон проводимости в объеме кристалла. На месте разрыва связи остается дырка — нескомпенсированный положительный заряд. Дырочную проводи-

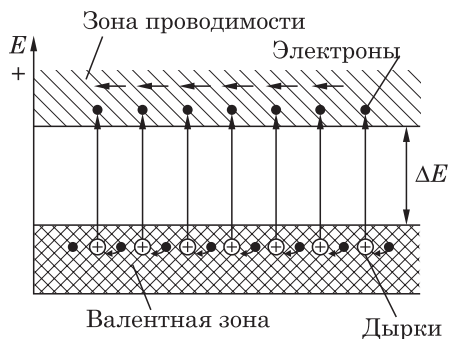


Рис. 2.61. Электронно-дырочная проводимость в чистом собственном полупроводнике

мость можно трактовать как перемещение электрона от соседней ковалентной связи на место дырки. При этом образуется новая дырка, на место которой также может переместиться электрон от соседней связи. Следовательно, дырочная проводимость — это скачкообразное перемещение электронов в валентной зоне против направления электрического поля.

2.8. Электронный газ в металлах

Поведение электронного газа в металлах долгое время уподобляли свойствам обычных молекул, находящихся в газовом состоянии (теория Друде—Лоренца). Позднее выяснилось, что электроны проводимости кинетической теории газов не подчиняются. Известно, например, что даже при температуре 0 К они не покоятся и имеют значительную энергию. Электронный газ — это квантовый газ, описание состояния которого может дать только квантовая механика.

Электроны, участвующие в проводимости, расположены на самом вершине энергетической зоны и обладают, таким образом, максимальной энергией (скорость их поступательного движения имеет порядок 1000 км/с). Так, энергия электронов проводимости в металлическом литии равна 4,74 эВ. Это намного больше кинетической энергии газовых молекул при комнатной температуре: $\frac{3}{2}kT \approx 0,04$ эВ,

где $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К (постоянная Больцмана). Повышение температуры металла вплоть до точки его плавления на энергию электронов практически не влияет. Газ, значительно отличающийся по своему поведению от поведения обычного (молекулярного) газа, называется *вырожденным*. Не смешивайте это понятие с понятием вырождения энергетических уровней атомов и молекул.

Принципиальное различие между металлическими кристаллами и веществами с преимущественно ковалентным типом связи состоит, прежде всего, в разной концентрации электронов проводимости. В металлах даже при 0 К концентрация электронного газа очень высока (каждый атом отдает в электронный газ кристалла в среднем один электрон). В ковалентно-ионных кристаллах при абсолютном нуле электронов проводимости нет, и только при нагреве они появляются за счет разрыва небольшого числа ковалентных связей.

Различные механизмы образования электронов проводимости по-разному сказываются на зависимости удельной электропроводности металлов и неметаллов от температуры. Удельная электропроводность кристалла зависит не только от концентрации электронов проводимости, но и от их *подвижности*. Подвижность электронов определяется степенью их рассеяния различными препятствиями при их движении (рассеянием на примесных атомах и других нарушениях структуры, *фононное рассеяние*, вызванное колебаниями атомов в узлах решетки). Поэтому движение электрона в кристалле представляет собой последовательность прямых отрезков между столкновениями с рассеивающими преградами. Эти отрезки называют *длиной свободного пробега*. Подвижность пропорциональна среднему свободному пробегу l электрона и обратно пропорциональна квадратному корню из температуры:

$$\mu \sim \frac{l}{\sqrt{T}}.$$

Подвижность заряженной частицы — это средняя установившаяся скорость (скорость дрейфа), которую она приобретает в направлении приложенного электрического поля напряженностью 1 В/м:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})).$$

Уравнение удельной электрической проводимости учитывает как концентрацию носителей тока, так и их подвижность:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p),$$

где n и p — концентрации электронов и дырок соответственно; μ_n и μ_p — их подвижности; e — элементарный электрический заряд.

В металлах, где концентрация носителей тока очень велика, главным определяющим фактором электропроводности является электронная подвижность. Она уменьшается с ростом температуры. Поэтому с повышением температуры электропроводность металлов падает. В полупроводниках же, где концентрация носителей быстро растет с температурой, электропроводность увеличивается (концентрация растет быстрее, чем уменьшается подвижность).

2.9. Межмолекулярное взаимодействие

То, что химические вещества молекулярного строения (большинство органических соединений, H_2O , HCl , CS_2) способны находиться в жидком и твердом состоянии, обязано *межмолекулярным взаимодействиям*. Не будь межмолекулярных взаимодействий, такие вещества оставались бы газообразными вплоть до абсолютного нуля температуры.

Межмолекулярные взаимодействия — взаимодействия между молекулами или атомами, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей.

Эти взаимодействия определяют отличие реальных газов от идеальных. От межмолекулярных взаимодействий зависят структурные, спектральные, электрические, термодинамические и другие свойства веществ.

2.9.1. Силы Ван-дер-Ваальса

Исходя из положений теории ковалентной, ионной и металлической связи, часто не представляется возможным объяснить строение и свойства целого ряда веществ в газообразном и конденсированном состоянии. Существуют многочисленные примеры того, что между атомами, например, благородных газов и между неполярными молекулами (H_2 , N_2 , Cl_2 , CH_4 , CO_2 , SF_6) в газообразной, жидкой и твердой фазах могут действовать силы взаимодействия. Эти силы не укладываются в обычные валентные представления, поскольку у таких частиц валентные возможности исчерпаны. Действительно, атомы благородных газов имеют завершенную устойчивую электронную конфигурацию: $1s^2$ (гелий) и ns^2np^6 (остальные элементы). В молекулах других веществ валентные орбитали атомов использованы на образование прочных ковалентных связей или заняты несвязывающими электронами.

Доказательством того, что между рассматриваемыми атомами и молекулами могут действовать *силы притяжения*, служат, например, следующие факты:

- 1) отклонение газов от идеальности, на что указал Ван-дер-Ваальс* (1873), впервые обративший внимание на существование сил притяжения;
- 2) выделение энергии при конденсации благородных газов в жидкую и твердую фазы;
- 3) расширение газов при протекании их через мембрану, сопровождающееся охлаждением (эффект Джоуля—Томсона), т. к. при этом преодолеваются силы притяжения между атомами или молекулами.

Было также показано, что такие силы проявляются в процессах физической адсорбции газов и жидкостей твердыми телами, при растворении газов и др.

Состояние 1 моль идеального газа, как известно, описывается уравнением Менделеева—Клапейрона $pV = RT$, которое не содержит никаких параметров, учитывающих свойства молекул (см. Приложение III). Уравнение Ван-дер-Ваальса для 1 моль реального газа выглядит иначе:

$$(p + p_{\text{внутр}})(V - b) = RT. \quad (2.17)$$

Оно содержит поправку к давлению $p_{\text{внутр}}$, вызванную силами межмолекулярного притяжения и имеющую смысл внутреннего давления, а также поправку к объему b , обусловленную собственным объемом молекул газа. Внутреннее давление $p_{\text{внутр}}$ увеличивается пропорционально квадрату плотности газа, т. е. оно быстро возрастает с уменьшением среднего межмолекулярного расстояния. В честь Ван-дер-Ваальса, предложившего уравнение (2.17), межмолекулярные силы притяжения названы *ван-дер-ваальсовыми*. Их также называют *межмолекулярными* и *остаточными*. Силы Ван-дер-Ваальса — одна из причин отклонения поведения реальных газов от идеальных.

Отметим основные свойства ван-дер-ваальсовых сил.

- 1) Это силы *электрической* природы. Они проявляются на больших расстояниях, чем силы ковалентной или ионной связи. Энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий гораздо меньше энергии ковалентных или ионных связей. Поэтому ван-дер-ваальсовы взаимодействия не образуют новых химических соединений.

Мерой энергии межмолекулярного взаимодействия может служить теплота (энтальпия) испарения жидкостей ($\Delta_{\text{исп}} H$) или теплота (энтальпия) сублимации кристаллов ($\Delta_{\text{субл}} H$). Эта теплота расходуется на преодоление межмолекулярного притяжения. Так, энергия ковалентной связи в молекуле Cl_2 (т. е. энергия диссоциации на атомы) равна 243 кДж/моль, в то время как энергия сублимации кристаллического хлора составляет всего лишь 25 кДж/моль.

- 2) Силы Ван-дер-Ваальса — *дальнодействующие* по сравнению с химическими силами, которые возникают на малых расстояниях. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия изменяется с расстоянием обратно пропорционально r^6 .

* Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс (1837—1923) — голландский физик. Получил уравнение состояния реальных газов и жидкостей, общее дифференциальное уравнение фазовых равновесий в бинарных системах. Автор закона соответственных состояний. Нобелевская премия (1910).

3) Силы Ван-дер-ваальса — *ненасыщаемые* и *ненаправленные*, в отличие от ковалентной связи. Энергия взаимодействия между двумя атомами А и В не зависит от присутствия других атомов. Действительно, энергию взаимодействия трех атомов А, В и D можно рассчитать, подсчитав энергию связи А–В и прибавив аналогичные энергии для пар А–D и В–D.

Ненасыщаемость и ненаправленность ван-дер-ваальсовых сил приводит к тому, что структура молекулярных кристаллов в большинстве случаев основывается на геометрических факторах. Когда структурными единицами служат атомы, возникают, как и в металлических телах, плотные упаковки. Твердые благородные газы Ne, Ar, Kr и Xe образуют гранецентрированные кубические решетки (ГЦК), а He — гексагональную плотную упаковку (ГПУ) с координационными числами атомов, равными двенадцати (рис. 2.62). Молекулярные кристаллы H_2 — тоже гексагональная плотноупакованная структура. Для молекулярных кристаллов I_2 характерна деформированная гранецентрированная кубическая структура (рис. 2.63). В подобных структурах связи между молекулами или атомами не являются валентно-химическими, и при их разрушении (в процессах плавления, испарения) частицы лишь рассредоточиваются, сохраняя характерные физико-химические свойства, что и в твердой фазе.

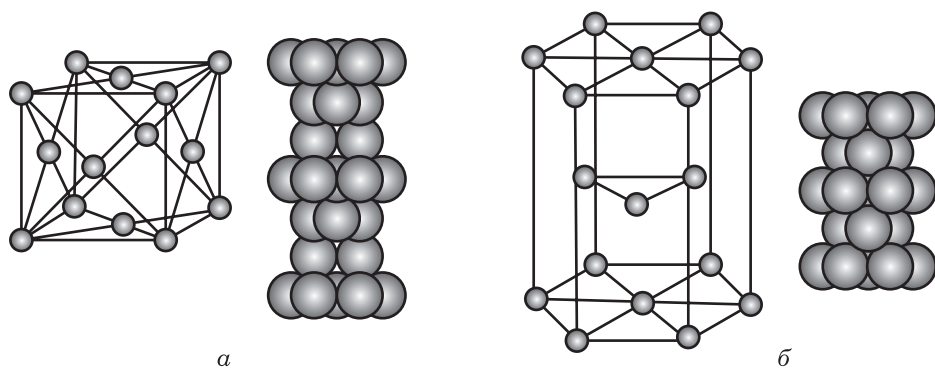


Рис. 2.62. Кристаллические решетки благородных газов и отвечающие им плотные упаковки: а — гранецентрированная кубическая; б — гексагональная.

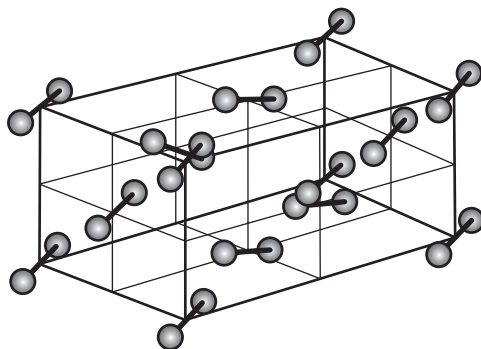


Рис. 2.63. Молекулярная кристаллическая структура I_2

Возникновение дальнедействующих ван-дер-ваальсовых сил объясняют несколькими причинами.

Первая связана с наличием у взаимодействующих молекул постоянных диполей μ_1 и μ_2 . Из-за электростатического притяжения молекулы ориентируются по отношению друг к другу противоположными полюсами, причем наряду с осевым возможно и боковое притяжение диполей. Ориентация создается такой, чтобы потенциальная энергия молекул имела минимальное значение. На рис. 2.64 сцепление диполей изображено волнистыми линиями. Расстояние между геометрическими центрами диполей намного больше собственных размеров молекул. Этот вид взаимодействия называют *ориентационным*, или *диполь-дипольным*. Энергия ориентационного взаимодействия полярных молекул, находящихся на расстоянии r , обратно пропорциональна r^6 и равна

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6}. \quad (2.18)$$

Знак минус означает, что при сближении молекул энергия понижается, а следовательно, молекулы взаимно притягиваются. Чем выше полярность молекул, тем выше энергия их ориентационного взаимодействия.

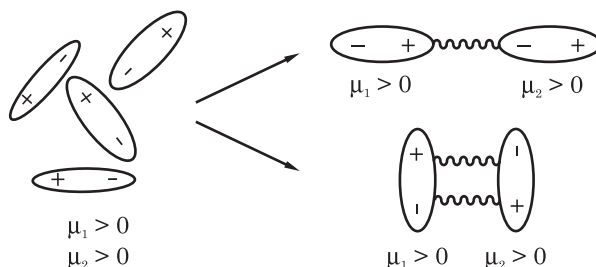


Рис. 2.64. Ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие

Ориентационное взаимодействие проявляется тогда, когда его энергия соизмерима с тепловой энергией $\frac{3}{2}kT$ молекулы (при $T = 298$ К около $6 \cdot 10^{-21}$ Дж $\approx 0,04$ эВ). С повышением температуры увеличивается энергия теплового движения молекул, и ориентационное взаимодействие исчезает. Действительно, энергия ориентационного взаимодействия, как это следует из (2.18), обратно пропорциональна абсолютной температуре.

Данный вид взаимодействия можно распространить на ион-дипольное притяжение, когда молекулярный диполь ориентируется к иону противоположным полюсом (рис. 2.65). Такое взаимодействие проявляется при диссоциации молекул или ионных кристаллов в полярных растворителях с образованием гидратов (сольватов); например, $K^+ \cdot (H_2O)_n$ и $F^- \cdot (H_2O)_p$.



Рис. 2.65. Ион-дипольное взаимодействие; Z^- и Z^+ — заряды иона

Вторая причина ван-дер-ваальсовых сил также имеет электростатическую природу и носит название *индукционного взаимодействия*, или *эффекта Дебая**. Полярная молекула наводит (индуцирует) своим полем так называемый индуцированный дипольный момент на неполярной молекуле. Это также приводит к взаимному притяжению молекул (рис. 2.66), энергия которого равна

$$E_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}, \quad (2.19)$$

где α — средняя поляризуемость неполярной молекулы, μ — момент наведенного диполя, r — расстояние между центрами диполей. Для индукционного взаимодействия, как указывает уравнение (2.19), $E_{\text{инд}}$ тоже обратно пропорциональна r^6 .

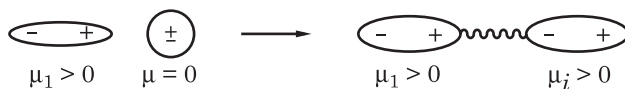


Рис. 2.66. Индукционный эффект Дебая: $\mu_1 > 0$ — дипольный момент полярной молекулы; $\mu = 0$ — дипольный момент неполярной молекулы; $\mu_i > 0$ — момент индуцированного диполя.

Рассмотренные эффекты и отвечающие им уравнения не могут быть использованы для объяснения существования конденсированного состояния в благородных газах, водороде, азоте, галогенах, диоксиде углерода, метане и других неполярных веществах. Для них $E_{\text{ор}}$ и $E_{\text{инд}}$ всегда равны нулю. Следовательно, существуют еще какие-то силы, объясняющие притяжение между неполярными частицами. Ф. Лондон (1930) на основе квантово-механических представлений разработал теорию *дисперсионного взаимодействия*, установив при этом третью причину ван-дер-ваальсовых сил.

В атомах и молекулах, не имеющих постоянного дипольного момента, из-за движения электронов всегда создаются мгновенные диполи. В несколько огрубленном виде это можно объяснить так. Мгновенное расположение двух электронов в атоме гелия, показанное на рис. 2.67, образует диполь, отрицательный полюс которого расположен слева по рисунку, а положительный полюс, созданный ядром, — справа. Вследствие чрезвычайно быстрого движения электронов атом не обладает дипольным моментом постоянного направления: в среднем по времени его дипольный момент строго равен нулю. Но при сближении атомов мгновенные диполи начинают взаимодействовать, они оказываются сориентированными относительно друг друга. В таком случае говорят о *корреляции электронов*, т. е. об их взаимном избегании,

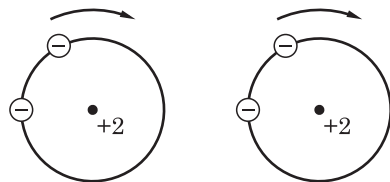


Рис. 2.67. Упрощенная модель синхронного взаимодействия между мгновенными диполями атомов гелия

* Петер Дебай (1884—1966) — голландский физик и физикохимик. Основные работы по физике рентгеновских лучей, дипольным моментам молекул, теории сильных электролитов, теплоемкости твердых тел. Разработал метод адиабатического размагничивания, позволяющий достигать очень низких температур. Нобелевская премия (1936).

вызванном электростатическим отталкиванием. Энергия взаимодействующих диполей оказывается несколько ниже, чем энергия изолированных.

Согласно Лондону, электроны в атомах и молекулах можно уподобить колеблющимся в околоядерном пространстве частицам-осцилляторам. Энергия пространственного (трехмерного) осциллятора равна $3\hbar\omega_0/2$, где \hbar — постоянная Планка, ω_0 — частота осциллятора (порядок этой величины 10^{15} – 10^{16} с $^{-1}$). Понижение энергии, вызванное взаимодействием двух осцилляторов, есть энергия взаимодействия между атомами благородных газов или неполярными молекулами (формула Лондона):

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3\alpha^2\hbar\omega_0}{4r^6},$$

где α — поляризуемость атома или молекулы, r — расстояние между частицами. Эти силы были названы *дисперсионными*, или *лондоновскими*. Энергия дисперсионного взаимодействия тоже обратно пропорциональна r^6 . Как было показано Лондоном, значение $\hbar\omega_0$ равно энергии ионизации J атома:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3Ja^2}{4r^6}. \quad (2.20)$$

Отметим универсальность, всеобщность дисперсионных сил: они проявляются при взаимодействии атомов благородных газов, неполярных и полярных молекул. Причина — во всех частицах есть движущиеся электроны. Но для неполярных частиц дисперсионные силы — единственный источник образующейся между ними ван-дер-ваальсовой связи.

Дисперсионные силы тем значительнее, чем выше поляризуемость атомов и молекул. Поэтому при переходе от гелия к радону прочность межмолекулярной связи возрастает. Это видно из кривых изменения потенциальной энергии ван-дер-ваальсового притяжения двух атомов гелия и двух атомов аргона (рис. 2.68).

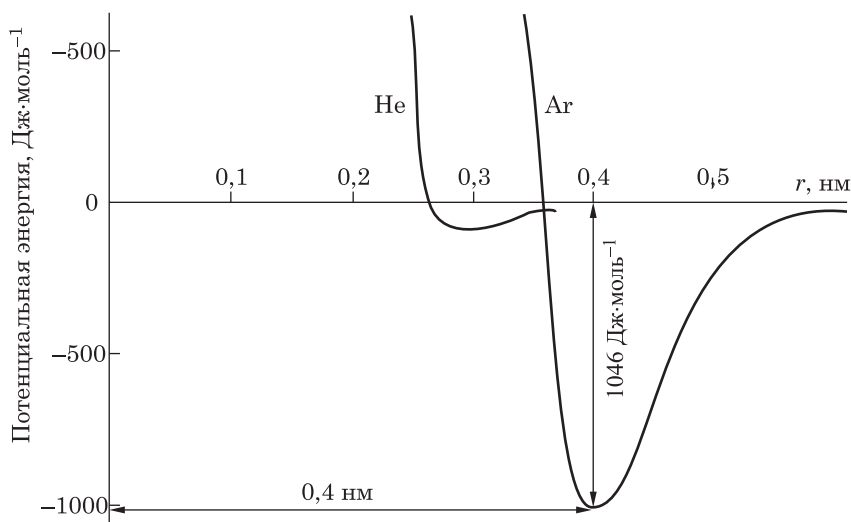


Рис. 2.68. Потенциальные кривые для ван-дер-ваальсова притяжения между двумя атомами гелия (слева) и двумя атомами аргона (справа)

Энергия связи He—He составляет 76,1 Дж/моль, а связи Ar—Ar значительно больше — 1046 Дж/моль, что объясняется более легкой поляризацией электронной плотности массивных атомов аргона и возникновением больших по величине мгновенных диполей.

Все три эффекта, из которых складывается энергия ван-дер-ваальсового притяжения, проявляются одновременно, но в разной степени, в зависимости от природы взаимодействующих частиц. Это видно из табл. 2.5, в которой приводится относительный вклад различных видов ван-дер-ваальсова притяжения в общую энергию взаимодействия: $E = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}$. С повышением полярности частицы доля энергии дисперсионного взаимодействия в общей энергии уменьшается.

Таблица 2.5

Относительный вклад энергий ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий в общую энергию притяжения атомов и молекул, %

Вещество	Дипольный момент, Д	%		
		$E_{\text{ор}}$	$E_{\text{инд}}$	$E_{\text{дисп}}$
Хе	0	0	0	100
СО	0,11	0,005	0,084	99,911
HI	0,42	0,09	0,44	99,47
HBr	0,79	3,33	2,18	94,49
HCl	1,08	14,4	4,2	81,4
NH ₃	1,46	44,9	5,3	49,8
H ₂ O	1,86	76,9	4,1	19,0

Как уже упоминалось, энтальпия испарения жидкости $\Delta_{\text{исп}} H$ может служить мерой межмолекулярного взаимодействия, поскольку представляет собой энергию, расходуемую на преодоление межмолекулярного притяжения при превращении жидкости в пар. То же можно сказать и о температуре кипения $T_{\text{кип}}$. В табл. 2.6 для нескольких веществ указаны температуры кипения

Таблица 2.6

Температуры кипения и энтальпии испарения некоторых веществ

Вещество	$T_{\text{кип}}$, К	$\Delta_{\text{исп}} H$, кДж/моль
Ar	87,00	7,607*
Kr	119,75	9,029*
Xe	165,05	16,02*
CH ₄	111,57	8,197
C ₂ H ₆	184,52	14,63
C ₃ H ₈	231,09	18,78
C ₅ H ₁₂	309,22	25,79
H ₂ O	373,15	40,66
C ₂ H ₅ OH	351,52	38,58

*Теплота сублимации кристалла при $T = 0$ К.

ния и энтальпии испарения. Их небольшие значения еще раз подчеркивают слабость ван-дер-ваальсовых сил, однако для разных жидкостей эти величины далеко не одинаковы. В частности, по указанным параметрам выделяют H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Об этом речь пойдет ниже.

Межмолекулярное ван-дер-ваальсово притяжение в кристаллах, жидкостях и плотных газах уравнивается силами *межмолекулярного отталкивания*, которые возникают между электронными оболочками атомов и молекул, а также между атомными ядрами. Силы межмолекулярного отталкивания иногда считают отдельным видом ван-дер-ваальсовых сил.

Отталкивание возникает на малых расстояниях и чрезвычайно быстро нарастает с уменьшением межмолекулярного расстояния r . Энергия межмолекулярного отталкивания обычно задается приближенным выражением вида

$$E_{\text{отт}} = +\frac{b}{r^n},$$

где b — постоянная отталкивания, $n = 9\text{--}12$. Оба параметра b и n зависят от природы взаимодействующих частиц. Столь крутая зависимость $E_{\text{отт}}$ от r устанавливает предел сближения молекул, который практически определяется «размерами» их электронных оболочек.

Итак, ван-дер-ваальсовы силы притяжения атомов и молекул способствуют превращению многочисленных веществ из газообразного состояния в конденсированное состояние (органические соединения, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, O_2 , N_2 , CO_2 , F_2 , Cl_2 , CO, HBr, CS_2 и др.). Эти силы весьма слабы по сравнению с ковалентной, ионной и даже металлической связью. Поэтому вещества, в которых они проявляются, отличаются невысокими энтальпиями плавления, испарения и сублимации, низкими температурами плавления и кипения, а часто и невысокой плотностью вследствие рыхлости структур, создаваемых асимметричностью молекул.

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия играют большую роль в химических реакциях, идущих в растворах и на поверхностях, в каталитических процессах. Их исследование дает многое для понимания природы межмолекулярных взаимодействий, которые важны для различных отраслей знаний: химии, физики, молекулярной биологии, кристаллографии, химии поверхностей, науки о полимерах, коллоидах и др.

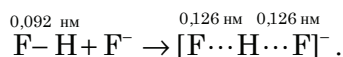
2.9.2. Водородная связь

Высокие теплоты испарения таких жидкостей, как вода, спирты, карбоновые кислоты (~ 40 кДж/моль) не могут быть объяснены только ван-дер-ваальсовым взаимодействием, энергия которого на порядок меньше приведенной величины. В перечисленных выше веществах обнаружено объединение молекул в димеры, тримеры и более сложные ассоциаты. Все приведенные факты объясняются существованием особого межмолекулярного взаимодействия, называемого *водородной связью*.

Водородная связь — специфическое межатомное взаимодействие, обязательными участниками которого являются положительно поляризованный, химически связанный атом водорода и отрицательно поляризованный, химически связанный атом (обычно F, O или N, реже Cl или S).

Водородная связь обусловлена уникальными свойствами положительно поляризованного атома водорода молекулы $\text{XA}^{\delta-}\text{H}^{+\delta}$. Атом $\text{H}^{+\delta}$, в значительной степени лишенный своей электронной оболочки, обладает малым размером. Это позволяет ему максимально сблизиться с электроотрицательным атомом $\text{B}^{\delta-}$ другой молекулы $\text{B}^{\delta-}\text{Y}^{+\delta}$ и образовать с ним дополнительную связь. При этом образуется комплекс $\text{XA}-\text{H}\cdots\text{BY}$, в котором межмолекулярная водородная связь обозначена многоточием.

Отличительной чертой этого комплекса является водородный мостик $\text{H}\cdots\text{B}$. В этом комплексе межатомные расстояния $r(\text{A}-\text{H})$ и $r(\text{H}\cdots\text{B})$ неравновалены: обычно $r(\text{A}-\text{H}) < r(\text{H}\cdots\text{B})$ в соответствии с различной энергией связей $\text{A}-\text{H}$ и $\text{H}\cdots\text{B}$. Но в то же время образование водородной связи $\text{H}\cdots\text{B}$ деформирует связь $\text{A}-\text{H}$, удлинняет ее, смещая атом H к атому B . В пределе атом водорода может быть связанным с обоими атомами в равной степени (как, например, в ионе $[\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F}]^-$). Образование иона $[\text{HF}_2]^-$ представляется следующей схемой:



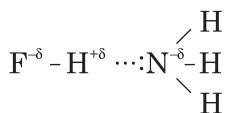
В этом случае водородная связь называется *симметричной*.

Как сказано выше, при образовании водородной связи большую роль играет почти «оголенный» протон $\text{H}^{+\delta}$, который вначале взаимодействует электростатически с электроотрицательным атомом $\text{B}^{\delta-}$, создавая ориентационный эффект. Далее протон $\text{H}^{+\delta}$ производит значительное поляризующее влияние на электронные оболочки атома $\text{B}^{\delta-}$, оттягивая их на себя. В итоге возникают силы Ван-дер-Ваальса. И, наконец, происходит перенос неподеленной электронной пары от донора $\text{B}^{\delta-}$ к акцептору $\text{H}^{+\delta}$, что образует водородную связь с некоторой долей ковалентности. На ковалентный вклад указывают сравнительно малые длины и достаточно высокие энергии связи, иногда приближающиеся к энергии обычных связей в двухатомных молекулах (до 150—200 кДж/моль).

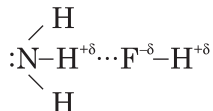
Таким образом, энергия водородной связи складывается из энергии электростатического притяжения, энергии поляризации и энергии ковалентного (донорно-акцепторного) взаимодействия.

Существуют *слабые* и *сильные* водородные связи. В первом случае энергия связи составляет 8—40 кДж/моль, во втором — 120—250 кДж/моль. Чем сильнее выражены донорные свойства атома $\text{B}^{\delta-}$ и чем сильнее акцепторные свойства молекулы $\text{XA}-\text{H}$, тем прочнее водородная связь. Сильные донорные свойства присущи атомам с малым потенциалом ионизации, т. к. их электронные оболочки легко поляризуются. Наибольшей прочностью, как известно, обладают короткие связи. В случае слабой водородной связи $r(\text{A}-\text{H}) < r(\text{H}\cdots\text{B})$, в случае сильной — обе длины сопоставимы, а в ионе $[\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F}]^-$ они даже одинаковы.

Например, в ассоциате



где молекула HF — акцептор, а молекула NH₃ — хороший донор, возникает довольно прочная водородная связь с энергией 54,73 кДж/моль. Здесь все благоприятствует делокализации электронной плотности, т. е. переносу электрона от донора к акцептору. Но в ассоциате



молекула HF — слабый донор электронов, и условия для переноса заряда менее благоприятны. Этим почти в 9 раз понижается энергия водородной связи, до 6,3 кДж/моль.

Несмотря на прошедшие более 100 лет со времени открытия этого вида связи, единая ее теория пока не создана. Слабые водородные связи с малой энергией и асимметричным расположением атома водорода (ближе к атому А) обычно описываются с позиции электростатического, ван-дер-ваальсового и донорно-акцепторного взаимодействий. Сильные водородные связи, характеризующиеся большей энергией, относительно малой длиной и симметричным расположением атома водорода, интерпретируются как системы с делокализованной электронной плотностью, сходные с трехцентровой связью в молекуле диборана B₂H₆.

По своим свойствам водородная связь *насыщаема и направлена*. Насыщаемость заключается в способности атома водорода образовывать с атомом электроотрицательного элемента лишь одну водородную связь. Она отличается направленностью по отношению к атому водорода. Направленность водородной связи оказывает сильное влияние на структуру многочисленных веществ в различных агрегатных состояниях. Ассоциация молекул за счет направленных и насыщенных водородных связей приводит к образованию димеров и полимеров. Последние могут иметь линейное, спиралевидное, зигзагообразное, разветвленное, циклическое, слоистое или каркасное строение. Это одномерные, двумерные или трехмерные структуры.

Так, фтороводород во всех агрегатных состояниях полимеризован ((HF)_n) и образует зигзагообразные полимерные молекулы (n = 2—6) или циклическую структуру H₆F₆ (рис. 2.69, а, б). Карбоновые кислоты в газовой и жидкой фазах существуют в виде димеров (рис. 2.69, в). Особо следует остановиться на свойствах воды. Если бы не межмолекулярные водородные связи, то, как показывают расчеты, вода кристаллизовалась бы при –100 °С и кипела бы при +80 °С. Этим же объясняются неожиданно высокие температуры плавления и кипения воды по сравнению с другими водородными соединениями элементов главной подгруппы VI группы — H₂S, H₂Se, H₂Te. Аналогичные аномалии обнаруживают жидкий аммиак и фторид водорода (рис. 2.70).

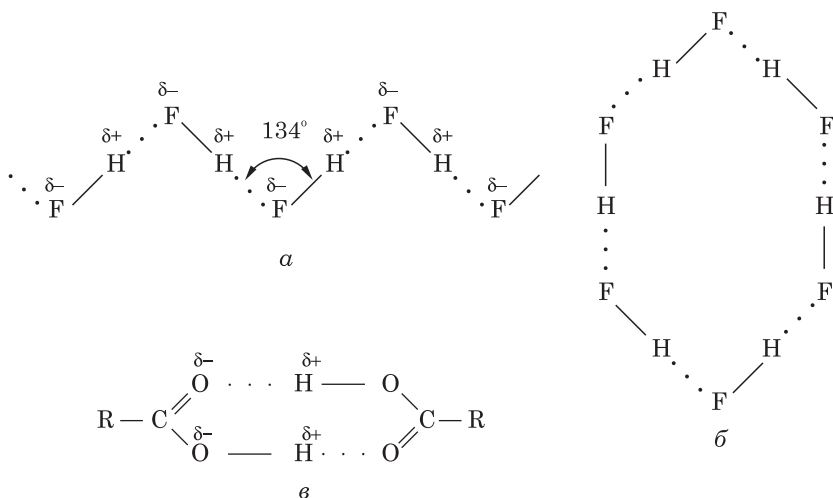


Рис. 2.69. Водородные связи между молекулами HF (а, б) и молекулами карбоновой кислоты (в)

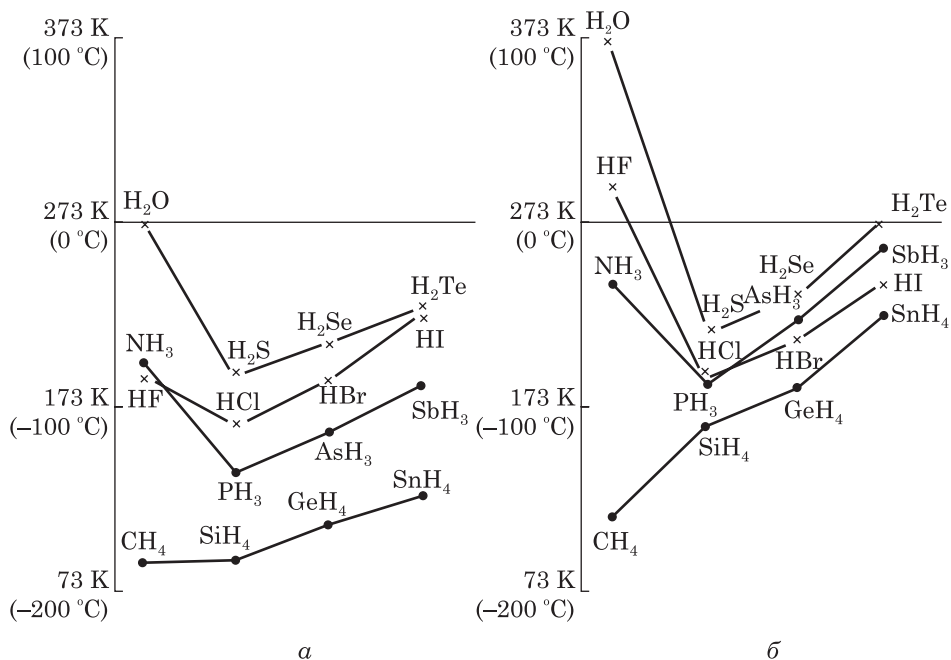


Рис. 2.70. Температуры плавления (а) и кипения (б) бинарных соединений элементов IV, V, VI и VII групп с водородом

Еще одна особенность воды состоит в том, что водородные связи способствуют образованию рыхлой каркасной кристаллической структуры (рис. 2.71), из-за чего лед обладает заметно меньшей плотностью, чем жидкая вода при

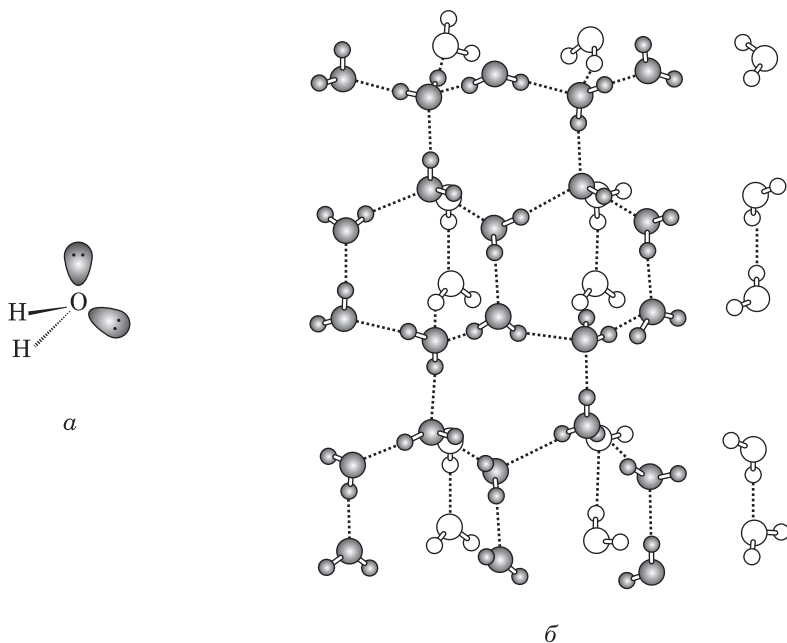


Рис. 2.71. Относительное расположение в молекуле воды двух атомов водорода и двух свободных электронных пар (а), способствующих образованию трехмерного каркаса льда (б)

температуре плавления. При плавлении льда исчезает около 30 % водородных связей, частично разрушается каркасная структура, приводя к сближению молекул H_2O и повышению плотности. Таким образом, в жидкой воде частично сохраняется структура водородных связей кристаллического льда. Она как бы состоит из областей (кластеров) молекул, связанных водородными связями. При дальнейшем повышении температуры кластеры разрушаются, и объем жидкой фазы уменьшается (плотность растет). Это продолжается до температуры 4°C , при которой вода имеет максимальную плотность. Выше 4°C ее плотность монотонно снижается. Жизнедеятельность живых и растительных организмов в водоемах поддерживается благодаря тому, что в условиях суровых зим лед меньшей плотности не погружается на дно, и водоемы редко промерзают до дна.

Благодаря водородным связям такие свойства, как высокие теплоемкость, энтальпия плавления и энтальпия испарения делают воду эффективным термостатом, поддерживающим в умеренных пределах температуру на поверхности Земли.

Помимо межмолекулярных водородных связей довольно широкое распространение имеют и *внутримолекулярные* водородные связи, возникающие между атомами одной и той же молекулы. Особенно это характерно для органических веществ. Например, в молекуле *орто*-нитрофенола атом кислорода нитрогруппы связан с атомом водорода гидроксидной группы (рис. 2.72). Устойчивости связи $\text{O} \cdots \text{H}$ способствует образование шестичленного цикла I,

в котором нет излишнего напряжения связей, т. к. валентные углы CNO и CON сохраняются почти неизменными. В молекулах *пара*- и *мета*-нитрофенолов внутримолекулярные водородные связи отсутствуют из-за отдаления атома водорода гидроксидной группы от атома кислорода нитрогруппы. Такие молекулы объединяются в ассоциаты межмолекулярной водородной связью. В результате температуры плавления и кипения *орто*-нитрофенола соответственно равны 45 и 215 °С, а *пара*-нитрофенола значительно выше: 114 и 279 °С.

Можно дать и другие примеры образования межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей и влияния их на структуру и свойства соединений. Но уже из сказанного следует, что водородная связь встречается очень часто в неорганических и в органических веществах, в полимерах, белках, живых организмах — везде, где содержатся атомы водорода, кислорода, азота, фтора и присутствуют молекулы воды, этого весьма распространенного в природе вещества и являющегося к тому же универсальным растворителем.

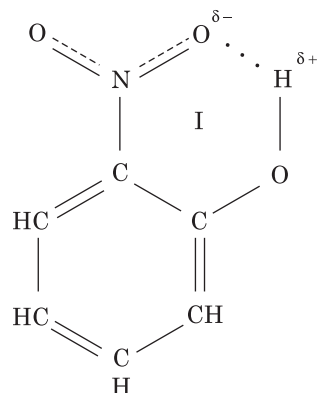


Рис. 2.72. Внутримолекулярная водородная связь в *орто*-нитрофеноле

Упражнения*

2.1. На основе метода ВС объясните, почему: а) молекула CH_4 имеет тетраэдрическое строение, а радикал CH_3 — плоское; б) молекула CO_2 имеет линейное строение, а молекула SO_2 — угловое; в) обе молекулы — CO_2 и CS_2 — имеют линейное строение.

2.2. Молекулы CO_2 и CS_2 имеют линейное строение. Каков дипольный момент этих молекул?

2.3. Молекула озона O_3 имеет дипольный момент 0,5 Д. Какую форму имеет эта молекула?

2.4. Каков тип химической связи в молекулах: N_2 , CO_2 , H_2S , H_2O , PCl_3 , ZnS , MgO , NaF , Rb_2O ?

2.5. В сторону какого атома смещена поделенная электронная пара в следующих молекулах: HBr , H_2S , H_2O , OF_2 , CO_2 , CF_4 , CCl_4 , CH_4 , NO , PCl_3 ?

2.6. Расположите в ряд по возрастанию степени ионности следующие соединения: CBr_4 , AlBr_3 , AgCl , SiCl_4 , N_2 , HF , BaS , CsCl , ZnS .

2.7. Приведите примеры хлоридов с преимущественно ионным характером связи.

2.8. Укажите в молекулах HCOOH и CH_3COOH наиболее и наименее полярные связи.

* Упражнения заимствованы из [5].

2.9. На основе рис. 2.32, б объясните, почему не образуется ковалентная связь между двумя атомами гелия: $\text{He} + \text{He} = \text{He}_2$.

2.10. Для термохимических расчетов энергию химических связей обычно приводят не при $T = 0 \text{ K}$, а при стандартной температуре 298,15 K.

Известно, что при $T = 298,15 \text{ K}$ образование молекул азотной кислоты из атомов в идеальной газовой фазе ($\text{H} + \text{N} + 3\text{O} = \text{HNO}_3$) сопровождается выделением 1562,2 кДж/моль энергии. Выразите в электрон-вольтах среднюю энергию связи в молекуле азотной кислоты при стандартной температуре.

Ответ: 4,048 эВ.

2.11. Энергия отрыва атома водорода от молекул NH , NH_2 и NH_3 в идеальной газовой фазе при $T = 0 \text{ K}$ соответственно равна 347,3; 376,5 и 439,3 кДж/моль. Какова энергия связи N–H в молекуле NH_3 при $T = 0 \text{ K}$? Результат расчета выразите в кДж/моль и в электрон-вольтах.

Ответ: 387,7 кДж/моль; 4,018 эВ.

2.12. Энергии последовательного отрыва атомов водорода от молекулы CH_4 при 0 K равны 425,0; 355,6; 535,6 и 334,7 кДж/моль. Какова энергия связи C–H в молекуле CH_4 при 0 K?

Ответ. 412,7 кДж/моль.

2.13*. При 25 °C энергия диссоциации F_2 равна 159,0 кДж/моль, а энергия диссоциации O_2 — 498,4 кДж/моль. При этой же температуре энергия образования OF из O_2 и F_2 составляет 140 кДж/моль. Какова энергия связи в молекуле OF при 25 °C?

Ответ. 189 кДж/моль.

2.14. Определите степень окисления атомов в химических соединениях: Na_2SiO_3 , H_4SiO_4 , HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Mn_2O_7 , KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CaH_2 , H_2O_2 , XeF_4 , H_5IO_6 , $\text{Na}[\text{BF}_4]$, $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$.

2.15. На основе метода ВС определите валентность атомов в химических соединениях: H_2O , H_2O_2 , NH_3 , NH_2OH , HNO_2 , CH_4 , CH_2F_2 , HCN , C_2N_2 , C_2H_2 , CH_3OH , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, COCl_2 . Во всех ли случаях валентность атома равна степени окисления?

2.16*. Ионные радиусы Na^+ и Cu^+ практически одинаковы (0,98 Å). Почему галогениды натрия имеют более высокую температуру плавления по сравнению с галогенидами меди (I) ?

	NaCl	NaBr	NaI
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}:$	800	750	660
	CuCl	CuBr	CuI
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}:$	430	490	590

Указание. Учтите, что при одинаковых заряде и радиусе поляризующее действие иона с 8-электронным слоем (типа благородного газа) намного меньше поляризующего действия иона с незавершенным или с 18-электронным слоем.

2.17. На основе метода МО объясните, почему удаление одного электрона из молекулы N_2 вызывает уменьшение энергии связи (дестабилизацию частицы), а из молекулы O_2 — увеличение энергии связи (стабилизацию частицы).

2.18. Объясните монотонное укорочение связи и монотонное увеличение энергии связи в частицах:

	O_2^{2-}	O_2^-	O_2	O_2^+
$r_0, \text{Å}$:	1,49	1,26	1,21	1,12
$E_{\text{св}}, \text{кДж/моль}$:	—	351	494	623

2.19. Рассчитайте кратность связи в молекулярных ионах O_2^+ и F_2^+ .

Ответ: 2,5 и 1,5.

2.20. Как скажется на длинах связей C—H и энергии этих связей удаление одного электрона из молекулы CH_4 ? Дайте ответ на основе метода МО.

2.21. Рассчитайте энергию ионной связи в молекуле NaCl, принимая ее равной энергии электростатического взаимодействия абсолютно жестких, неполяризуемых шаров Na^+ и Cl^- . Длина связи равна 2,36 Å.

Ответ: 589 кДж/моль.

2.22. Экспериментальное значение энергии связи в молекуле NaCl равно 410 кДж/моль. Назовите причины столь высокой ошибки расчета энергии связи в предыдущем упражнении.

2.23. Рассчитайте энергию ионной связи в молекуле NaCl, исходя из модели электростатического взаимодействия абсолютно жестких, неполяризуемых шаров Na^+ и Cl^- и учитывая, что энергия ионизации атома Na равна 5,14 эВ, а сродство к электрону атома Cl составляет 3,81 эВ.

Ответ: 460 кДж/моль.

2.24. Изобразите в общем виде цикл Борна—Габера, требующийся для расчета энергии кристаллической решетки ионных кристаллов: а) CaO; б) $CaCl_2$; в) Na_2O .

2.25*. Плотности, температуры плавления и энтальпии сублимации калия и хрома очень сильно различаются:

	$\rho, \text{г/см}^3$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{субл}} H, \text{кДж/моль}$
К:	0,862	63,5	76,6
Cr:	7,19	1877	338

В чем причина столь сильного различия физических свойств металлов?

Указание. Примите во внимание наличие у атома хрома валентных 3d-электронов.

2.26*. Та же задача для калия и меди:

	$\rho, \text{г/см}^3$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{субл}} H, \text{кДж/моль}$
К:	0,862	63,5	76,6
Cu:	8,96	1083	302

2.27*. Ширина запрещенной зоны кристалла алмаза 5,6 эВ. Почему прозрачен алмаз?

2.28. Ширина запрещенной зоны в кристаллах кремния и германия составляет 1,1 и 0,7 эВ соответственно. При какой длине световой волны у кремния и германия будет фотопроводимость? Какой части спектра — ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной — соответствуют эти длины волн?

Ответ: < 1130 нм; < 1800 нм.

2.29. Какова валентность атомов химических элементов: а) в жидком фтороводороде; б) в кристалле льда? Дайте подробное объяснение.

2.30. Ниже записаны температуры плавления нескольких веществ:

	H ₂ O	HCOOH	SO ₂	SiO ₂	Ne	Cl ₂	NaCl
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}:$	0	+8,4	-75	+1610	-248	-101	+801

В каких из них межмолекулярные взаимодействия обусловлены силами Ван-дер-Ваальса?

2.31. Приведите примеры, подтверждающие правило, что в ряду сходных по структуре химических веществ силы Ван-дер-Ваальса увеличиваются с увеличением молекулярной массы вещества. Как объяснить эту закономерность?

2.32. Объясните повышение температуры плавления и температуры кипения монозамещенных метана:

	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}:$	-104	-93,6	-66,1
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}:$	-24	+3,6	+42,5

2.33. Объясните повышение температуры кипения и энтальпии испарения в подгруппе благородных газов:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}:$	-269	-246	-186	-153	-108	-62
$\Delta_{\text{исп}} H, \text{кДж/моль}:$	0,084	1,79	6,5	9,0	12,6	16,8

Какова природа сил Ван-дер-Ваальса, обеспечивающих конденсацию благородных газов?

Глава 3

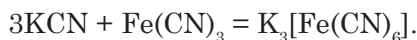
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

3.1. Основные представления о комплексных соединениях

Основные представления о комплексных соединениях были введены швейцарским химиком А. Вернером*. Он предложил понятие о соединениях высшего порядка, которые образуются из соединений первого порядка (H_2O , NH_3), а также дал первое определение комплексных соединений. Однако общепринятого определения понятия комплексного соединения до настоящего времени нет. Обычно это понятие разъясняют следующим образом:

Комплексные (координационные) соединения — это химические соединения высшего порядка, в молекулах которых можно выделить центральный атом или ион (комплексобразователь) и непосредственно связанные с ним молекулы или ионы (лиганды).

Комплексным соединением является, например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которое в соответствии с принятой номенклатурой носит название гексацианоферрат (III) калия. Образование этого комплексного соединения можно представить реакцией:

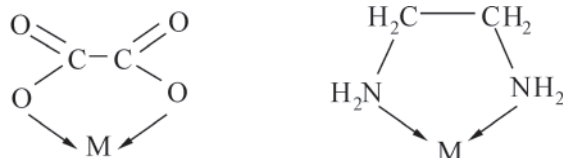


В комплексных соединениях Вернер различал *внутреннюю сферу* — это сам комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$, а также *внешнюю сферу* — это ионы калия, ионно-генно связанные с комплексом. Внутри комплекса (он, как правило, заключен в квадратные скобки) находится *комплексобразователь*. Обычно это

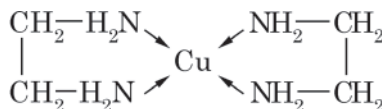
* Альфред Вернер (1866—1919) — швейцарский химик, создатель координационной теории, заложившей основы химии комплексных соединений. Ввел понятие о первичной и вторичной валентности атома. Разработал учение о пространственном расположении лигандов, об оптической активности комплексных соединений и др. Нобелевская премия (1913).

положительный ион переходного металла. Вокруг комплексообразователя координируются *лиганды* — анионы или нейтральные молекулы. Химическую связь между комплексообразователем и лигандами Вернер назвал *координационной*.

Лиганды могут быть связаны с комплексообразователем одной или несколькими химическими связями. В соответствии с этим лиганды называются *монодентатными* или *полидентатными**. Обычно по одной связи с комплексообразователем образуют молекулы H_2O , NH_3 , ионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Цианид-ион CN^- в приведенном выше комплексе тоже имеет одну связь с комплексообразователем. Примерами бидентатных лигандов могут служить оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, образующие две связи с атомом металла-комплексообразователя:



Бидентатные лиганды могут образовывать циклические группировки — *хелатные* (клешневидные) комплексы. Например, две молекулы этилендиамина с металлом-комплексообразователем могут образовывать два плоских цикла:



Координационным числом комплекса обычно считают количество лигандов, находящихся во внутренней сфере. Это справедливо для монодентатных лигандов. Для полидентатных лигандов необходимо учитывать число мест, занимаемых лигандом (число его связей с комплексообразователем). В таком случае *координационное число* (*координационная валентность*) — это число мест в комплексе, занятое всеми лигандами, т. е. общее число связей типа лиганд — комплексообразователь. Чаще всего встречаются комплексы с координационными числами 6, 4, 2, но координационные числа могут иметь и другие значения (3, 5, 7, 8, 9, 12). Числа 6, 4 и 2 соответствуют наиболее симметричной конфигурации комплекса: октаэдрической (6), тетраэдрической или квадратной (4) и линейной (2). Координационное число зависит от природы комплексообразователя и лигандов (размера, заряда и электронной конфигурации).

Чем выше степень окисления комплексообразователя, тем больше координационное число. Незаряженные лиганды обычно присоединяются к комплексообразователю в большем числе, чем заряженные. Лигандам больших размеров (например, Cl^- , Br^- , I^-) соответствуют меньшие координационные числа (4), по сравнению с лигандами меньших размеров (ион F^- — координационное число 6).

* Дентатус (лат.) — имеющий зубы.

Молекулы и ионы, координированные вокруг комплексообразователя, получили специфические названия, приведенные в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Некоторые типичные моно- и полидентатные лиганды
и соответствующие им комплексы

Лиганд	Название лиганда	Пример комплекса
H ₂ O	аква-	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺
OH ⁻	гидроксо-	[Zn(OH) ₄] ²⁻
NH ₃	аммин-	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺
F ⁻	фторо-	[CrF ₆] ³⁻
Cl ⁻	хлоро-	[ZnCl ₄] ²⁻
NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	этилендиамин (обозначение «en»)	
C ₂ O ₄ ²⁻	оксалато-	[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻

3.2. Номенклатура комплексных соединений

Номенклатура комплексных соединений включает общие правила, определяющие названия неорганических соединений, а также некоторые дополнительные, специфические для комплексных соединений.

1. Первым называется анион, а затем — катион, независимо от того, какой из них является комплексным. Название аниона указывают в именительном, а катиона — в родительном падеже.

2. При написании внутренней сферы после комплексообразователя указывают лиганды в следующем порядке: анионные, нейтральные, катионные. Например: [PtBr₂(NH₃)₂]; [Co(NO₂)₂(en)₂]. При чтении составляющие комплекса называют в обратном порядке. К латинскому названию аниона добавляют окончание *о*: F⁻ — фторо; Cl⁻ — хлоро; Br⁻ — бром; CN⁻ — циано; SCN⁻ — тиоцианато; SO₄²⁻ — сульфато; NO₂⁻ — нитро; NO₃⁻ — нитрато.

3. Число лигандов обозначается следующим образом: один — моно, два — ди, три — три, четыре — тетра и т. д.

4. Степень окисления комплексообразователя обозначают римской цифрой в круглых скобках; например, платина (IV).

5. Название комплексообразователя зависит от того, является ли данный комплексный ион катионом или анионом. В комплексном катионе комплексообразователю дается русское название элемента, а в комплексном анионе название комплексообразователя производится от латинского названия этого элемента с добавлением окончания *ат*.

Примеры написания и чтения комплексных соединений:

K₄[Fe(CN)₆] — гексацианоферрат (II) калия;

[CoCl(NH₃)₅]Cl₂ — хлорид пентаминхлорокобальта (III);

[CoCl₂(H₂O)(NH₃)₃]Cl — хлорид триамминаквадихлорокобальта (III);

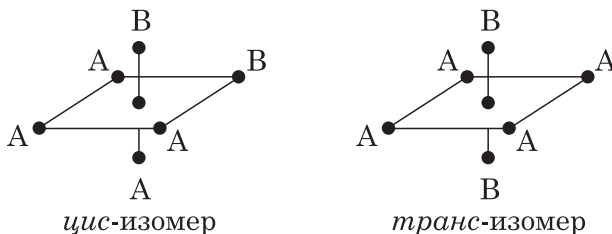
NH₄[Cr(NCS)₄(NH₃)₂] — диамминтетрароданохромат (III) аммония.

3.3. Изомерия комплексных соединений

Изомеры комплексных соединений имеют одинаковый состав, но различное пространственное строение и, как следствие, различные свойства.

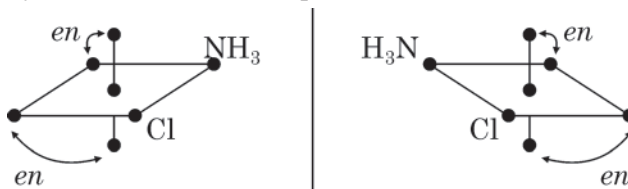
Различают геометрическую, оптическую, ионизационную, координационную и другие виды изомерии.

При *геометрической изомерии* лиганды во внутренней сфере располагаются различными способами по отношению друг к другу. Так, в октаэдрическом комплексе два лиганда В могут располагаться рядом (*цис*-изомер) или по разные стороны от комплексообразователя (*транс*-изомер):



Цис- и *транс*-изомеры различаются химическими свойствами, а также цветом и растворимостью.

Оптическую изомерию иногда называют зеркальной, т. к. один оптический изомер является зеркальным отображением второго. Например, исследованное Вернером комплексное соединение $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ может существовать в виде двух оптических изомеров:



В этих изомерах расположение лигандов такое, что оба комплекса являются зеркальным отображением друг друга.

Ионизационная изомерия заключается в различном распределении ионов между внутренней и внешней сферами. Например,



Сущность *координационной изомерии* ясна из следующего примера:



3.4. Трансвлияние

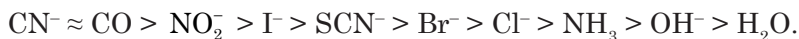
Связь строения комплексных соединений и их реакционной способности была открыта И. И. Черняевым*. Исследуя химические свойства комплексов с квадратной и октаэдрической структурой, он пришел к выводу:

* Илья Ильич Черняев (1893—1966) — русский химик, академик АН СССР, лауреат Государственных премий. Открыл закономерность трансвлияния в комплексных соединениях (1926).

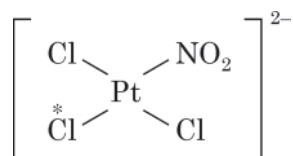
Разнородные лиганды в реакциях замещения оказывают наиболее сильное взаимное влияние, если они находятся в транс-положении. Взаимное влияние лигандов, расположенных рядом, т. е. в цис-положении, значительно слабее.

Эта закономерность была названа Черняевым *трансвлианием*.

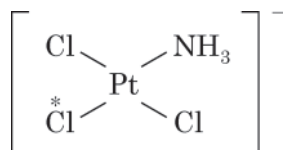
По силе своего трансвлиания лиганды располагаются в ряд, который называется *рядом лигандов по трансвлианию*:



В начале ряда находятся лиганды с наиболее сильным трансвлианием. Они благоприятствуют замещению лигандов, расположенных правее. Лиганды же конца ряда, напротив, способствуют укреплению во внутренней сфере лигандов начала ряда. Следовательно, сущность трансвлиания заключается в увеличении реакционной способности лиганда, находящегося в *транс*-положении к другому лиганду. Поэтому в квадратном комплексе



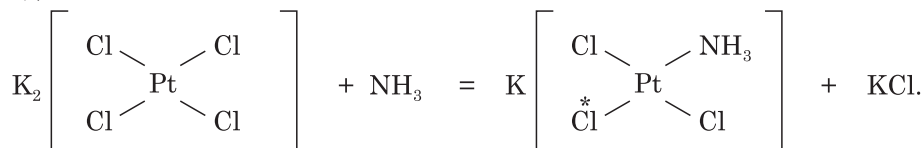
легче всех замещается ион Cl^- , отмеченный звездочкой. Как следует из ряда трансвлиания, *транс*-активный лиганд NO_2^- преимущественно дестабилизирует тот ион, который находится в *транс*-положении. Однако в структуре



тот же ион Cl^- связан с ядром прочнее других, поскольку в *транс*-положении находится менее активный лиганд NH_3 .

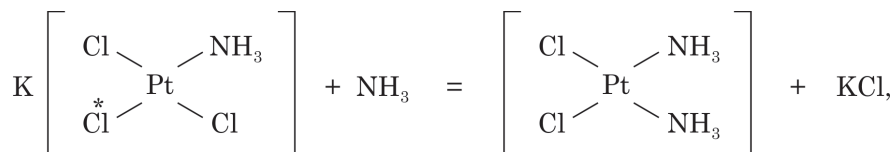
Пример 3.1. Напишите уравнение реакции тетрахлороплатината (II) калия с аммиаком.

Решение. В исходном комплексном соединении все четыре лиганда Cl^- равноценны. Поэтому на первой стадии взаимодействия аммиак замещает любой из лигандов:



В результате образуется амминтрихлороплатинат (II) калия, где равноценность лигандов Cl^- нарушена. Ион хлора, находящийся по отношению к аммиаку в *транс*-положении (отмечен звездочкой), связан с ядром комплекса прочнее, т. к.

трансактивность Cl^- выше трансактивности молекулы NH_3 (см. ряд лигандов по трансвлиянию). На второй стадии процесса замещается один из двух остальных ионов Cl^- :



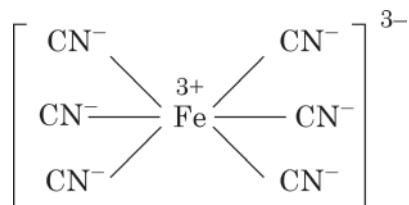
т. е. образуется *цис*-изомер диамминдихлороплатины (II): $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Знание закономерностей трансвлияния позволяет получать комплексные соединения с заранее заданным расположением лигандов, и, следовательно, с запрограммированными химическими свойствами.

В заключение необходимо иметь в виду, что устойчивость комплексов (внутренней сферы) в водных растворах весьма различна и зависит от прочности химических связей между составляющими частями комплекса. Устойчивость комплекса характеризуется константой образования (константой устойчивости), смысл которой будет раскрыт в п. 6.3.9*.

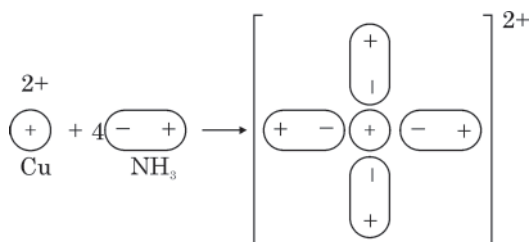
3.5. Классическая теория химической связи в комплексных соединениях

Одной из первых классических теорий химической связи в комплексных соединениях была *электростатическая теория В. Косселя* (1916). В ее основе лежало положение об электростатическом притяжении между разноименными ионами. Например, образование комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ можно трактовать как притяжение трехзарядным положительным ионом железа шести однозарядных отрицательных цианид-ионов:



Теория Косселя правильно объясняет образование комплексных соединений не только с преимущественно ионным характером связи, но и в том случае, если лигандами являются нейтральные молекулы. Большинство молекул полярны. К комплексообразователю ориентируется тот конец молекулы, на котором преобладает заряд, противоположный заряду комплексообразователя. Например, образование комплексных аммиакатов теория Косселя объясняет взаимодействием между ионом металла и отрицательно заряженным полюсом молекул аммиака (*ион-дипольное взаимодействие*):

* Подробно о номенклатуре, классификации, изомерии комплексов см. [25].



Если молекула не имеет постоянного диполя, то в электростатическом поле комплексообразователя в ней индуцируется диполь, который и является причиной связи.

Теория Косселя позволяет рассчитать в комплексе энергетически выгодное координационное число. Расчет исходит из допущения, что ионы представляют собой недеформированные шарики и что взаимодействие между ними ограничивается кулоновскими силами. Результирующая этих сил определяется соотношением сил притяжения разноименных ионов и сил отталкивания одноименных ионов.

Например, образование комплекса $[\text{AgI}_2]^-$ энергетически выгодно, поскольку сила притяжения ионов Ag^+ и I^- , определяемая формулой $F_{\text{пр}} = -\frac{e^2}{l^2}$, в четыре раза больше силы отталкивания двух ионов I^- между собой (рис. 3.1):

$$F_{\text{отт}} = \frac{e^2}{(2l)^2} = \frac{1}{4} \cdot \frac{e^2}{l^2}.$$

Коэффициент $1/4$ называется *коэффициентом экранирования*. Он показывает, в какой мере уже имеющиеся лиганды экранируют комплексообразователь от дополнительного взаимодействия.

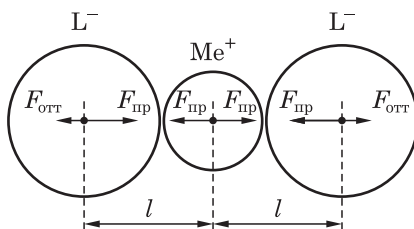


Рис. 3.1. Образование комплексного иона $[\text{MeL}_2]^-$

Значение коэффициента экранирования увеличивается с числом лигандов. Чем больше коэффициент экранирования, тем меньше разница между силами притяжения и отталкивания. Если при появлении нового лиганда силы отталкивания равны силам притяжения, то новый лиганд не сможет присоединиться к комплексному иону.

3.6. Квантово-механические теории образования комплексных соединений

3.6.1. Теория валентных связей

Теория валентных связей в применении к комплексным соединениям была развита в 30-е годы XX века Л. Полингом. В ее основе лежат следующие положения.

1. Связь между комплексообразователем и лигандами является донорно-акцепторной. Лиганды предоставляют электронные пары, а комплексообразователь — свободные орбитали. Мерой прочности связи служит степень перекрывания орбиталей.

2. Орбитали комплексообразователя подвергаются гибридизации. Тип гибридизации определяется природой лигандов, он же задает пространственное строение комплекса.

3. Помимо σ -связей возможно образование π -связей, которое дополнительно упрочняет комплекс. В противоположность σ -связи π -взаимодействие происходит между занятой электронами орбиталью комплексообразователя и свободной орбиталью лиганда. Таким образом, перераспределение электронной плотности в результате σ - и π -связывания происходит в противоположных направлениях: при возникновении σ -связи идет смещение электронной плотности на комплексообразователь, при π -связывании электронная плотность смещается к лигандам.

4. Магнитные свойства, проявляемые комплексом, объясняются на основе экспериментальных данных о суммарном спине комплекса и исходя из заселенности орбиталей комплексообразователя. При наличии неспаренных электронов комплекс *парамагнитен*. Отсутствие неспаренных электронов обуславливает *диамагнетизм* комплексного соединения.

Наиболее часто встречающиеся виды гибридизации приведены в табл. 3.2. В ней представлена пространственная конфигурация гибридных связей, а также даны примеры комплексных ионов с различным типом гибридизации.

Особенно прочные связи образуются при участии *d*-орбиталей комплексообразователя, поэтому типичными комплексообразователями являются

Т а б л и ц а 3.2

Типы гибридизации орбиталей комплексообразователя

Тип гибридизации	Пространственная конфигурация гибридных связей	Примеры комплексов и комплексных ионов
sp	Прямая линия	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
sp^2	Равносторонний треугольник	$[\text{NO}_3]^-$
sp^3	Тетраэдр	$[\text{NH}_4]^+$
dsp^2	Квадрат	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
d^3s	Тетраэдр	$[\text{CrO}_4]^{2-}$
d^2sp^3, sp^3d^2	Октаэдр	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}, [\text{CoF}_6]^{3-}$

переходные металлы (IV, V и VI периоды). Все они проявляют большую склонность к комплексообразованию, поэтому в химии комплексных соединений им уделяется особенно большое внимание. Ионы переходных металлов весьма склонны к образованию d^2sp^3 -гибридных связей, если только не все их d -орбитали заняты электронами. По своим энергиям s -, p - и d -орбитали переходных металлов близки между собой, что благоприятствует гибридизации.

Согласно Полингу, возможно образование октаэдрических комплексов двух типов: *внутриорбитальных*, в которых осуществляется d^2sp^3 -гибридизация и *внешеорбитальных* с гибридизацией sp^3d^2 .

Во внутриорбитальной гибридизации участвуют d -орбитали предвнешнего уровня. Поэтому d^2sp^3 -гибриды образуются при смешивании $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбиталей (рис. 3.2). Это возможно только тогда, когда имеются свободные от электронов внутренние d -орбитали или когда они освобождаются в результате спаривания электронов на внутренних d -орбиталях под влиянием сблившихся с комплексообразователем лигандов. Если такой возможности нет, в гибридизации будут участвовать внешние d -орбитали, т. е. d -орбитали при том же главном квантовом числе, что и s - и p -орбитали. Но теперь уже образуется внешнеорбитальный комплекс с sp^3d^2 -гибридизацией.

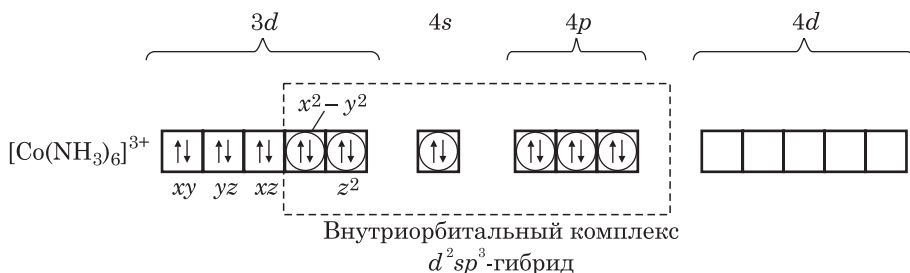
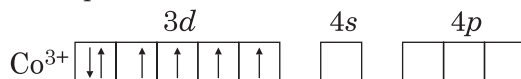


Рис. 3.2. Схема образования химической связи во внутриорбитальном комплексе

Рассмотрим образование внутриорбитального комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Нейтральный атом кобальта имеет следующую валентную электронную конфигурацию:



В ионе Co^{3+} $4s$ -орбиталь становится вакантной, а на $3d$ -орбитали остаются 6 валентных электронов с расположением в соответствии с правилом Хунда:

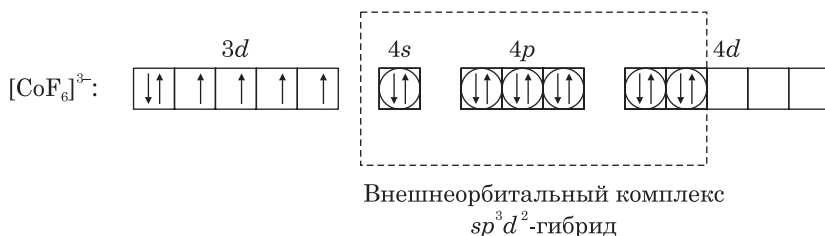


Образующие октаэдрический комплекс 6 лигандов NH_3 предоставляют на связь с комплексообразователем 6 неподеленных электронных пар: одна электронная пара от каждого лиганда. Гибридизация осуществляется с использованием внутренних $(n-1)d$ -орбиталей.

Известно, что аммиакатный комплекс кобальта (III) проявляет диамагнитные свойства. Диамагнетизм предполагает спаривание четырех электронов на $3d$ -орбиталях комплексообразователя с появлением при этом двух вакантных $3d$ -орбиталей. Поэтому при внутриорбитальной гибридизации электронные пары лигандов заполняют вакантные орбитали комплексообразователя: две $3d$, одну $4s$ и три $4p$ (см. рис. 3.2). Для наглядности электронные пары лигандов обведены кружками, чтобы отличить их от электронных пар комплексообразователя. Из приведенной электронной структуры видно, что все валентные электроны спарены, поэтому комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ проявляет диамагнитные свойства.

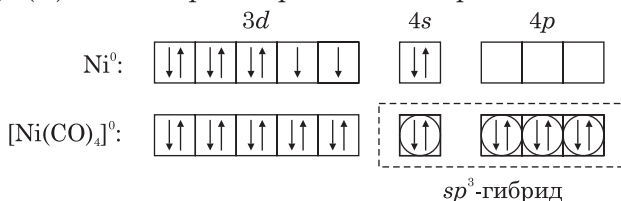
Пример 3.2. На основе теории валентных связей рассмотрите электронную структуру фторидного комплекса кобальта (III) $[\text{CoF}_6]^{3-}$, если известно, что он имеет четыре неспаренных электрона и в нем нет свободных $3d$ -орбиталей.

Решение. В октаэдрическом комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ валентные атомные орбитали — одна $4s$, три $4p$ и две $4d$ — подвергаются внешнеорбитальной sp^3d^2 -гибридизации:



На этой схеме электронные пары лигандов F^- также отмечены кружками, а необведенные спаренные и неспаренные электроны принадлежат иону-комплексообразователю Co^{3+} . В данном случае четыре электрона комплексообразователя остаются неспаренными, и комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ должен быть парамагнитным, что и наблюдается на самом деле.

Теория валентных связей способна объяснить структуру карбониллов металлов. В них комплексообразователь и лиганды электронейтральны. Поэтому роль комплексообразователя играют атомы переходных металлов с нулевой степенью окисления, а лигандами выступают нейтральные молекулы оксида углерода (II). Рассмотрим образование карбонила никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$:



Под влиянием поля лигандов два $4s$ -электрона атома никеля переходят в его полусвободные $3d$ -ячейки. Освободившаяся $4s$ -орбиталь и три незанятые $4p$ -орбитали подвергаются sp^3 -гибридизации. Далее по донорно-акцепторно-

му механизму образуются четыре ковалентные связи с участием четырех не-подделенных электронных пар молекул CO.

Главным достоинством теории валентных связей является объяснение пространственного строения и магнитных свойств (диа- или парамагнетизма) многих комплексов. К недостаткам теории можно отнести следующее.

1. Теория валентных связей (как и метод ВС) основана на представлениях о локализованных электронных парах, что затрудняет ее применение к комплексным соединениям с делокализованными химическими связями.

2. Она не может предсказать, почему в одних случаях предпочтительно тетраэдрическое строение комплекса, а в других — плоскочетыугольное.

3. Теория валентных связей не объясняет силу поля лигандов, т. е. способность лигандов спаривать электроны комплексообразователя либо оставлять валентную электронную структуру комплексообразователя без изменений.

4. Теория не объясняет и не предсказывает оптические свойства (цветность) комплексных соединений, т. к. не рассматривает переход валентных электронов в возбужденное состояние под воздействием света.

Ниже будут рассмотрены другие теории химической связи в комплексных соединениях, к которым относятся теория кристаллического поля и метод молекулярных орбиталей. Последний в приложении к комплексным соединениям называют теорией поля лигандов.

3.6.2. Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля может рассматриваться как развитие классической электростатической теории на квантово-механической основе. Ее главное положение состоит в том, что связь между комплексообразователем и лигандами ионная или ион-дипольная. Взаимодействие «комплексообразователь — лиганд» аналогично тому, в котором участвуют ионы кристаллической решетки. Образование комплексного соединения и его свойства объясняются электростатическим взаимодействием иона-комплексообразователя с лигандами. Лиганды являются источником электростатического поля и считаются точечными электрическими зарядами, не имеющими пространственной структуры. Комплексообразователь же считается квантово-механической системой, состоящей из ядра и электронов.

Рассмотрим образование октаэдрического комплекса с позиций теории кристаллического поля на примере $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

В сферически симметричном электрическом поле иона Co^{3+} , как и в нейтральном атоме, $3d$ -орбитали вырождены: на рис. 3.3, а они расположены на одном уровне энергии. Однако в поле лигандов октаэдрического комплекса взаимодействие « d -орбиталь — лиганды» происходит по-разному. Энергия орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ повышается, а энергия орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} понижается (рис. 3.3, б). Иными словами, вырождение d -орбиталей в поле лигандов

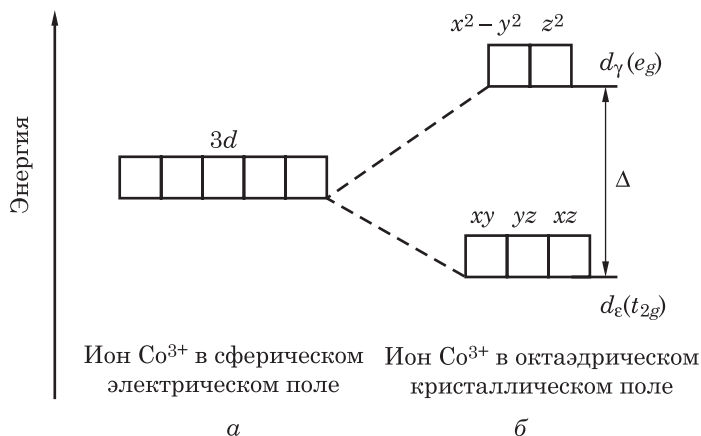


Рис. 3.3. Диаграмма энергетических уровней пяти 3d-орбиталей иона металла в сферическом (а) и октаэдрическом (б) кристаллическом поле

частично снимается. Это происходит потому, что орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, направленные вдоль координатных осей, испытывают наибольшее отталкивание от лигандов. Следовательно, их энергия становится выше (рис. 3.4, а, б). Орбитали же d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , сориентированные между осями координат, испытывают меньшее взаимодействие с лигандами (рис. 3.4, в). Поэтому их подуровень расположен ниже, а находящиеся на них электроны более устойчивы.

Заметим, что орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ получили общее название d_γ -орбиталей, а орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} — название d_ϵ -орбиталей.

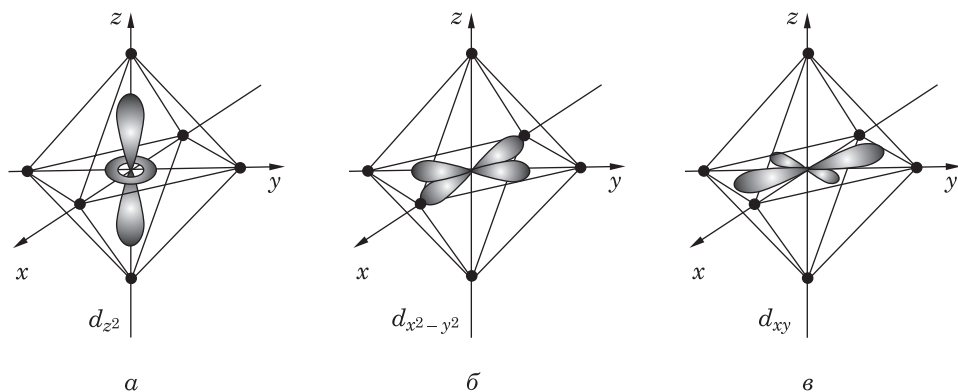


Рис. 3.4. Ориентация d-орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов

Таким образом, взаимодействие d-орбиталей комплексообразователя с лигандами вызывает энергетическое расщепление орбитальных энергий в кристаллическом поле. Энергия расщепления (параметр расщепления) ком-

плекса обозначается Δ и оценивается величиной энергии, поглощаемой при возбуждении одного электрона с уровня d_ϵ на d_γ^* .

От энергии расщепления зависят многие свойства комплексов. Как известно, спаривание электронов усиливает межэлектронное отталкивание и поэтому сопровождается определенным возрастанием энергии. Если энергия расщепления Δ *меньше* энергии спаривания, то заполнение всех d -орбиталей происходит по правилу Хунда (комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ на рис. 3.5, а). При этом электроны располагаются на d -уровне комплексообразователя так, что их суммарный спин оказывается максимальным. Действительно, если энергия спаривания положительна, то электроны предпочтут конфигурацию с наименьшей общей энергии.

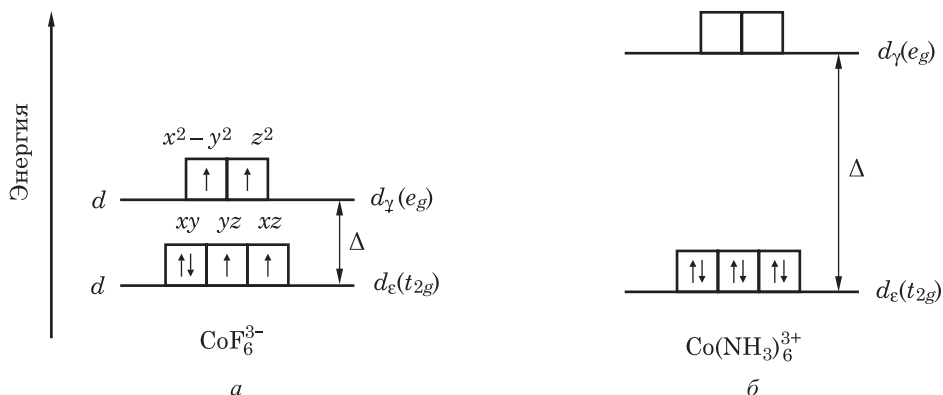
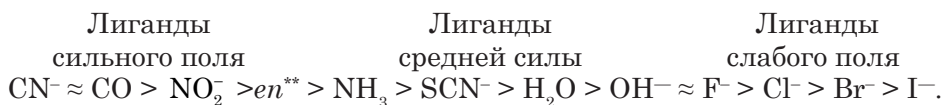


Рис. 3.5. Примеры образования высокоспинового (а) и низкоспинового (б) комплексов

Если же энергия расщепления Δ *больше* энергии спаривания, то электроны, спариваясь, сначала полностью заполняют d_ϵ -орбитали и только после этого перейдут на более высокие по энергии d_γ -орбитали. В этом случае подуровни d_γ - и d_ϵ -орбиталей ведут себя как самостоятельные энергетические уровни. Правило Хунда здесь также выполняется, но только для каждого подуровня в отдельности. Последняя ситуация реализуется в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (рис. 3.5, б). В нем нет неспаренных электронов. Поэтому комплексы типа $[\text{CoF}_6]^{3-}$ называют *высокоспиновыми*, а типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ — *низкоспиновыми*.

Величину энергии расщепления Δ теория кристаллического поля объясняет силой электростатического поля лигандов. По убыванию этого параметра образуется *спектрохимический ряд лигандов*:



* В квантовой химии трижды вырожденный уровень обозначается t_{2g} , дважды вырожденный — e_g . Индекс g означает gerade — четный (нем.).

** en — условное обозначение лиганда $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (этилендиамин).

Качественное объяснение этого ряда заключается в том, что лиганды небольшого размера, у которых заряд сконцентрирован в небольшой области (например, F^-), вызывают большее расщепление, чем более крупные лиганды с зарядом, распределенным по большому объему (Cl^-). Однако эта трактовка не может быть распространена на весь спектрохимический ряд, в котором при значительном различии силы лигандов размеры ионов отличаются мало (CN^- и OH^-). Остается неясным и расположение нейтральных молекул (CO , $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, NH_3 , H_2O). Объяснение спектрохимического ряда гораздо успешнее делает другая теория — теория поля лигандов, построенная на основе метода МО.

Связь магнитных свойств комплексов с силой поля лигандов иллюстрирует табл. 3.3, в которой приведены конфигурации d -электронов в слабых и сильных полях. Разница в электронных конфигурациях (значениях полно-

Таблица 3.3

*Конфигурации d -электронов комплексообразователя
в октаэдрических комплексах слабого и сильного поля**

Число d -электронов	Слабое поле		Сильное поле	
	Электронная конфигурация комплексообразователя в комплексном соединении	Полный спин	Электронная конфигурация комплексообразователя в комплексном соединении	Полный спин
			d_ϵ d_γ	
1		1/2		1/2
2		1		1
3		3/2		3/2
4		2		1
5		5/2		1/2
6		2		0
7		3/2		1/2
8		1		1
9		1/2		1/2
10		0		0

* В табл. 3.3 все пять d -орбиталей условно расположены на одном уровне.

го спина) имеет место для d^4 , d^5 , d^6 и d^7 . Только тут имеет смысл подразделение комплексов на высоко- и низкоспиновые. Сила электрического поля лигандов позволяет объяснить изменение магнитных свойств комплексных соединений, если при одном и том же комплексообразователе одни лиганды заменяются другими.

Кроме октаэдрической координации лигандов существуют плоскоквадратные и тетраэдрические комплексы.

Плоскоквадратный комплекс удобно представить как октаэдрический, у которого отсутствуют лиганды, расположенные вдоль оси z (рис. 3.6). Здесь в самом энергетически выгодном положении оказывается орбиталь d_{z^2} , которая направлена в сторону от лигандов, а в самом невыгодном — $d_{x^2-y^2}$, напрямую встречающаяся с лигандами. Остальные три орбитали имеют промежуточную энергию. В частности, d_{yz} - и d_{xz} -орбитали несколько более устойчивы, чем d_{xy} , т. к. ориентированы вне плоскости расположения лигандов.

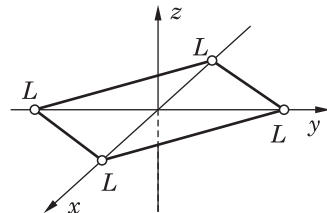


Рис. 3.6. Расположение лигандов в плоскоквадратном комплексе

В тетраэдрическом поле d_{γ} -орбитали находятся на большем расстоянии от лигандов, чем d_{ϵ} -орбитали и испытывают от них меньшее отталкивание (рис. 3.7). Поэтому d_{γ} -орбитали обладают более низкой энергией, чем d_{ϵ} -орбитали, т. е. расщепление оказывается обратным по отношению к расщеплению в октаэдрическом поле.

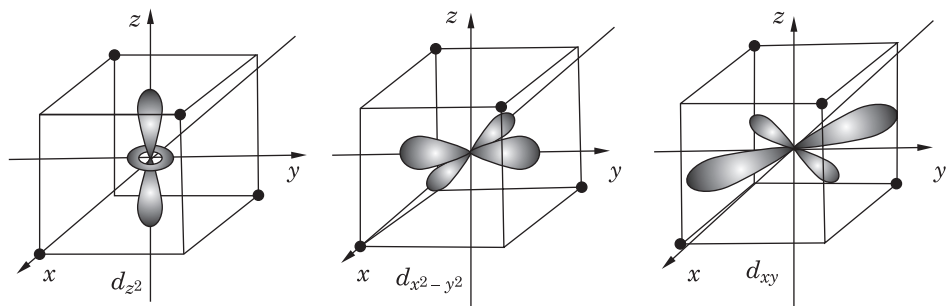


Рис. 3.7. Расположение d -орбиталей комплексообразователя в тетраэдрическом поле лигандов

Энергетическое положение d -орбиталей комплексообразователя в плоскоквадратном комплексе показано на рис. 3.8, б, а в тетраэдрическом комплексе — на рис. 3.8, в.

Заметим, что в тетраэдрическом комплексе и d_{γ} - и d_{ϵ} -орбитали «напрямую» не взаимодействуют с лигандами, поэтому параметр расщепления этого комплекса оказывается меньше параметра октаэдрического ($\Delta_{\text{тетр}} < \Delta_{\text{окт}}$). Это можно видеть, сравнив попарно рис. 3.4 с рис. 3.7 и рис. 3.3, б с рис. 3.8, в.

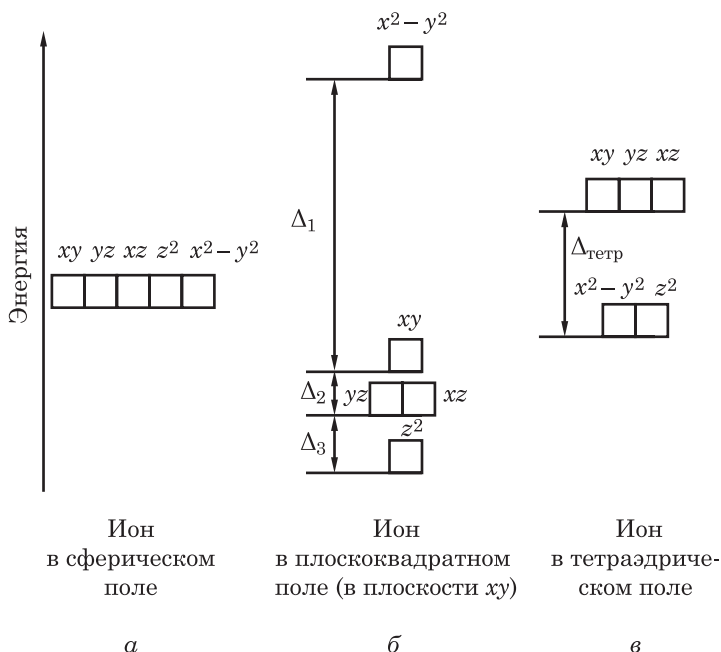


Рис. 3.8. Параметры расщепления кристаллическим полем лигандов в квадратном и тетраэдрическом комплексах

3.6.3. Окраска комплексных соединений в растворах

Преимуществом теории кристаллического поля является ее способность объяснить и предсказать окраску растворов комплексных соединений. Окраску вызывает поглощение света, при котором происходит переход электронов комплексов в возбужденное состояние: в октаэдрических — с орбитали d_e на d_γ и в тетраэдрических — с орбитали d_γ на d_e . При этом поглощается квант света, энергия которого равна параметру расщепления: $\Delta = \hbar\omega$, где \hbar — постоянная Планка, ω — циклическая частота светового кванта. Таким образом, параметр расщепления связан с частотой колебания, а следовательно, с длиной волны в максимуме поглощения световых волн:

$$\omega = \frac{\Delta}{\hbar} \quad \text{и} \quad \lambda = \frac{2\pi c}{\omega}; \quad (3.1)$$

c — скорость света в вакууме.

Если известно расстояние между комплексообразователем и лигандами, определяемое рентгенографически, то с помощью математического аппарата теории кристаллического поля можно вычислить значение параметра расщепления Δ . Рассчитав длину поглощенной волны λ , нетрудно предсказать окраску комплекса. Можно поступить иначе: снять спектр поглощения комплексного соединения, определить длину волны максимума поглощения и по ней найти параметр расщепления. Так экспериментально проверяют правильность теоретических расчетов параметра расщепления.

На рис. 3.9 показана связь между поглощением света веществом и его окраской. Когда на образец падает видимый свет, в наш глаз попадают отраженные от него лучи всех непоглощенных длин волн. Если образец поглощает все волны видимого света, то лучи от него не отражаются, и такой образец представляется нам черным (рис. 3.9, а). Вещество, отражающее все волны белого цвета, выглядит белым (рис. 3.9, б). Если же образец поглощает все лучи, кроме оранжевых, то он кажется оранжевым (рис. 3.9, в). Когда образец поглощает только голубой цвет, нам он представляется также оранжевым (рис. 3.9, г). В этом случае в наш глаз попадают лучи всех цветов, кроме голубого, и они в своей смеси дают оранжевый цвет. Голубой и оранжевый цвета являются *дополнительными цветами*.

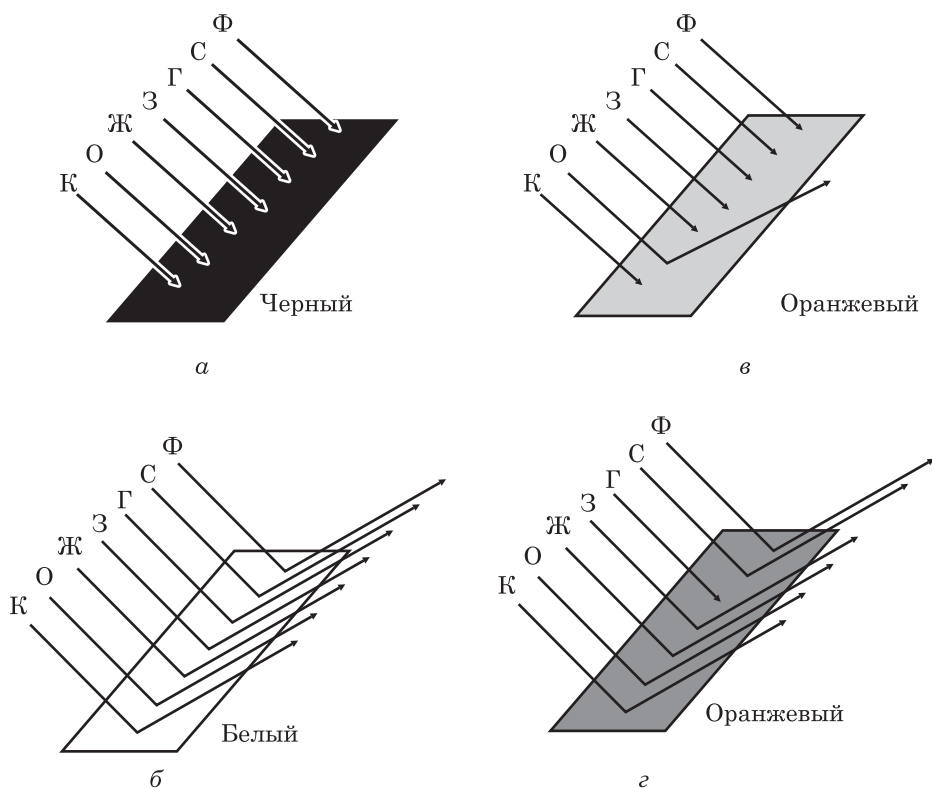


Рис. 3.9. Связь между окраской предмета и поглощением света его поверхностью

На рис. 3.10 приведена диаграмма дополнительных цветов. Цвета, указанные на этой диаграмме в диаметрально противоположных секторах, как, например, оранжевый и голубой, являются дополнительными друг к другу.

Пример 3.4. Энергия расщепления Δ у комплексного иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ около 210 кДж/моль. Какова окраска разбавленного раствора соли $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$?

Решение. Рассчитаем энергию электронного перехода на один ион:

$$\Delta' = \Delta / N_A = 3,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

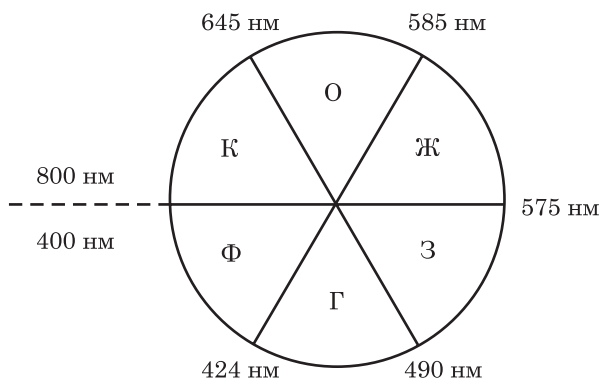


Рис. 3.10. Диаграмма дополнительных спектральных цветов с указанием соответствующих длин волн

По уравнению (3.1) найдем длину волны поглощаемого света комплексным ионом:

$$\lambda = \frac{2\pi c\hbar}{\Delta'} = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 570 \text{ нм.}$$

Согласно рис. 3.10 эта длина соответствует желтому или желто-зеленому цвету, дополнительный к которому — фиолетовый. Поэтому растворы солей иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (с бесцветными анионами) должны иметь фиолетовый цвет. Решение задачи можно проверить по табл. 3.4.

Таблица 3.4

Окраска некоторых гексааквакатионов и других комплексов *d*-элементов

Комплекс	Окраска, наблюдаемая в водном растворе
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Фиолетовая
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Зеленая
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Фиолетовая
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Голубая
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Зеленая, очень бледная
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Розовая
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Зеленая
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Голубая
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Отсутствует
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	Желтая
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	Желтая
$[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$	Темно-зеленая
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Оранжевая
$[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$	Голубая
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	Голубая

В табл. 3.4 описана окраска различных комплексных ионов. Она зависит от природы комплексообразователя и природы лигандов, т. к. электростатическое

поле последних задает величину параметра расщепления. Если у комплексообразователя d -электроны отсутствуют (K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+}) или если имеющиеся d -электроны не могут осуществить переход в возбужденное состояние (полностью заполненная конфигурация $3d^{10}$ у Zn^{2+}), то такие комплексы света не поглощают, и растворы их будут бесцветными.

Теория кристаллического поля хорошо объясняет магнитные свойства и окраску комплексов, но не способна объяснить спектрохимический ряд лигандов. Недостаток теории является следствием ее главного приближения: в ней лиганды представляются точечными бесструктурными зарядами. Если же расширить рамки теории, приняв во внимание орбитали лигандов, то удастся объяснить и последовательность спектрохимического ряда. Эта теория, которая в предельных случаях включает в себя как теорию валентных связей, так и теорию кристаллического поля, называется методом молекулярных орбиталей, или *теорией поля лигандов*.

3.6.4. Теория поля лигандов

Метод молекулярных орбиталей в применении к комплексным соединениям неудачно называют теорией поля лигандов. Это название не отражает влияния природы лигандов на свойства комплексообразователя.

Сущность метода молекулярных орбиталей была раскрыта ранее (см. п. 2.4.1). Напомним, что молекулярные орбитали охватывают ядра всех атомов, входящих в молекулу, а электроны молекулы могут находиться в любой точке молекулярного объема. Основным методом расчета является метод линейной комбинации атомных орбиталей, который широко используется и применительно к комплексным соединениям.

На рис. 3.11 приведена энергетическая диаграмма комплекса $[CoF_6]^{3-}$. В образовании делокализованных молекулярных орбиталей участвуют шесть орбиталей иона фтора, имеющих симметрию σ -типа относительно линии связи металл—лиганд. Они образуют комбинации с шестью из девяти валентных орбиталей комплексообразователя (s , p_x , p_y , p_z , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). В результате образуются шесть делокализованных орбиталей комплекса. Орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , симметрия которых не соответствует взаимодействию с лигандами по типу σ -связей, остаются несвязывающими. Находящиеся на этих орбиталях электронные пары не принимают участия в связывании комплексообразователя с лигандами, но, как будет показано ниже, они участвуют в π -взаимодействии и тоже влияют на свойства комплексного соединения.

В результате взаимодействия образуются шесть связывающих молекулярных орбиталей комплекса. Пунктирные линии показывают, какие именно атомные орбитали комплексообразователя участвуют в образовании молекулярных орбиталей. В образовании самой нижней σ_s -связывающей орбитали принимает участие $4s$ -атомная орбиталь иона кобальта и все шесть орбиталей лигандов, объединенных линейной комбинацией в единую делокализованную орбиталь. $4p$ -Орбитали кобальта (p_x , p_y , p_z) участвуют вместе с лигандами в образовании трех σ_p -связывающих молекулярных орбиталей

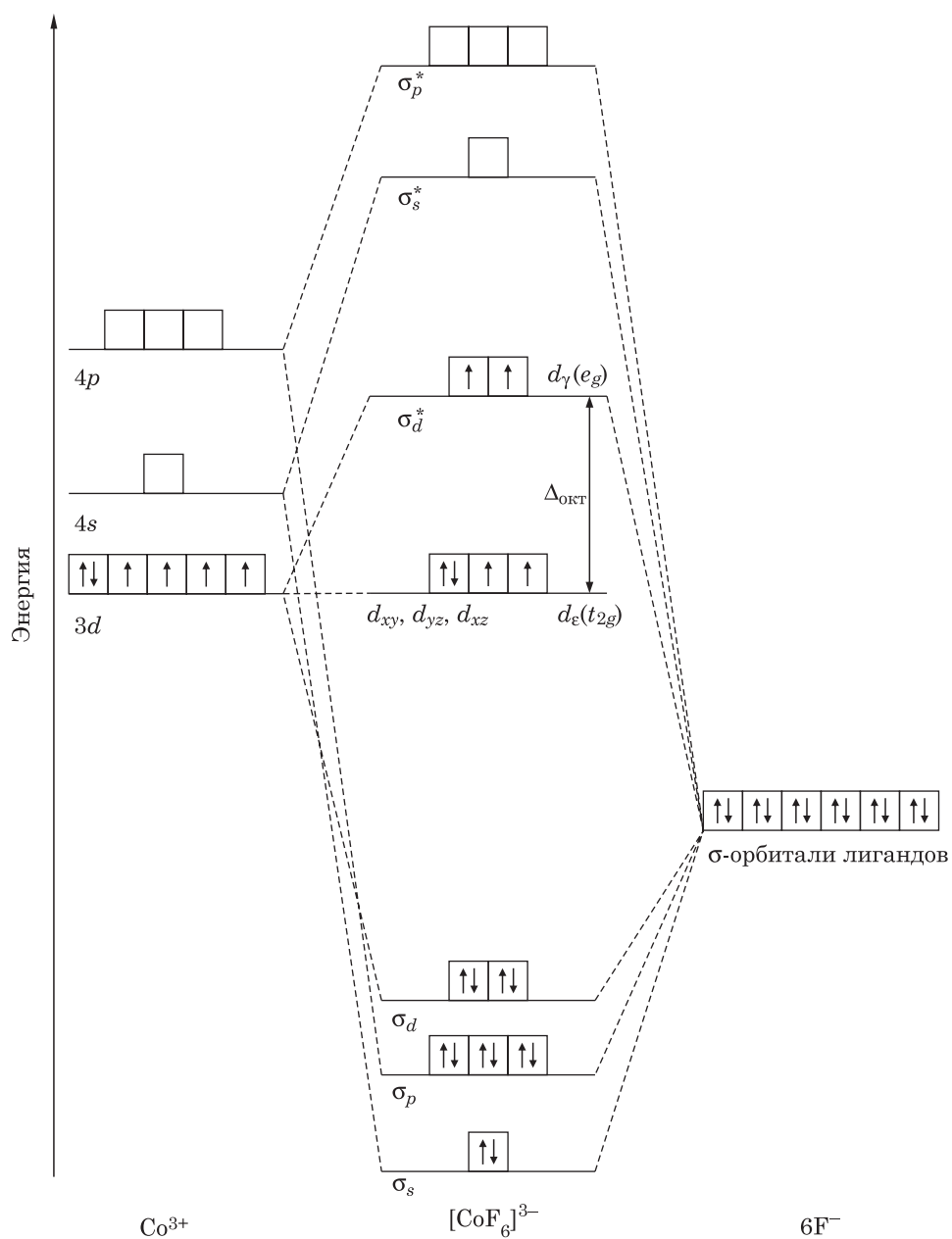


Рис. 3.11. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$

комплекса. Две $3d$ -атомные орбитали комплексообразователя (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) вместе с лигандами тоже образуют две σ_d -связывающие молекулярные орбитали комплекса. По такому же принципу образуются и шесть разрыхляющих орбиталей, из которых особое значение имеют две σ_d^* -разрыхляющие орбитали. Они вместе с несвязывающими орбиталями d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} определяют многие свойства комплексного соединения.

Энергетическое расстояние между этими орбиталями, по аналогии с параметром расщепления в теории кристаллического поля, обозначена на рис. 3.11 как $\Delta_{\text{окт}}$. При сообщении дополнительной энергии электроны с несвязывающих d_{xy} -, d_{yz} - и d_{xz} -орбиталей могут переходить на σ_d^* -разрыхляющие орбитали. Следовательно, в теории поля лигандов учитывается и возбужденное состояние электронов. Аналогичны и обозначения этих орбиталей: t_{2g} и e_g .

Необходимо отметить принципиальное различие природы расщепления в теории кристаллического поля и в теории поля лигандов. В теории кристаллического поля оно является результатом электростатического отталкивания орбиталей комплексообразователя и лигандов, а в теории поля лигандов — образованием делокализованных молекулярных орбиталей вследствие обобществления орбиталей комплексообразователя и лигандов.

В приведенном на рис. 3.11 комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ выявляется отчасти ионный характер химической связи. Орбитальные энергии лигандов располагаются ближе к связывающим молекулярным орбиталям, что благоприятствует смещению электронного заряда к лигандам. Смещением электронов создается определенный вклад ионной связи в общую энергию связи.

Одним из главных достоинств теории поля лигандов является возможность объяснения спектрохимического ряда лигандов. Для этого нужно принять во внимание π -взаимодействие между несвязывающими молекулярными орбиталями (t_{2g}) с атомными орбиталями лигандов, имеющими симметрию π -типа относительно линии связи металл—лиганд. Кроме электронных пар лигандов, ориентированных в направлении σ -связи, у них остаются по две негибридизированные p -орбитали, ориентированные перпендикулярно линии связи металл—лиганд. Эти орбитали во многом определяют энергию расщепления $\Delta_{\text{окт}}$, а следовательно, и объясняют расположение лигандов в спектрохимическом ряду.

На рис. 3.12 показано π -взаимодействие между одной из несвязывающих орбиталей комплексообразователя (например, d_{xy}) с четырьмя p -орбиталями лигандов, на которых находятся электронные пары. Если на d_{xy} -орбитали комплексообразователя есть электроны, то, как видно из рисунка, возникают силы отталкивания между электронными парами лигандов и электронами несвязывающей орбитали. В результате t_{2g} -орбитали становятся менее устойчивыми, их энергия повышается, а энергия расщепления уменьшается. К числу таких лигандов относятся, например, OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , которые являются лигандами слабого поля. Описанный эффект называется π -взаимодействием лигандов с металлом, или $L \rightarrow M$ - π -взаимодействием.

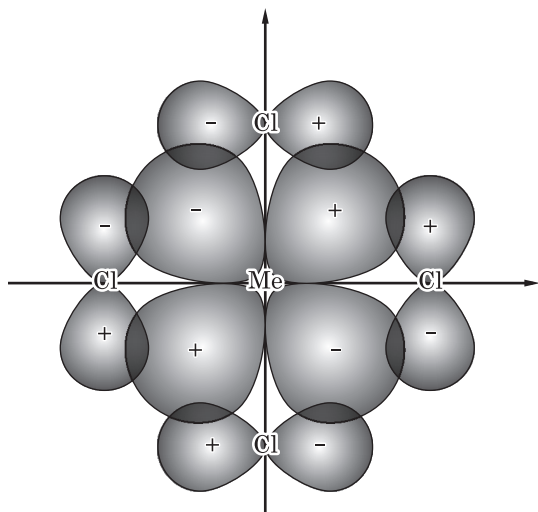


Рис. 3.12. Схема π -взаимодействия металл—лиганд [13]

По-другому ведут себя многоатомные лиганды со свободными орбиталями π -типа. Например, цианидный ион имеет тройную связь, образованную одной связывающей молекулярной σ -орбиталью и двумя связывающими молекулярными π -орбиталями (рис. 3.13, а). На связывающих π -молекулярных орбиталях большая часть электронной плотности находится в межузловом пространстве, но не в направлении комплексообразователя. Поэтому дестабилизирующий эффект, подобный описанному выше $L \rightarrow M$ - π -взаимодействию, здесь оказывается небольшим. Зато разрыхляющая π^* -орбиталь (рис. 3.13, б) свободна от электронов, и электро-

ны на t_{2g} -орбиталях комплексообразователя получают возможность частично делокализоваться на π^* -орбитали лиганда (рис. 3.13, в). Этот эффект, обратный $L \rightarrow M$ - π -взаимодействию, стабилизирует t_{2g} -орбиталь, понижая ее энергию. В результате энергия расщепления повышается. Поэтому данное $M \rightarrow L$ - π -взаимодействие называется *дативным π -взаимодействием*. Лиганды, повышающие энергию расщепления, называют *лигандами сильного поля*. К ним относятся CO , CN^- , NO_2^- .

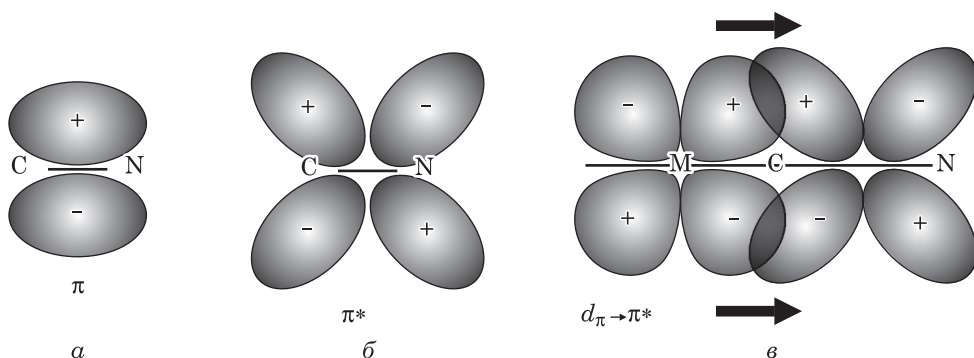


Рис. 3.13. Влияние π -связывания в цианидных комплексах [13]

Следовательно, одноатомные лиганды (F^- , Cl^-) с неподеленными электронными парами являются лигандами слабого поля, потому что они играют роль доноров электронов по отношению к t_{2g} -орбиталям комплексообразователя. Молекулы и ионы, состоящие из нескольких атомов (CO , CN^- , NO_2^-), относятся к лигандам сильного поля. Их связывающие π -орбитали сконцентрирова-

ны внутри молекулы и не могут проявлять существенного $L \rightarrow M$ - π -взаимодействия. Незаполненные же разрыхляющие π^* -орбитали лигандов выступают в роли акцепторов электронов для электронных пар комплексообразователя.

Природа металла также оказывает большое влияние на энергию расщепления. Для ионов переходных металлов пятого и шестого периодов характерны гораздо большие расщепления, чем для ионов металлов четвертого периода. По-видимому, $4d$ - и $5d$ -орбитали образуют более прочные связи с лигандами, чем $3d$ -орбитали, но причины этого до конца не выяснены. Важным следствием сильного расщепления оказывается то, что соответствующие им комплексы имеют низкоспиновые основные состояния даже с такими слабыми лигандами, как Br^- ; например, $[\text{RhBr}_6]^{3-}$.

В рамках теории поля лигандов можно объяснить предпочтительную устойчивость комплексов с определенной координацией: октаэдрических, плоскоквадратных, тетраэдрических. Общеизвестно, что четыре отрицательно заряженных лиганда, из-за электростатического отталкивания, стараются занять тетраэдрическое положение. По сравнению с плоскоквадратным расположением тетраэдричность обеспечивает максимальные расстояния между лигандами. Однако на конкуренцию этих конфигураций оказывает влияние количество валентных электронов, заполняющих связывающие и разрыхляющие орбитали комплекса. В каждом случае это дает разный выигрыш в энергии.

На рис. 3.3 и 3.8 приведено энергетическое расположение d -орбиталей в комплексах различной конфигурации и при одинаковой силе лигандов. Октаэдрическая структура комплексов в принципе самая устойчивая, т. к. образует шесть связей комплексообразователя с лигандами. Такая ситуация сохраняется при появлении на d -орбиталях от одного до шести электронов, которые попадают на три t_{2g} -связывающие орбитали октаэдрического комплекса (рис. 3.3, б). Однако седьмой и восьмой электроны вынуждены заселять e_g -разрыхляющие орбитали, а при плоскоквадратной координации — устойчивую орбиталь d_{xy} (рис. 3.8, б). При конфигурации d^8 в случае большого расщепления этот дополнительный фактор устойчивости может иметь решающее значение. Такие комплексы уже обладают плоскоквадратной конфигурацией.

Установлено, что расщепление усиливается с порядковым номером комплексообразователя. Поэтому комплексы металлов пятого и шестого периодов — Pd(II) и Pt(II) — обычно имеют плоскоквадратную структуру, тогда как комплексы металлов четвертого периода — Ni(II) , — как правило, октаэдрическую. Появление девятого и десятого d -электронов снова делает более устойчивой октаэдрическую координацию. Эти электроны попадают на разрыхляющую $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь плоскоквадратного комплекса, и шесть связей октаэдрического комплекса снова имеют решающее значение.

Тетраэдрическая координация (рис. 3.8, г) достаточно редкая, т. к. по сравнению с октаэдрической у ее комплексов на две связи меньше. Кроме того, она имеет менее устойчивые связывающие орбитали, чем квадратный комплекс. Наконец, в высокоспиновых комплексах (при малом параметре расщепления) у тетраэдрической конфигурации разрыхляющие орбитали начинают заполняться уже третьим, а не четвертым электроном.

Упражнения*

3.1. Назовите комплексные соединения: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$; $\text{Na}_2[\text{PdI}_4](\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$.

3.2. Напишите ионизационные изомеры для следующих комплексов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}]\text{SO}_4$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

3.3. Координационное число иона кобальта Co^{3+} равно 6. Напишите возможные комплексные ионы, образованные комплексообразователем Co^{3+} и лигандами NH_3 и H_2O .

3.4. Определите степень окисления комплексообразователя в следующих ионах: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$; $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$; $[\text{CuCl}_3]^{2-}$; $[\text{AuCl}_4]^-$.

Ответ: +2; +3; +3; +3; +4; +1; +3.

3.5. На основе теории валентных связей объясните тетраэдрическое строение комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3.6. На основе теории валентных связей объясните диамагнетизм комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

3.7. На основе теории валентных связей объясните парамагнетизм комплексных ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

3.8. На основе теории кристаллического поля объясните парамагнетизм комплексных ионов $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

3.9. На основе теории кристаллического поля объясните диамагнетизм комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

3.10. Будет ли окрашен ион Cd^{2+} в водных растворах? Почему?

3.11. Ионы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеют $\Delta = 4,18 \cdot 10^{-19}$ Дж. Какую окраску следует ожидать для разбавленных водных растворов солей Mn^{3+} ?

Ответ: оранжевую.

3.12. Ионы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеют $\Delta = 940$ кДж/моль. Какая окраска ожидается для разбавленных водных растворов соли MnSO_4 ?

Ответ: бесцветная.

3.13. В разбавленных водных растворах ион $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ окрашен в желтый цвет. В каких пределах может лежать энергия расщепления Δ у этого иона?

Ответ: $(4,7-5,0) \cdot 10^{-19}$ Дж.

3.14. Объясните изменение окраски галогенидов титана в ряду TiCl_4 (бесцветный) — TiBr_4 (желтый) — TiI_4 (красный).

У к а з а н и е . Обратитесь к спектрохимическому ряду.

* Упражнения заимствованы из [5].

Глава 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Термодинамика — наука, изучающая переходы энергии из одной формы в другую в различных процессах, а также направление и пределы самопроизвольного течения самих процессов в данных условиях.

Термодинамика — наука о *макросистемах*, состояние которых задается совокупностью их интегральных свойств (внутренней энергии, давления, температуры, объема и др.). К системам, состоящим из небольшого числа атомов или молекул, законы термодинамики неприменимы. Установленные термодинамикой законы имеют настолько общий характер, что остаются в силе вне зависимости от структуры вещества. Структура вещества классической термодинамикой вообще не учитывается. Однако благодаря успехам в изучении строения вещества при развитии термодинамики был создан особый, статистический метод, что привело к образованию *статистической термодинамики*.

В классической термодинамике игнорируется параметр времени, и в ее задачи не входит изучение скорости реакции. Не изучает она и механизмы реакций. Изучение скоростей и механизмов — это предмет химической кинетики.

Термодинамика — *аксиоматическая* наука. Ее основные законы (начала), имеют характер постулатов* и являются результатом многочисленных опытов и наблюдений. На базе этих постулатов устанавливается совокупность закономерностей, позволяющих оценить свойства веществ и направление различных процессов.

Термодинамику принято подразделять на общую (физическую), техническую и химическую.

Общая термодинамика — это раздел теоретической физики, где излагаются основы термодинамики, ее законы и их приложение к физическим

* Постулат (аксиома) — утверждение, принимаемое в рамках данной теории за истинное, но не доказуемое ее средствами.

явлениям. Содержание *технической термодинамики* — применение общих законов термодинамики к процессам взаимного превращения теплоты и работы. Задачей технической термодинамики является создание и развитие теории тепловых двигателей.

Химическая термодинамика — раздел физической химии. Она использует законы термодинамики для изучения химических и физико-химических процессов. Химическая термодинамика включает следующие разделы: термохимию, учение о химическом равновесии, теорию растворов, учение о фазовых переходах, учение о процессах на границе раздела фаз и некоторые другие.

Химическая термодинамика является основой современной теоретической химии и ставит перед собой задачи:

- 1) Определение условий осуществления процесса;
- 2) Выбор наиболее благоприятного режима протекания процесса, т. е. оптимальных температуры, давления, концентрации реагентов и др.

4.1. Основные понятия термодинамики

Термодинамическая система — совокупность тел, выделенных из окружающей среды для термодинамического анализа. Она отделена от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела. В зависимости от характера взаимодействия с окружением системы делятся на изолированные, закрытые и открытые.

Изолированная система — это система, которая не обменивается с окружением ни веществом, ни энергией. Изолированная система — абстракция, не реализуемая на практике. Однако использование этого идеализированного варианта вполне оправдано. Например, в изолированных системах любые процессы могут идти только в одном направлении.

Закрытая система позволяет обмениваться энергией с внешней средой, но обмен веществом при этом исключен. В закрытых системах возможно изменение направления процесса за счет изменения внешних условий (температуры, давления).

Открытая система может обмениваться с окружающей средой как энергией, так и веществом. К открытым системам применимы законы термодинамики необратимых процессов*.

Состояние системы задается *термодинамическими переменными*, в роли которых выступают различные термодинамические свойства. К числу основных свойств обычно относят температуру, давление, плотность, объем, концентрацию. Эти переменные можно непосредственно измерить. Свойства

* Термодинамика необратимых процессов устанавливает основные термодинамические соотношения между свойствами системы, находящейся в *неравновесном состоянии*. Одним из примеров открытой системы является гниющее дерево, которое, взаимодействуя с кислородом окружающей среды, выделяет энергию, углекислый газ и воду. Процесс гниения протекает до конца, т. к. продукты взаимодействия удаляются из сферы реакции. Равновесие в данном процессе никогда не достигается.

систем делятся на *экстенсивные* (объем, масса), которые зависят от количества вещества, и *интенсивные* (температура, концентрации и др.), не зависящие от количества вещества.

Используя термодинамические параметры, можно описать состояние системы в виде уравнения состояния:

$$f(p, V, T) = 0.$$

где p — давление, V — объем, T — температура.

Конкретный вид таких уравнений известен лишь для немногих систем. К их числу относится уравнение Менделеева—Клапейрона, это уравнение состояния идеального газа (см. Приложение III):

$$pV = nRT,$$

где n — количество вещества газа в молях.

Для термодинамического описания систем используются *термодинамические функции* основных переменных: теплота процесса Q , работа A , внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G и другие. Среди этих функций особую роль играют *функции состояния*, которые однозначно определяют состояние системы в момент установления равновесия. Важным свойством функции состояния является независимость ее от пути, по которому система пришла в данное состояние.

В качестве механического аналога можно рассмотреть перемещение автомашины по горной дороге из пункта A в пункт B (рис. 4.1). Потенциальная энергия автомашины mgh будет определяться высотой подъема h и не будет зависеть от пути перехода из пункта A в пункт B . Следовательно, потенциальная энергия является аналогом функции состояния системы. Работа не является функцией состояния системы. Перемещаясь по разным траекториям, машина совершает разную работу, что никак не отражается на состоянии системы в пункте B . То же самое можно сказать и о количестве теплоты, поглощенной во время перехода из пункта A в пункт B (расход бензина). Теплота также не является функцией состояния, т. к. ее поглощение (потребление топлива) не отражается на конечном состоянии системы.

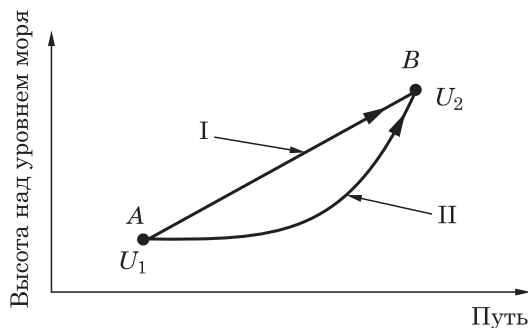


Рис. 4.1. Механический аналог, иллюстрирующий независимость функции состояния U от предыстории системы: I и II — различные пути, проходимые автомашиной из пункта A в пункт B

4.2. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики представляет собой выражение закона сохранения энергии применительно к термодинамическим процессам. В его основе лежит утверждение, что теплота и работа переходят друг в друга в строго эквивалентных соотношениях. Доказательство этого положения принадлежит Ю. Майеру (1842), Д. Джоулю (1842) и Г. Гельмгольцу (1847).

Существует несколько формулировок, выражающих содержание первого начала термодинамики.

В формулировке Гельмгольца закон сохранения энергии читается так: «Энергия в природе не уничтожается и не возникает вновь, а лишь переходит из одного вида в другой. Таким образом, если в каком-либо процессе энергия одного вида исчезает, то взамен ее появляется энергия в другой форме и в строго эквивалентном количестве».

Аналогичная формулировка принадлежит Клаузиусу: «Теплота и работа являются различными формами энергии. В любом процессе энергия может переходить из одной формы в другую (в том числе в теплоту или работу), но она не создается из ничего и не исчезает бесследно».

Из сказанного выше логически вытекает формулировка первого начала термодинамики по Джоулю: «В любой изолированной системе общий запас энергии сохраняется постоянным».

Все приведенные формулировки указывают на невозможность создания вечного двигателя (*перпетуум мобиле*) первого рода, который совершал бы работу, не затрачивая на это энергию. Данное утверждение также является одной из формулировок первого начала термодинамики.

Чтобы перейти к математическому выражению первого начала термодинамики, нужно учесть, что подводимая к системе теплота Q расходуется на изменение внутренней энергии ΔU системы и на совершение ею работы A против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A. \quad (4.1)$$

В формулировке первого начала (4.1) теплота и работа записываются как абсолютные величины, которые зависят от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2. Однако внутренняя энергия — это разностная величина $\Delta U = U_2 - U_1$, которая является *функцией состояния* системы и не зависит от пути рассматриваемого перехода.

Разность между поглощенной теплотой Q и произведенной работой A приобретает свойства функции состояния. Эта разность отражает изменение внутренней энергии системы на пройденном пути:

$$Q - A = \Delta U = U_2 - U_1. \quad (4.1')$$

Выражение (4.1) или (4.1'), являющееся следствием закона сохранения энергии, называется уравнением первого начала термодинамики.

Хотя все три величины — Q , ΔU и A , — фигурирующие в уравнении первого начала термодинамики, имеют размерность энергии, они по своему физическому смыслу сильно отличаются друг от друга.

Теплота — форма передачи энергии путем хаотических столкновений молекул о границу термодинамической системы.

Хаотическое движение молекул — это тепловое движение. Если термодинамическая система и окружение обмениваются энергией путем хаотических столкновений молекул, то говорят, что энергия передается в форме теплоты. Однако теплота — не единственная форма передачи энергии.

Работа — форма передачи энергии путем упорядоченного движения большого числа частиц под действием каких-либо сил.

Когда груз поднимается или опускается, все его атомы перемещаются в одном направлении. Сжатый воздух, заставляя атомы поршня двигаться упорядоченно, совершает работу. Такое же перемещение испытывают электроны проводимости при прохождении электрического тока через металлический проводник.

Внутренняя энергия системы — суммарная кинетическая и потенциальная энергия частиц, образующих систему. Во внутреннюю энергию не включается кинетическая энергия, связанная с движением системы как целого, например, ее движение вместе с Землей в космическом пространстве.

Из определений следует, что теплота и работа являются *формами перехода энергии* от одного тела к другому, но сами они формами энергии не считаются.

Несмотря на столь значительное различие понятий теплоты и работы, они представляют собой *эквивалентные способы изменения внутренней энергии системы*. Система способна принимать энергию в любой форме — в форме теплоты или работы, но хранит ее в форме внутренней энергии.

Под работой, совершаемой системой, подразумевается работа расширения $A_{\text{расш}} = p\Delta V$, которая представляет собой механическую форму работы, а также немеханические виды работ A' (против электрических, магнитных и прочих сил). Величина A' может включать в себя и работу, производимую химическим взаимодействием веществ системы. Работу A' часто называют *полезной работой*, и с ее учетом первое начало термодинамики приобретает вид:

$$Q = \Delta U + A_{\text{расш}} + A'. \quad (4.2)$$

Анализ уравнений (4.1) и (4.2) позволяет сделать определенные выводы. Например, если внутренняя энергия не изменяется ($\Delta U = 0$), то вся подводимая к системе теплота полностью расходуется на производство работы, а работа, производимая над системой, полностью превращается в теплоту: $Q = A$. Если в процессе происходит изменение внутренней энергии ($\Delta U \neq 0$), то при отсутствии теплового обмена с окружающей средой ($Q = 0$) работа расширения системы может быть произведена только за счет убыли ее внутренней

энергии: $A = -\Delta U$. Если же система не совершает работу ($A = 0$), то подводимая к системе теплота расходуется только на увеличение ее внутренней энергии ($Q = \Delta U$).

Пример 4.1. Идеальный газ в количестве 4,5 моль нагревается изобарически ($p = \text{const}$) от 300 до 360 К. Определите количество теплоты, необходимое для нагревания газа, работу расширения и изменение его внутренней энергии. Молярная теплоемкость газа при постоянном давлении равна 20,79 Дж/(моль·К).

Решение. Теплота, необходимая для нагревания, рассчитывается с использованием теплоемкости вещества. Поскольку процесс шел при $p = \text{const}$, то

$$Q_p = nC_p(T_2 - T_1) = 4,5 \text{ моль} \cdot 20,79 \text{ Дж/(моль·К)} \cdot 60 \text{ К} = 5613 \text{ Дж.}$$

Изобарическая работа расширения равна $A = p\Delta V$. С учетом того, что состояние идеального газа подчиняется уравнению Менделеева—Клапейрона $pV = nRT$, находим:

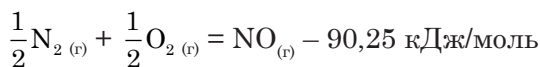
$$A = p\Delta V = nR\Delta T = 4,5 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль·К)} \cdot 60 \text{ К} = 2245 \text{ Дж,}$$

$$\Delta U = Q - A = 3368 \text{ Дж.}$$

4.3. Изохорные и изобарные процессы. Внутренняя энергия и энтальпия процесса

Протекание химических процессов сопровождается выделением или поглощением теплоты. Изучением теплот химических процессов занимается *термохимия* — один из разделов химической термодинамики*.

Учет тепловых эффектов (определение понятия — см. п. 4.4) производится с помощью *термохимических уравнений*. Например:

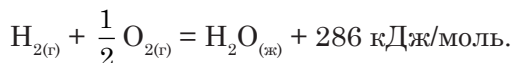
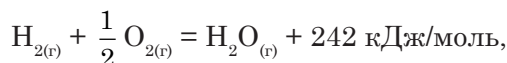


(теплота поглощается — *эндотермический процесс*);

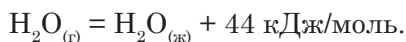


(теплота выделяется — *экзотермический процесс*).

В термохимических уравнениях обязательно учитывается агрегатное состояние взаимодействующих веществ. Зачем это делается — ясно из следующего примера:



Различие теплот этих реакций в 44 кДж/моль соответствует выделяющейся теплоте при переходе 1 моль H_2O из газообразного состояния в жидкое (теплоте конденсации):



* Основы термохимии были заложены в XVIII веке Лавуазье и Лапласом, развиты в XIX веке в работах Гесса, Берто, Томсона и др.

В приведенных выше термохимических уравнениях принята *термохимическая система знаков теплоты*: экзотермическому процессу соответствует положительный знак, эндотермическому – отрицательный.

В термодинамике принята иная, термодинамическая, форма записи термохимических уравнений и иная (обратная) система знаков: потеря теплоты системой обозначается отрицательным знаком, поглощение — положительным.

Далее мы будем пользоваться только термодинамической системой знаков теплоты.

Особое практическое значение приобретают теплоты, выделяемые или поглощаемые процессами, протекающими *при постоянном объеме* и *при постоянном давлении*. В первом случае ($V = \text{const}$) подводимая к системе или отдаваемая системой теплота равна изменению ее внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U. \quad (4.3)$$

Это равенство является очевидным следствием первого начала термодинамики (4.1). Действительно, при $V = \text{const}$ работа расширения или сжатия совершаться не может: $A = p\Delta V = 0$. Во втором случае ($p = \text{const}$) нагревание или охлаждение системы сопровождается изменением ее объема. Здесь уравнение (4.3) не выполняется, т. к. совершается работа расширения или сжатия: $A = p\Delta V \neq 0$. Для изобарных условий первое начало термодинамики записывается так:

$$Q_p = \Delta H, \quad (4.4)$$

где ΔH — изменение термодинамической функции, которая называется *энтальпией*. О ней пойдет речь ниже. Следует обратить внимание, что равенства (4.3) и (4.4) справедливы *только при отсутствии* любых видов полезной работы: $A' = 0$.

Для более глубокого понимания физического смысла внутренней энергии и энтальпии рассмотрим отдельно изохорные ($V = \text{const}$) и изобарные ($p = \text{const}$) процессы.

На рис. 4.2, а изохорное нагревание вещества (без химического процесса) происходит в герметически закрытом сосуде. При нагревании вся подводимая

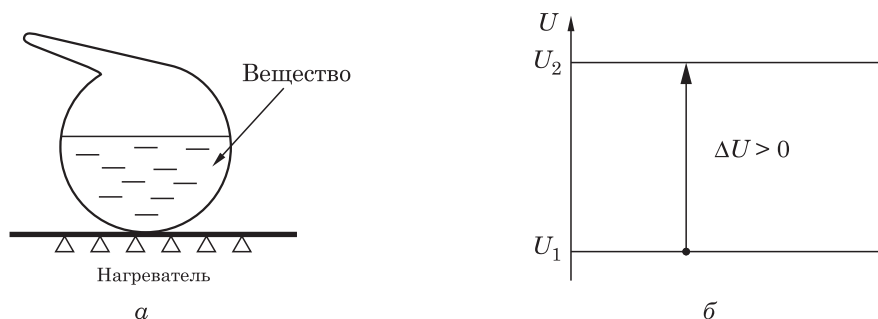
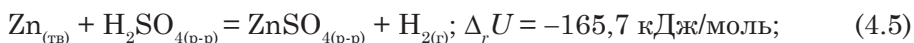


Рис. 4.2. Осуществление изохорного эндотермического процесса (а) и соответствующая ему энергетическая диаграмма (б)

теплота Q_V расходуется только на увеличение внутренней энергии вещества и стенок сосуда. Очень важно понять, что абсолютное значение внутренней энергии системы определить нельзя, т. к. отсутствует нулевая точка системы отсчета (для этого нужно было бы привести систему в состояние, лишенное энергии, что сделать невозможно). Поэтому внутреннюю энергию измеряют как разность ее в конце и в начале процесса: $\Delta U = U_2 - U_1$.

Итак, в рассмотренном изохорном эндотермическом процессе внутренняя энергия системы повышается: $\Delta U > 0$. Положительный знак ΔU отражен на энергетической диаграмме стрелкой вверх (рис. 4.2, б).

Пусть в изохорном экзотермическом процессе теплота выделяется в результате химической реакции (рис. 4.3, а):



подстрочный символ r в записи $\Delta_r U$ означает «реакция». Продукты реакции из реактора не удаляются, и после окончания взаимодействия цинка с кислотой можно определить изохорную теплоту процесса. Выделившаяся в этой реакции теплота Q_V уменьшает внутреннюю энергию системы: $Q_V = \Delta_r U = U_2 - U_1 < 0$ (рис. 4.3, б).

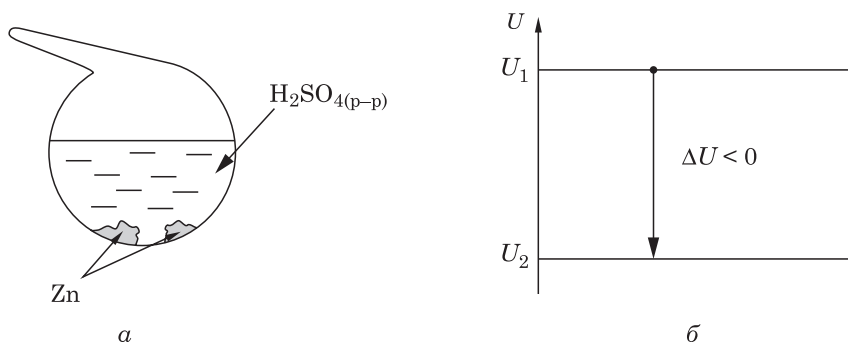


Рис. 4.3. Осуществление изохорного экзотермического процесса (а) и соответствующая ему энергетическая диаграмма (б)

Если растворение цинка в этой же кислоте проводить при постоянном давлении, то выделившаяся теплота будет другой: $Q_p = \Delta_r H = H_2 - H_1 \neq \Delta_r U$.

В этом легко убедиться, если обратиться к экспериментальным данным:

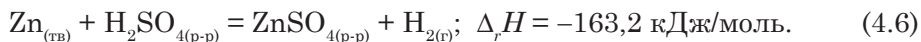


Схема осуществления такого процесса приведена на рис. 4.4. Выделение H_2 не создает дополнительного давления, т. к. поршень все время перемещается вверх. Давление в реакторе сохраняется, оставаясь равным внешнему давлению на поршень (атмосфера и грузы на поршне)*. Из сопоставления теплот реакций (4.5) и (4.6) видно, что $Q_p > Q_V$. Очевидно, что часть высвобож-

* В реальных условиях изобарные химические процессы проводят в открытых реакционных сосудах, что обеспечивает выход образующихся газов во внешнюю среду, и давление в системе остается равным внешнему (атмосферному) давлению.

дающей при изобарном процессе внутренней энергии расходуется на совершение реакционной системой работы против внешнего давления:

$$Q_p = Q_V + p\Delta V; \quad (4.7)$$

где $p\Delta V$ — механическая работа расширения системы.

В процессе (4.6) реакционная система совершает работу над окружающей средой. Такая работа в термодинамике считается положительной: $p\Delta V > 0$, поскольку $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$. Следовательно, энергетический баланс (4.7) применительно к реакциям (4.5) и (4.6) выглядит так:

$$\begin{array}{rcl} Q_p & = & Q_V + p\Delta V \\ -163,2 & & -165,7 + 2,5 \text{ кДж/моль} \end{array}$$

В противоположном случае ($\Delta V < 0$) работа совершается над системой, и знак работы отрицательный. Например, объем реакционной системы уменьшается в реакции синтеза аммиака: $3\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} = 2\text{NH}_{3(r)}$. Здесь уже $Q_p < Q_V$. Когда объем системы не изменяется, работа не совершается ни системой, ни окружающей средой над системой. Примером может быть реакция $\text{H}_{2(r)} + \text{Cl}_{2(r)} = 2\text{HCl}_{(r)}$.

Введем новую термодинамическую функцию, которая учитывает как изменение внутренней энергии системы, так и совершенную ею работу. Если нагрев реакционной системы проводить при $p = \text{const}$, то подводимая теплота будет расходоваться на рост внутренней энергии (повышение температуры реактора) и на совершение работы против внешнего давления:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

Преобразуем последнюю формулу:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Обозначим $H_2 = U_2 + pV_2$ и $H_1 = U_1 + pV_1$ и назовем величину $H = U + pV$ *энтальпией системы*. Тогда в любом процессе, который протекает в изобарных условиях ($p = \text{const}$) и сопровождается совершением только механической работы ($A = p\Delta V$, но $A' = 0$),

$$Q_p = \Delta H.$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния. Она также однозначно определяет состояние системы в конце процесса, и поэтому ее изменение не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное.

Энтальпийные диаграммы для эндо- и экзотермического изобарных процессов выглядят так же, как и для изохорных процессов (см. рис. 4.3).

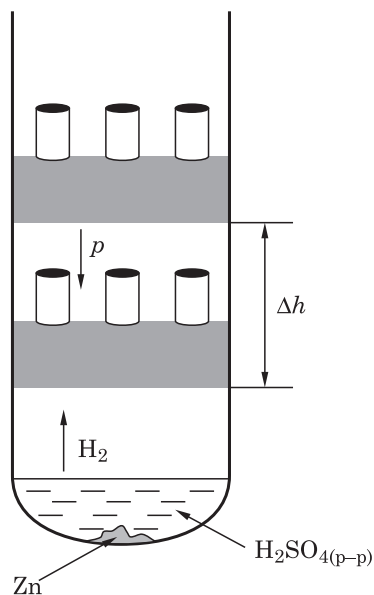


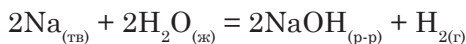
Рис. 4.4. Осуществление экзотермического изобарного процесса

4.4. Закон Гесса и следствия из него

Основным понятием термохимии — науки о теплотах химических процессов — является понятие *теплового эффекта*.

Тепловой эффект химической реакции — это теплота, выделяемая или поглощаемая этой реакцией при $V, T = \text{const}$ или при $p, T = \text{const}$, в которой взаимодействуют и образуются вещества в чистом виде.

Определение подчеркивает различие между более общим понятием *теплоты* химической реакции и понятием теплового эффекта реакции. Так, если реагенты находятся в растворе, то теплоту процесса не следует называть тепловым эффектом. То же можно сказать и о процессе, где его продукты образуют раствор. Например, теплота реакции



не равна ее тепловому эффекту, т. к. NaOH выделяется в раствор, а не в собственную фазу (определение фазы — см. п. 9.1).

При определении понятия теплового эффекта должно выполняться либо постоянство объема системы, в которой протекает реакция, либо постоянство давления в системе, а также равенство температур исходных веществ и продуктов реакции. Наконец, определение понятия теплового эффекта требует исключения полезной работы: $A' = 0$.

Величину теплового эффекта указывают с одновременной записью стехиометрического уравнения реакции и, как правило, с указанием условий, при которых реакция протекает. Стехиометрические коэффициенты уравнения указывают, скольким молям прореагировавших исходных веществ и скольким молям образовавшихся продуктов реакции соответствует данный тепловой эффект. Размерность теплового эффекта — Дж/моль или кДж/моль.

Приведем пример *современной* записи термохимического уравнения:



В термохимическом уравнении указывают:

- 1) исходные вещества и продукты реакции;
- 2) агрегатное состояние всех веществ;
- 3) тепловой эффект реакции $Q_p = \Delta_r H_{298}^0$, т. е. энтальпия реакции при стандартном давлении $p = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ (нолик над символом $\Delta_r H$) и при стандартной температуре $T = 298,15 \text{ К}$, или 25°C .

В рассматриваемом примере тепловой эффект относят к прореагировавшим 1 моль $2\text{CH}_3\text{Cl}$ и 1 моль 2Na (удвоенные структурные единицы) и образовавшимся 1 моль C_2H_6 и 1 моль 2NaCl (удвоенная структурная единица). Отсюда — размерность теплового эффекта кДж/моль.

Проведение термохимических расчетов основано на применении основного закона термохимии — *закона Гесса**:

* Герман Иванович Гесс (1802—1850) — русский химик, академик Петербургской Академии наук. Один из основоположников термохимии (закон Гесса). Установил, что при нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью выделяется одинаковое количест-

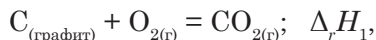
Тепловой эффект химической реакции определяется только природой и агрегатным состоянием исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от реакционного пути, т. е. от природы и числа промежуточных стадий процесса.

Закон Гесса — прямое следствие первого начала термодинамики. Он выполняется при условии $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$ и отсутствии немеханической (полезной) работы реакции: $A' \equiv 0$. Доказательство закона Гесса сводится к анализу равенств (4.3) и (4.4), согласно которым тепловой эффект реакции равен разности функций состояния:

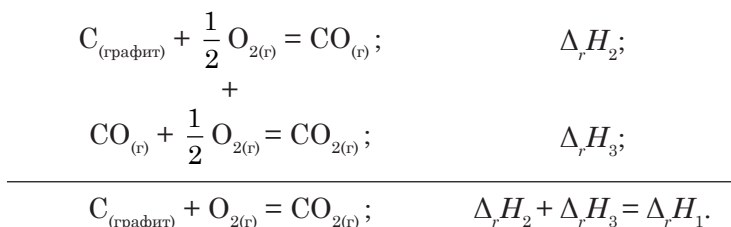
$$Q_V = U_2 - U_1 \quad \text{и} \quad Q_p = H_2 - H_1.$$

Эти разности не зависят от пути процесса. Требование равенства температур исходных веществ и продуктов реакции исключает произвол в значениях Q_V и Q_p .

Закон Гесса хорошо иллюстрируется процессом получения оксида углерода (IV) из графита и кислорода. Его можно осуществить или прямым путем:



или двустадийным путем, когда сначала образуется оксид углерода (II), а затем превращается в оксид углерода (IV):



Закон Гесса для многостадийных процессов можно трактовать как аддитивность* отдельных стадий и их тепловых эффектов. Алгебраическое сложение этих стадий и соответствующих тепловых эффектов характеризует независимость суммарного теплового эффекта от реакционного пути. На энтальпийной диаграмме эти процессы выглядят следующим образом (рис. 4.5)**.

Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты, экспериментальное определение которых затруднено или невозможно. Тепловой эффект сгорания графита с образованием CO прямым путем определить нельзя, т. к. графит сгорает преимущественно до CO_2 . Поэтому тепловой эффект этой реакции может быть вычислен как разность: $\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_3$.

во теплоты. Автор известного учебника «Основания чистой химии» (1831). Работы в области минералогии, геохимии и др.

* Аддитивность — свойство системы, являющееся суммой свойств отдельных ее частей.

** Абсолютные энтальпии исходных веществ — $\text{C}_{(\text{графит})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$ — считаются равными нулю.

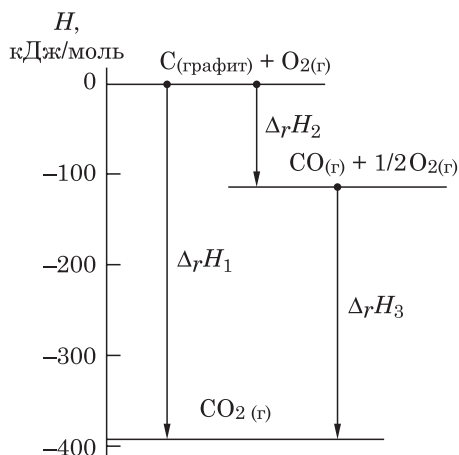


Рис. 4.5. Энтальпийная диаграмма одностадийного (ΔH_1) и двухстадийного ($\Delta H_2 + \Delta H_3$) экзотермического процесса

Из закона Гесса вытекает ряд важных выводов.

1. Тепловой эффект разложения химического соединения равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования из продуктов разложения. Это известный *закон Лавуазье—Лапласа*, выражающий частный случай закона сохранения энергии.

2. Тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и сумм теплот образования исходных веществ. Так, для реакции $aA + bB = dD + eE$ справедливо соотношение:

$$\Delta_r H = [d\Delta_f H(D) + e\Delta_f H(E)] - [a\Delta_f H(A) + b\Delta_f H(B)]. \quad (4.8)$$

В формуле (4.8) присутствует новая термодинамическая величина — теплота (энтальпия) образования $\Delta_f H$ вещества (f — «*formation*» — образование).

Под теплотой (энтальпией) образования вещества понимают тепловой эффект реакции образования 1 моль этого вещества из простых веществ, наиболее устойчивых при данных физических условиях (газообразный Cl_2 , жидкий Br_2 , кристаллический I_2).

Если теплота (энтальпия) образования вещества определена при стандартных условиях, ее тоже называют *стандартной*. В качестве стандартных условий приняты: температура 298,15 К (25 °С) и давление 1 бар = 10^5 Па. Стандартные теплоты (энтальпии) образования соединений обозначаются символом $\Delta_f H_{298}^0$ (иногда ΔH_{298}^0) и приводятся в справочниках. Теплоты образования простых веществ, наиболее устойчивых в данных условиях, по определению принимаются равными нулю.

Пример 4.2. Рассчитайте тепловой эффект реакции $6CaO_{(тв)} + P_4O_{10(тв)} = 2Ca_3(PO_4)_{2(тв)}$ в стандартных условиях на основе данных о стандартных энтальпиях образования исходных веществ и продукта реакции.

Решение. При расчете теплового эффекта пользуемся уравнением (4.8), не забывая учитывать стехиометрические коэффициенты уравнения реакции. С учетом справочных данных об энтальпиях образования веществ в стандартных условиях находим:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \cdot (-4120,82) - [6 \cdot (-635,09) + 1 \cdot (-2984,03)] = -1447,07 \text{ кДж/моль.}$$

Заметим, что в термохимии, указывая теплоту химического процесса, всегда называют и температуру, при которой эта теплота измерена или вычислена. Необходимость диктуется тем, что теплота реакции зависит от температуры, при которой данная реакция протекает (см. Приложение IV).

4.5. Самопроизвольные, равновесные и обратимые процессы

Самопроизвольные химические процессы способны протекать без какого-либо внешнего воздействия на реакцию систему. Например, горение гептана $\text{C}_7\text{H}_{16} + 11\text{O}_2 = 7\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ представляет собой самопроизвольную химическую реакцию, но обратная реакция при тех же условиях самопроизвольной не будет. Несамостоятельный процесс может быть осуществлен только в результате затрат энергии извне.

Самопроизвольный процесс всегда обладает внутренней движущей силой, которая позволяет ему протекать без всякого внешнего воздействия. Однако существует большое количество химических процессов, которые могут самопроизвольно протекать и в прямом, и в обратном направлениях. Правда, это возможно лишь при разных условиях их осуществления. Изменяя, к примеру, концентрации веществ, температуру или давление в системе, реакцию синтеза аммиака $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ можно осуществить как в прямом (синтез), так и в обратном направлении (разложение).

Пока в реакционной системе аммиака нет или его мало, движущая сила прямой реакции будет больше движущей силы обратной реакции. В такой системе преимущественно идет прямая реакция. Если же реакционная система состоит из чистого аммиака или из аммиака с небольшой примесью водорода и азота, движущая сила обратной реакции будет преобладать над движущей силой прямой. Теперь уже аммиак будет превращаться в водород и азот. Но и в первом, и во втором случае, по мере протекания процесса, движущие силы одного и другого направления сближаются. В момент их уравнивания в реакционной системе наступает состояние равновесия. Аналогичное влияние на направление процесса может оказывать изменение температуры или давления, оказываемого на систему. Таким образом, *движущая сила процесса — это отклонение системы от положения равновесия.*

В термодинамике понятие *обратимого процесса* имеет более глубокий смысл по сравнению просто с возможностью его протекания в обоих направлениях. Обратимыми процессами всегда являются только *равновесные процессы**, т. е. процессы, протекающие через ряд последовательных равновесных состояний. Обратимые процессы протекают бесконечно медленно, в течение бесконечно большого времени, проходя через бесконечно большое количество отдельных равновесных состояний (стадий). Характерным признаком обратимого процесса является отсутствие потерь энергии в окружающую среду и, как следствие, способность системы совершить *максимальную работу*.

Расширение в пустоту газа, находящегося в баллоне под давлением, — типичный необратимый процесс. Такой газ не совершает работу, т. к. он не преодолевает никакого сопротивления внешней среды.

Другая крайность — когда выходу газа из баллона препятствует внешнее противодействие, точно равное давлению газа в баллоне (рис. 4.6). Сжатый воздух из баллона подается в цилиндр с поршнем, на верхней поверхности которого

* Понятие обратимого процесса является более общим по сравнению с понятием равновесного процесса, но в первом приближении их можно отождествить.

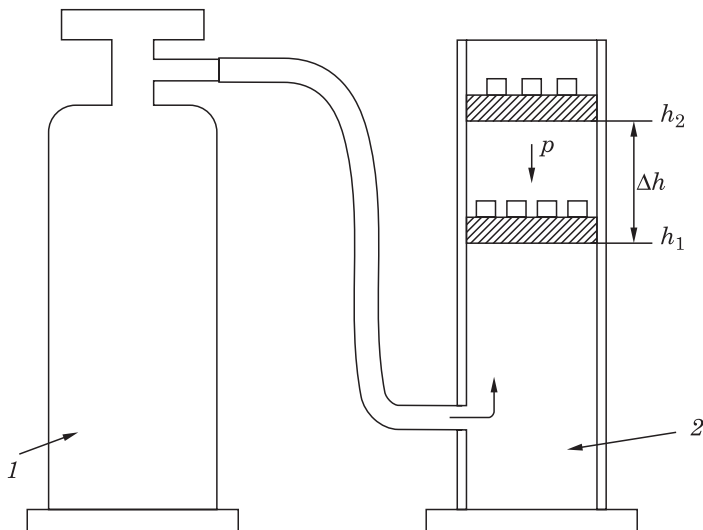


Рис. 4.6. Опыт, в котором совершается работа сжатым воздухом: 1 — баллон со сжатым воздухом; 2 — цилиндр с поршнем, на верхней поверхности которого помещен груз (гири).

помещены гири. Давление на поршень сверху равно давлению сжатого воздуха снизу, что обеспечивается достаточным количеством гирь. И здесь газ не совершает работы, т. к. поршень остается неподвижным. Но если уменьшить противодавление на небольшую величину (снять одну из гирь), то поршень будет перемещаться вверх. Теперь газ совершает работу против внешнего давления. При перемещении поршня на расстояние $\Delta h = h_2 - h_1$ газ совершит работу $A = F\Delta h$ (произведение силы на путь). Если p — внешнее давление на поршень и площадь поперечного сечения поршня равна S , то $F = pS$, и выполненная работа $A = F\Delta h = pS\Delta h$. Но $S\Delta h$ есть изменение объема ΔV системы при перемещении поршня, и поэтому работа $A = p\Delta V$.

Если последовательно снимать тяжелые гири, то над поршнем всякий раз будет резкий спад давления, а под поршнем — резкое увеличение объема ΔV (рис. 4.7, а). Направление скачкообразного расширения показано нижними стрелками. После каждой стадии расширения в системе устанавливается равновесие (точки 1, 2, 3, 4, 5). Конечное состояние системы отвечает точке 5, а полная работа, совершаемая сжатым воздухом, равна сумме работ на отдельных стадиях. В данном случае — это работа *необратимого* процесса:

$$A_{\text{необр}} = \sum_{V_1}^{V_5} p_i \Delta V_i ; \quad (4.9)$$

здесь p_i — внешнее давление груза на поршень в каждой стадии; ΔV_i — изменение объема системы в каждой стадии процесса; V_1 и V_5 — начальное и конечное значение объема системы. Почему же процесс необратимый? Одно из условий обратимого процесса является его способность протекать в прямом и обратном направлении *по одному и тому же пути*. Но на рис. 4.7, а процесс последовательного сжатия протекает по другому пути. Он осуществляется возвращением

на поршень ранее снятых гирь и показан пунктирной линией.

Учтем, что работа самой системы и работа над системой определяются площадью под соответствующими ломаными линиями. Очевидно, работа над системой (при сжатии) больше работы самой системы (при расширении). Это происходит вследствие потерь энергии в окружающую среду при протекании неравновесного, а значит, и необратимого процесса.

Сделаем стадии процесса мельче, снимая с поршня более легкие гири. Процесс также останется необратимым, но он демонстрирует сближение ломаных линий и увеличение точек их соприкосновения (рис. 4.7, б). В пределе, когда снимаемые грузы будут бесконечно малы, а их число бесконечно велико, ломаные линии превратятся в одну кривую линию (рис. 4.7, в). Теперь прямой и обратный процессы пойдут по одному и тому же пути (показано стрелками). При обратимом процессе число членов $p_i \Delta V_i$ в уравнении (4.9) становится бесконечно большим, а ΔV_i обращаются в бесконечно малые величины. При $\Delta V_i \rightarrow 0$ процесс становится обратимым, а работа достигает максимальной величины:

$$A_{\text{обр}} = \int_{V_1}^{V_5} p dV.$$

В рассмотренном примере расширения газа принято, что трение между поршнем и цилиндром отсутствует, а давление p_i в системе «баллон—цилиндр» постоянно.

Реальные процессы всегда являются неравновесными и необратимыми, их можно только приблизить к условиям протекания обратимого процесса. Понятие обратимого процесса является таким же абстрактным представлением, как идеальный газ или изолированная система.

4.6. Второе начало термодинамики. Энтродия

Первое начало термодинамики регулирует перераспределение энергии внутри термодинамической системы, но ничего не говорит о возможности самопроизвольного течения процесса. Оно не противоречит, например, процес-

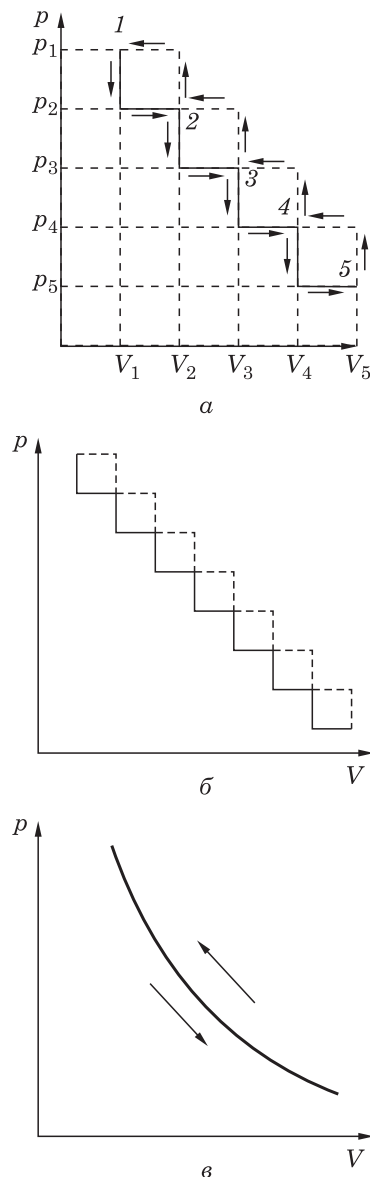


Рис. 4.7. Схемы необратимых (а, б) и обратимого (в) процессов сжатия и расширения газа

су самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему. Возможность (вероятность) осуществления процесса в заданном направлении определяет *второе начало термодинамики*, которое неразрывно связано с новой функцией состояния — *энтропией**.

Если в механике необходимым и достаточным условием самопроизвольного процесса является убыль потенциальной энергии системы**, то в химических процессах, где присутствует химическая форма движения, все обстоит сложнее. Самопроизвольный химический процесс может осуществляться и с поглощением энергии (например, тепловой), но при этом должна в достаточной степени *возрастать энтропия системы*.

Создание второго начала термодинамики связано с именами С. Карно, В. Томсона (Кельвина) и Р. Клаузиуса. Приведем несколько формулировок второго начала, характеризующих его с различных сторон.

В. Томсон: «Невозможно превратить какое-либо количество теплоты полностью в работу без того, чтобы часть этой теплоты не оказалась растраченной при более низкой температуре».

Р. Клаузиус: «Невозможно осуществить перенос тепла от более холодного тела к более горячему, не затрачивая для этого работу».

Второе начало термодинамики вводит в рассмотрение новую функцию состояния — энтропию. Вот формулировки второго начала термодинамики, в которых фигурирует понятие «энтропия».

Э. Ферми: «Состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым для изолированной системы».

М. Планк: «В любом физическом или химическом процессе увеличивает сумму энтропий всех тел, принимающих участие в нем».

Г. Льюис: «Получение информации представляет собой уменьшение энтропии».

Термин «энтропия» был предложен Клаузиусом, он образован от греческого слова *entropia*, что означает «превращение».

Смысл понятия «энтропия» можно раскрыть на следующем примере. Плавление чистых кристаллических веществ происходит при постоянной температуре. Для плавления требуется определенное количество теплоты, которое расходуется на разрушение упорядоченной кристаллической структуры и образование расплава. В расплаве частицы (молекулы, атомы, ионы) имеют возможность перемещаться, получив дополнительные степени свободы и увеличив степень беспорядка (неупорядоченности) в системе.

При плавлении осуществляется *обратимый процесс*, в котором получаемая извне тепловая энергия повышает энтропию системы:

$$Q_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} \Delta_{\text{пл}} S,$$

* В своей популярной книге «Самоорганизация и хаос» А. И. Осипов образно сравнил первое начало с бухгалтером, который приводит в равновесие дебет и кредит, а второе начало — с директором, который определяет направление осуществления всех сделок.

** Общеизвестный пример: шар будет самопроизвольно катиться по наклонной плоскости, уменьшая при этом свою потенциальную энергию

где $Q_{\text{пл}}$ — теплота, идущая на разрушение кристаллической решетки; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, которая не изменяется до завершения плавления (это изотермический процесс); $\Delta_{\text{пл}} S$ — энтропия плавления, размерность которой Дж/К (если $\Delta_{\text{пл}} S$ относится к 1 моль вещества, то размерность будет Дж/(моль · К)).

Энтропия — новая термодинамическая функция. Она также является *функцией состояния системы*, и ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Из последнего соотношения можно определить энтропию плавления:

$$\Delta_{\text{пл}} S = Q_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}.$$

В общем случае для обратимого изотермического процесса:

$$\Delta S_{\text{обр}} = \frac{Q}{T}. \quad (4.10)$$

Величина, представляющая собой отношение поглощенной теплоты к абсолютной температуре (Q/T), называется *приведенной теплотой*. Следовательно, в обратимом изотермическом процессе приведенная теплота, полученная системой, равна возрастанию энтропии системы: $\Delta S_{\text{обр}} = Q/T > 0$. Если система при постоянной температуре обратимым путем отдает теплоту, то отрицательная приведенная теплота также определяет убыль энтропии в системе:

$$\Delta S_{\text{обр}} = Q/T < 0.$$

В неизотермических процессах формула (4.10) не может быть использована, т. к. температура оказывается переменной величиной. Однако (4.10) останется в силе, если рассматривать бесконечно малый процесс. В бесконечно малом процессе температура системы не изменяется, а потому

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.11)$$

Знак δQ обозначает бесконечно малое количество теплоты, полученное (отданное) системой, в отличие от дифференциала функции состояния dS .

Изменение энтропии может происходить не только из-за теплообмена с окружением, но и за счет необратимых процессов, протекающих в самой системе (смещение газов или жидкостей, самопроизвольная химическая реакция и др.). В таком случае изменение энтропии будет больше, чем это следует из уравнения (4.11):

$$dS_{\text{необр}} > \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.12)$$

Выражение (4.12) называется *неравенством Клаузиуса**. Оно справедливо при $\delta Q > 0$, $\delta Q < 0$ и $\delta Q = 0$.

* Рудольф Клаузиус (1822—1888) — немецкий физик, механик, математик. Известен основополагающими трудами в области термодинамики и молекулярно-кинетической теории теплоты. Дал формулировку второго начала термодинамики, ввел понятие энтропии (1865). Им также введены понятия идеального газа и длины свободного пробега молекул. В механику ввел понятие вириала (1870). Ряд работ посвящен теории электролиза, теории поляризации диэлектриков, теории упругости тел.

Чтобы понять суть неравенства Клаузиуса, рассмотрим в качестве примера закрытую термодинамическую систему (см. п. 4.1), которая получает или отдает теплоту в окружающую среду. Общее изменение энтропии системы в бесконечно малом процессе необходимо представить двумя слагаемыми:

$$dS = d_e S + d_i S.$$

Слагаемое $d_e S$ — это изменение энтропии системы, вызванное теплообменом с окружением; слагаемое $d_i S$ — изменение энтропии вследствие протекания необратимых процессов внутри самой системы (если таковые имеются). Первое слагаемое может быть любого знака, оно определяется знаком δQ :

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T}.$$

Если в системе протекает самопроизвольный (необратимый) процесс, второе слагаемое будет только *положительного* знака ($d_i S > 0$) — необратимый процесс всегда увеличивает энтропию. Суммарное изменение энтропии системы $dS = d_e S + d_i S$ может быть любого знака, но оно превосходит величину $d_e S = \delta Q/T$, т. е. $dS_{\text{необр}} > \delta Q/T$. В системе, где необратимые процессы отсутствуют, $d_i S = 0$, и выражение (4.12) приобретает знак равенства.

Пример 4.3. В некотором изотермическом процессе ($T = 300 \text{ K}$) термодинамическая система получила $1,40 \text{ кДж}$ теплоты. При этом энтропия системы повысилась на $4,95 \text{ Дж/К}$. Был ли этот процесс термодинамически обратимым?

Решение. В данном процессе приведенная теплота $Q/T = (1400 \text{ Дж})/(300 \text{ K}) = 4,67 \text{ Дж/К}$ меньше изменения энтропии $\Delta S = 4,95 \text{ Дж/К}$. Поэтому процесс обратимым быть не мог.

В изолированной системе теплообмен и массообмен исключен. Изолированная система теплоту не получает ($\delta Q = 0$), поэтому $d_e S = 0$. В такой системе увеличение энтропии может быть обеспечено только самопроизвольным процессом. Когда изолированная система приходит в состояние равновесия, ее энтропия достигает максимального значения и далее уже не изменяется. Этот вывод имеет общетермодинамическое значение:

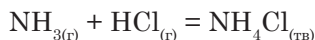
В неизолированной системе энтропия может и возрасть, и убывать.

В изолированной системе самопроизвольными процессами могут быть только такие процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии: $d_i S > 0$. По достижении максимально возможного значения энтропии изолированная система приходит в равновесное состояние, и макроскопические процессы в ней становятся невозможными.

Самостоятельно из равновесного состояния изолированная система выйти не может.

Пример 4.4. Обоснуйте стратегию поиска химических реакций, протекающие которых при стандартных условиях сопровождается убылью энтропии.

Решение. В первую очередь следует обратить внимание на реакции, исходные вещества которых — газы, а продукты — конденсированные фазы (твердые вещества и жидкости). Например, в реакции



газы превращаются в твердое вещество. Поэтому реакция сопровождается убылью энтропии (до 250 Дж/(моль·К)). В иных случаях приходится прибегать к табличным значениям абсолютных энтропий S_{298}^0 веществ.

4.7. Статистическая интерпретация энтропии

Соотношения (4.10)—(4.12) вводят новую термодинамическую функцию — энтропию и также являются выражением второго начала термодинамики. Но они отражают только *макроскопическое состояние* термодинамической системы и ничего не говорят о ее *микроскопических состояниях*, т. е. о состояниях ее отдельных молекул, атомов или ионов.

Микроскопическое состояние системы определяется состоянием каждой частицы (набором координат и скоростей) в данный момент времени. В результате непрерывного движения и столкновения молекул микросостояние системы все время изменяется, но при этом ее макросостояние (температура, давление, внутренняя энергия, энтропия и др.) все равно остается неизменным. В частности, полная энергия системы может сохраняться, хотя энергия каждой молекулы непрерывно меняется.

Связь энтропии — характеристики макроскопического состояния системы — с возможным числом ее микросостояний установлена Л. Больцманом* (1877). Им доказана пропорциональность зависимости энтропии и логарифма числа всевозможных микросостояний системы:

$$S = k \ln W. \quad (4.13)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, являющаяся пересчетом газовой постоянной R на одну частицу:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

Формула Больцмана (4.13) отражает степень неупорядоченности системы. Величина W называется *термодинамической вероятностью состояния*. Она равна числу различных способов (числу микросостояний), которыми можно реализовать данное макросостояние системы. Термодинамическая вероятность может представлять собой очень большое число.

Раскроем смысл (4.13) на ряде примеров. Под идеальным кристаллом понимается абсолютно чистое вещество, не содержащее каких-либо нарушений (де-

* Людвиг Больцман (1844—1906) — австрийский физик-теоретик и экспериментатор. Работы в области термодинамики излучения, капиллярных явлений, оптики, теории упругости и др. Основатель молекулярно-кинетической теории и статистической термодинамики. Показал статистический характер второго начала термодинамики.

фектов) кристаллической решетки. При $T = 0$ К идеальный кристалл простого вещества — это структура из расположенных в строго определенном порядке и бесконечно повторяющихся идентичных атомов или молекул. Такая ситуация соответствует единственно возможному способу реализовать на микроуровне данное макросостояние системы. Иными словами, здесь $W = 1$ и $S = k \ln 1 = 0$. Мы пришли к формулировке *третьего начала термодинамики*:

Энтропия индивидуального химического вещества в состоянии идеального кристалла при температуре абсолютного нуля равна нулю (постулат Планка (1912)).

Если повышать температуру кристалла, то, благодаря усиливающимся колебаниям атомов относительно своих равновесных положений, в кристаллической решетке появляется уже много способов реализации данного макросостояния. С температурой амплитуда колебаний атомов растет, а вместе с тем растет и число микросостояний — различных положений атомов в решетке. Если при $T = 0$ К, $W = 1$ и $S = 0$ (полная упорядоченность), то при $T > 0$ К величина W возрастает, и энтропия системы становится больше нуля. Таким образом, Больцман установил связь между энтропией и неупорядоченностью на микроскопическом уровне.

Характер температурной зависимости энтропии приведен на рис. 4.8. При абсолютном нуле энтропия чистого простого вещества с идеальной кристаллической решеткой равна нулю (точка 1). При повышении температуры структурные единицы кристаллической решетки повышают свою энергию, совершая колебания относительно положения равновесия и увеличивая тем самым энтропию (участок 1—2). При достижении температуры плавления (точка 2) происходит разрушение кристаллической решетки (участок 2—3). Этот процесс совершается при постоянной температуре, т. к. поглощаемая тепловая энергия полностью расходуется на разупорядочение кристалла и его перехода в жидкое состояние.

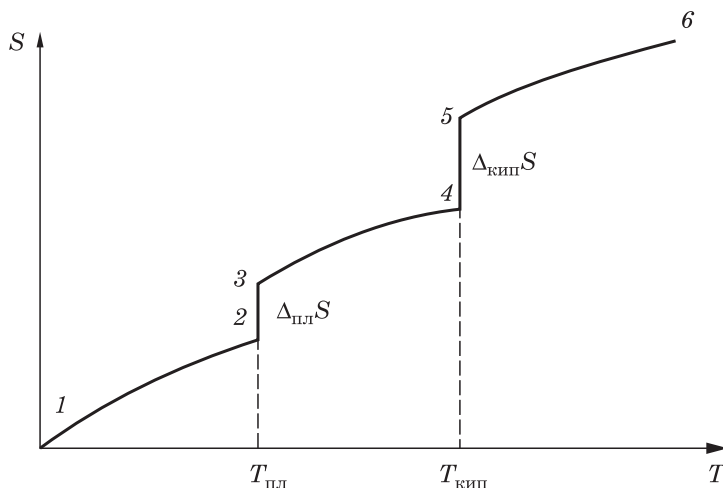


Рис. 4.8. Характер зависимости энтропии индивидуального вещества от температуры при постоянном давлении

Участок характеризуется резким возрастанием энтропии. В жидкой фазе молекулы получают возможность совершать различные формы движения: поступательную, колебательную, вращательную (рис. 4.9).

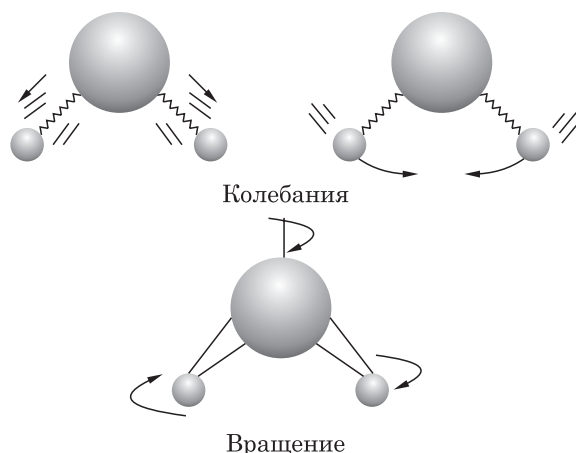


Рис. 4.9. Примеры колебательного и вращательного движений молекулы

Разнообразные формы движения молекул становятся возможными благодаря относительной их свободе в жидком состоянии (большинство межмолекулярных связей в кристалле разрушилось). Молекулы также получают возможность перемещаться по всему объему системы, что также приводит к скачкообразному возрастанию энтропии. На участке 3—4 (см. рис. 4.8) — вновь плавный рост энтропии, связанный с повышением скорости движения молекул.

Следующий, еще более резкий, скачок энтропии происходит при достижении температуры кипения жидкости (точка 4). Переход из жидкого состояния в парообразное связан с практически полным разрывом межмолекулярных связей, а также с увеличением объема, в котором движутся молекулы (участок 4—5). Последующее плавное увеличение энтропии с ростом температуры происходит, благодаря повышению энергии движущихся частиц в парообразном состоянии (участок 5—6).

Рост давления при $T = \text{const}$ сопровождается уменьшением объема системы и соответствующим понижением энтропии.

Наконец, следует сказать о том, что энтропия — чисто вероятностное понятие. Поэтому невозможно создать прибор, который бы непосредственно измерял энтропию. В отличие от первого начала термодинамики, запрещающего процессы, которые протекают с нарушением баланса энергии, второе начало не абсолютно запрещает несамопроизвольные процессы, идущие с уменьшением энтропии. Например, существует некоторая вероятность того, что в какой-то момент времени все молекулы, равномерно распределенные в двух сосудах (рис. 4.10), самопроизвольно перейдут в какой-нибудь один сосуд. Однако вероятность такого события ничтожно мала и выражается числом, в котором между запятой и единицей находится огромное число нулей.

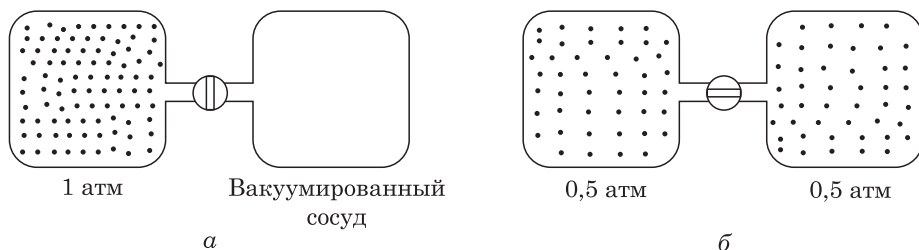


Рис. 4.10. Расширение идеального газа в вакуумированный сосуд

4.8. Расчет изменения энтропии в различных процессах

Приведем три примера расчета изменения энтропии в различных процессах.

Пример 4.5. Идеальный газ в количестве n моль находится в левом сосуде объемом V_1 и под давлением p_1 (рис. 4.10, а). После открывания крана, соединяющего вакуумированный объем V_2 , газ равномерно распределяется по обоим сосудам (рис. 4.10, б), т. е. объем становится равным $V_1 + V_2$. Рассчитайте изменение энтропии при расширении идеального газа в вакуумированный сосуд.

Решение. Расширение газа в вакуум — типичный необратимый процесс. Для него, в отсутствие теплообмена с окружающей средой, $\Delta S > 0$, но само значение ΔS в необратимом переходе непосредственно вычислить невозможно (см. неравенство (4.12)). Поскольку энтропия — функция состояния, ее изменение равно разности энтропий в конечном и в начальном состояниях: $\Delta S = S_2 - S_1$. Эта разность не зависит от пути перехода системы (1) \rightarrow (2). На этом основании можно мысленно заменить необратимый процесс другим процессом, в котором термодинамическая система также переходит из состояния 1 в состояние 2, но обратимым путем.

При расширении газа в вакуум работа не совершается ($A = 0$). В отсутствие теплообмена ($Q = 0$), согласно первому началу термодинамики ($Q = \Delta U + A$), внутренняя энергия газа должна оставаться постоянной ($\Delta U = 0$). Следовательно, температура газа после расширения не изменится ($T = \text{const}$)*. Поэтому представим обратимое расширение газа от V_1 до $V_1 + V_2$, в котором газ в цилиндре под поршнем перемещается без трения и расширяется бесконечно медленно. Элементарная работа расширения $\delta A = p dV = \delta Q$, т. к. $dU = 0$. Тогда для изотермического процесса

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{p dV}{T}.$$

Полное изменение энтропии находится интегрированием последнего выражения от V_1 до $V_1 + V_2$:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{p}{T} dV.$$

Согласно уравнению Менделеева—Клапейрона $p/T = nR/V$, откуда получаем окончательно:

* В термодинамике доказывается, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от объема (степени сжатия) газа.

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}.$$

Например, при $n = 4$ моль и $V_1 = V_2$

$$\Delta S = 4 \cdot 8,314 \cdot \ln 2 = 23,05 \text{ Дж/К}.$$

Заметим, что в данном случае изменение энтропии пропорционально количеству вещества n , зависит от отношения конечного и начального объемов системы и не зависит от природы газа и его температуры.

П о я с н е н и е . Выше для элементарных величин работы и теплоты использованы обозначения δA и δQ в отличие от обозначений dU и dS (дифференциалы функций состояния U и S). Это связано с тем, что A и Q не являются функциями состояния системы.

Пример 4.6. Каково изменение энтропии при нагревании 3 моль жидкой H_2O от 20 до 30 °C в изобарных условиях? Теплоемкость воды $C_p = 75,29 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Решение. Количество теплоты, необходимое для повышения температуры вещества при постоянном давлении, вычисляется с помощью теплоемкости C_p :

$$\delta Q_{\text{обр}} = nC_p \cdot dT.$$

Следовательно,

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Подстановка численных значений дает результат:

$$\Delta S = 3 \cdot 75,29 \cdot \ln \frac{303}{293} = 7,58 \text{ Дж/К}.$$

Пример 4.7. Каково изменение энтропии в реакции $C_{(\text{графит})} + CO_{2(r)} = 2CO_{(r)}$, протекающей в стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ К}$; $p = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$)?

Решение. Для решения подобных задач используют значения *стандартных энтропий химических веществ*, которые соответствуют абсолютным значениям энтропии для 1 моль чистого вещества при 298,15 К и 1 бар и обозначаются как S_{298}^0 :

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{298}^0(CO) - [S_{298}^0(C) + S_{298}^0(CO_2)] =$$

$$= 2 \cdot 197,67 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} - [5,740 + 213,74] \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = 175,86 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

* * *

Приведенные выше расчеты изменения энтропии позволяют нам ориентироваться при оценках ΔS в различных процессах.

1. Энтропия всегда возрастает при изобарно-изотермическом переходе из конденсированного (твердого, жидкого) в парообразное состояние. Например:

$$S_{298}^0(I_{2(\text{тв})}) = 117 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad S_{298}^0(I_{2(r)}) = 260,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$S_{298}^0(CH_3OH_{(\text{ж})}) = 127,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad S_{298}^0(CH_3OH_{(r)}) = 236,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

2. Энтропия возрастает при растворении твердого или жидкого вещества в воде или в неводном растворителе, причем величина ΔS будет зависеть от степени электролитической диссоциации данного вещества:

$$S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}) = 127,0 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}); S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{р-р})}) = 132,3 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$S_{298}^0(\text{NaCl}_{(\text{тв})}) = 72,4 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}); S_{298}^0(\text{NaCl}_{(\text{р-р})}) = 115,4 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

3. Энтропия уменьшается при растворении газа в воде или в неводном растворителе:

$$S_{298}^0(\text{HCl}_{(\text{г})}) = 186,7 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}); S_{298}^0(\text{HCl}_{(\text{р-р})}) = 55,2 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

4. Абсолютное значение энтропии вещества зависит от многих факторов: прочности химической связи, упорядоченности кристаллической структуры, изменения молекулярной массы в ряду однотипных веществ и др. Так, энтропия ковалентных кристаллов с прочными связями ниже по сравнению с кристаллами с преимущественно металлическим характером связи:

$$S_{298}^0(\text{C}_{(\text{алмаз})}) = 2,44 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}); S_{298}^0(\text{C}_{(\text{графит})}) = 5,69 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$S_{298}^0(\text{Sn}_{(\text{металл})}) = 51,5 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

5. Абсолютная энтропия возрастает при повышении молекулярной массы частиц вещества, если прочие условия остаются неизменными:

$$S_{298}^0(\text{F}_{2(\text{г})}) = 203 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}); S_{298}^0(\text{Cl}_{2(\text{г})}) = 223 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$S_{298}^0(\text{Br}_{2(\text{г})}) = 245 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}); S_{298}^0(\text{I}_{2(\text{г})}) = 261 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

4.9. Второе начало термодинамики и критерии самопроизвольного протекания процессов

Одна из формулировок второго начала термодинамики утверждает: «Состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым для изолированной системы» (Э. Ферми). Отсюда следует, что

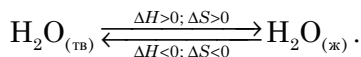
Энтропия изолированной системы всегда или увеличивается, или остается постоянной: $dS \geq 0$. В этой формулировке заключен критерий самопроизвольного протекания процессов в изолированной системе.

В изолированной системе рост энтропии обеспечивается перераспределением энергии и (или) массы между разными участками. Однако все это происходит внутри самой системы, без участия окружающей среды.

Перейдем от изолированных систем к *закрытым* системам, имеющим большее практическое значение. В этих системах процессы могут протекать как с выделением, так и с поглощением энергии. Например, растворение этанола в воде связано с повышением температуры (это самопроизвольный экзотермический процесс), а растворение кристаллов хлорида аммония в воде сопровождается резким охлаждением (это самопроизвольный эндотермический процесс). Многочисленные экспериментальные факты опровергают выдвинутое М. Бертло и Ю. Томсеном (1878) положение о том, что самопроизвольные химические процессы всегда сопровождаются выделением теплоты (принцип Бертло—Томсена).

В действительности, кроме стремления системы понизить свою внутреннюю энергию или энтальпию, существует и другая тенденция — стремление увеличить свою энтропию. Нужно отметить, что обе эти тенденции, или, как их обычно называют, *энтальпийный и энтропийный факторы*, направлены в противоположные стороны. Выделение тепла приводит к увеличению упорядоченности, а рост энтропии, как известно, связан с ростом неупорядоченности системы. Общее направление процесса будет определяться соотношением абсолютных значений обоих факторов.

Рассмотрим процесс, связанный с фазовым переходом кристаллов льда в жидкую воду:



Плавление сопровождается поглощением теплоты ($\Delta_{\text{пл}} H > 0$) и в то же время резким увеличением энтропии ($\Delta_{\text{пл}} S > 0$). Для обратного процесса кристаллизации изменение энтальпии и энтропии противоположного знака: $\Delta_{\text{кр}} H < 0$; $\Delta_{\text{кр}} S < 0$. В состоянии равновесия кристаллов и жидкости обе тенденции равны друг другу по абсолютной величине.

Энтропийный фактор представляет собой произведение изменения энтропии процесса на абсолютную температуру, при которой этот процесс осуществляется. Поэтому равенство энтальпийного и энтропийного факторов может быть записано так:

$$\Delta H = T\Delta S, \text{ или } \Delta H - T\Delta S = 0.$$

В химических процессах одновременно изменяются и энтальпия системы, и степень ее упорядоченности. Движущей силой такого процесса при $p, T = \text{const}$ будет разность изменения энтальпии $\Delta_r H$ и изменения энтропийного фактора $T\Delta_r S$:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S. \quad (4.14)$$

Термодинамическая функция $G = H - TS$ была введена Дж. Гиббсом* и названа в его честь *энергией Гиббса* (прежнее название — свободная энергия Гиббса). Подобно внутренней энергии, энтальпии и энтропии, энергия Гиббса является функцией состояния системы.

Доказывается, что в термодинамических системах при $p, T = \text{const}$ любой самопроизвольный процесс сопровождается убылью энергии Гиббса.

В закрытых системах самопроизвольными процессами, протекающими при $p, T = \text{const}$, могут быть только такие процессы, которые сопровождаются убылью энергии Гиббса ($\Delta G_{p,T} < 0$). По достижении минимально возможного значения энергии Гиббса закрытая система приходит в равновесное состояние.

* Джозайя Уиллард Гиббс (1839—1903) — американский физик-теоретик, физикохимик и математик. Один из основоположников статистической физики, математической теории термодинамики, векторного анализа. Им созданы термодинамические теории гетерогенного равновесия и поверхностных явлений, теория термодинамических потенциалов, разработаны графические методы и исследования термодинамических систем, введено понятие фазы, сформулировано и доказано правило фаз.

Чем больше разница гиббсовых энергий системы в начале и конце процесса, тем больше движущая сила данного процесса. Так был найден надежный критерий направления процессов в закрытых системах.

На рис. 4.11, а приведена зависимость энергии Гиббса от степени завершенности процесса для системы, состоящей из двух взаимодействующих реагентов. В соответствии с уравнением

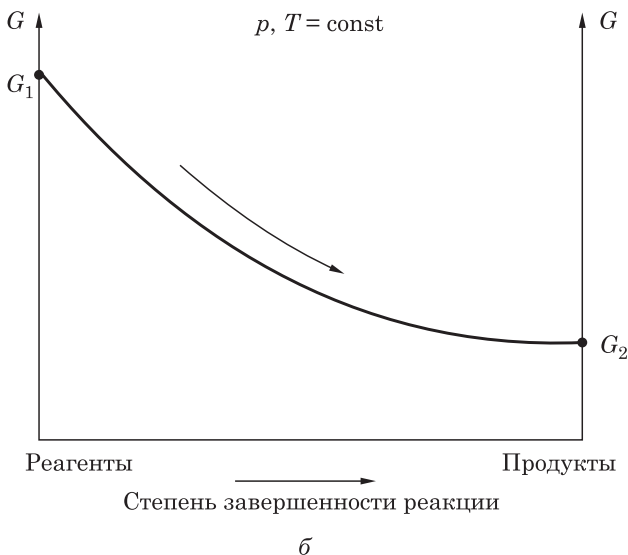
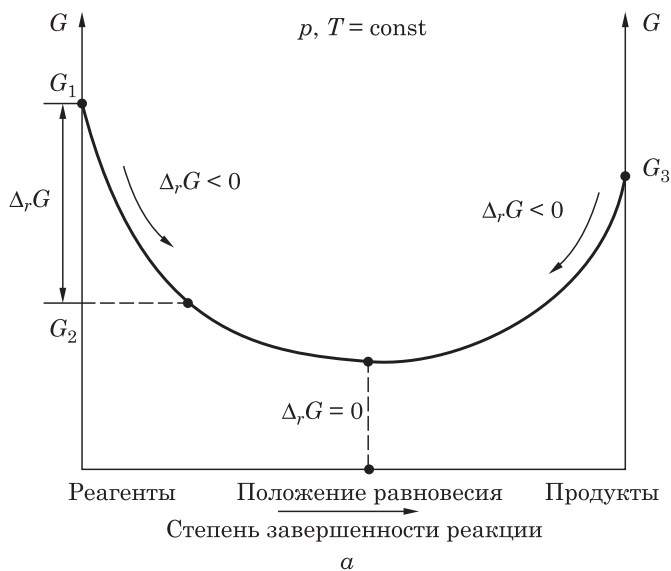


Рис. 4.11. Изменение энергии Гиббса по мере протекания обратимой (а) и необратимой (б) химической реакции

исходному состоянию соответствует энергия Гиббса G_1 . По мере протекания реакции энергия уменьшается, что и соответствует условию самопроизвольного процесса:

$$G_2 - G_1 = \Delta_r G_{p,T} < 0.$$

В точке минимума кривой энергия Гиббса перестает изменяться ($d_r G = 0$) — наступает химическое (термодинамическое) равновесие.

Учтем, что реакция (4.15) обратима. Чистый продукт реакции $A_m B_n$, имеющий энергию G_3 , тоже может диссоциировать на исходные вещества, понижая энергию реакционной системы до точки минимума. На графике оба этих противоположно направленных процесса показаны стрелками. Важно понять, что положение равновесия не зависит от того, в каком направлении идет процесс: слева направо или справа налево.

В случае химически необратимых процессов энергия Гиббса понижается в течение всего взаимодействия (рис. 4.11, б)*.

Следует упомянуть, что величина (4.14), характеризующая стремление реагентов к взаимодействию, ничего не говорит о скорости и механизме процесса. Известны многочисленные примеры термодинамически неустойчивых веществ, которые не распадаются вследствие кинетической заторможенности процесса.

Уместна гидростатическая аналогия энергии Гиббса (рис. 4.12). Перепад уровней воды в резервуарах, сообщающихся между собой через турбину, имитирует разницу энергии $\Delta_r G$ исходных веществ и продуктов реакции. Разность уровней Δh создает гидростатическое давление, с помощью которого турбина совершает работу (рис. 4.12, а). По мере протекания воды через турбину и совершения работы уровни в двух резервуарах сближаются (рис. 4.12, б), что аналогично уменьшению разности энергий Гиббса исходных веществ и продуктов реакции. Когда уровни выравниваются, наступает равновесие (рис. 4.12, в). В этот момент $\Delta h = 0$, и система перестает совершать работу. На рис. 4.12, г показан гипотетический вариант, когда после достижения равновесия вода продолжает переходить из левого резервуара в правый. Он соответствует невозможности протекания химического процесса в прямом направлении ($\Delta_r G > 0$).

Итак, самопроизвольный химический процесс при $p, T = \text{const}$ должен сопровождаться уменьшением энергии Гиббса. Остается выяснить, какое сочетание знаков и абсолютных величин энтальпии и энтропии дает возможность осуществляться самопроизвольному процессу в заданном направлении. Здесь возможны четыре ситуации.

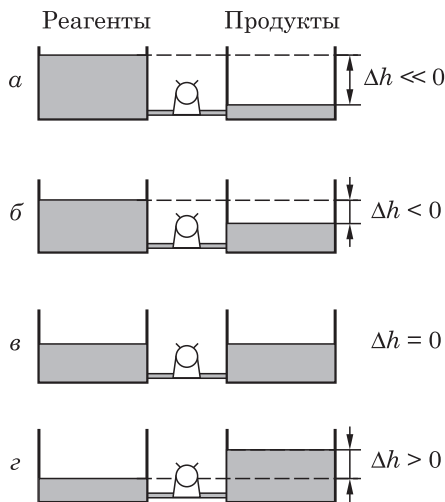


Рис. 4.12. Гидростатическая аналогия энергии Гиббса химической реакции

* Строго говоря, для необратимых реакций точка минимума тоже может существовать, но она настолько сдвинута вправо, что практически сливается с правой ординатой (с осью G).

1. Экзотермическая реакция ($\Delta_r H < 0$) сопровождается ростом неупорядоченности ($\Delta_r S > 0$). Здесь всегда $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$. Оба фактора благоприятствуют протеканию процесса, т. к. направлены в одну и ту же сторону. Примером таких реакций может быть горение большинства видов топлива.

2. Экзотермическая реакция ($\Delta_r H < 0$) сопровождается образованием упорядоченной структуры ($\Delta_r S < 0$). Такая реакция тоже возможна, если только энтальпийный фактор перекрывает энтропийный: $|\Delta_r H| > |T\Delta_r S|$. Тогда $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$. Примером служит большинство реакций осаждения, конденсации газов, затвердевания жидкостей.

Может показаться, что в этом варианте произошло нарушение второго начала термодинамики, т. к. возникает более упорядоченная структура. Но нужно учитывать увеличение энтропии не только в реакционной системе, но и в окружающей среде.

3. Эндотермическая реакция ($\Delta_r H > 0$) сопровождается ростом неупорядоченности ($\Delta_r S > 0$). Реакция возможна, если рост молекулярного беспорядка превысит влияние неблагоприятных энергетических изменений: $|T\Delta_r S| > |\Delta_r H|$. Здесь также $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$. Примеры: испарение жидких и твердых тел, большинство реакций термического разложения.

4. Эндотермическая реакция ($\Delta_r H > 0$) сопровождается образованием упорядоченной структуры ($\Delta_r S < 0$). Положительный знак $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ делает такую реакцию невозможной.

В закрытых системах реакции могут протекать и в изохорно-изотермических условиях ($V, T = \text{const}$). Тогда в расчетах используют термодинамическую функцию, называемую *энергией Гельмгольца*:

$$F = U - TS.$$

В ее определении вместо энтальпии фигурирует внутренняя энергия, т. к. при $V = \text{const}$ система не может совершать работу расширения. Направление самопроизвольного процесса в изохорно-изотермических системах определяется неравенством

$$\Delta_r F_{V,T} < 0.$$

Соотношения между использованными выше термодинамическими функциями приведены на рис. 4.13.

Процессы в различных термодинамических системах можно разграничить следующим образом.

1. В изолированных системах процессы всегда необратимы, они протекают только в одну сторону — в сторону увеличения энтропии.

2. В закрытых системах процессы можно направить в любую сторону путем изменения направления потока энергии (из

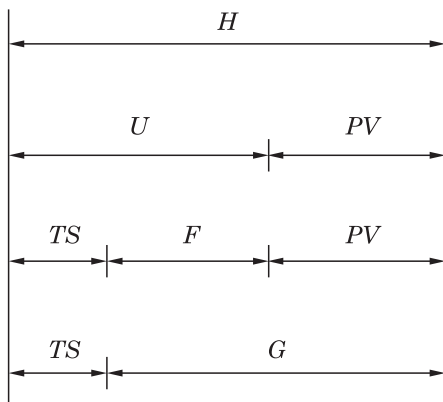
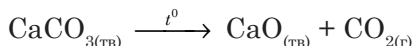


Рис. 4.13. Соотношение между термодинамическими функциями H , U , F , G

окружающей среды в систему или из системы в окружающую среду). Например, реакция термической диссоциации карбоната кальция



при определенных условиях может быть направлена вспять (см. п. 4.10).

3. Реакции в открытых системах часто бывают необратимыми и протекают в одну сторону. Если продукты реакции или часть их удаляются из реакционной системы, то реакция может протекать до конца. Примером может служить постепенное «испарение» кристаллов хлорида аммония на воздухе:



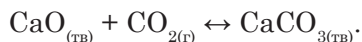
Газообразные продукты разложения NH_3 и HCl улетучиваются в атмосферу и перестают участвовать во взаимодействии.

4.10. Влияние температуры на направление процесса

Как известно, на направление химического процесса влияет температура. При комнатной и более низкой температуре энтропийный фактор $T\Delta_r S$ обычно невелик, и определяющую роль в направлении процесса играет знак энтальпийного фактора $\Delta_r H$. Поэтому при невысоких температурах возможны очень многие реакции, идущие с убылью энтальпии ($\Delta_r H < 0$), а значит, и с убылью энергии Гиббса ($\Delta_r G < 0$). При этих условиях справедлив принцип Берто—Томсена: экзотермические реакции протекают самопроизвольно.

Но с повышением температуры роль энтропийного фактора растет, и по достижении характерной для каждой реакции температуры он становится определяющим. Принцип Берто—Томсена теперь не выполняется, и анализ термодинамической возможности реакции должен быть основан не на знаке $\Delta_r H$, а на знаке $\Delta_r G$ (см. п. 4.9).

Рассмотрим влияние температуры на реакцию синтеза карбоната кальция и обратную реакцию его термической диссоциации при постоянном давлении CO_2 (например, 1 бар):



Для реакции синтеза определяющую роль играет благоприятный энтальпийный фактор ($\Delta_r H \approx -180$ кДж/моль при $T = 300$ К), который при низких температурах перекрывает неблагоприятный энтропийный фактор ($T\Delta_r S \approx -50$ кДж/моль при 300 К). Поэтому синтез CaCO_3 протекает самопроизвольно, поскольку гиббсова энергия синтеза отрицательна: $\Delta_r G \approx -180 - (-50) = -130$ кДж/моль. Однако при высоких температурах (около 1100 К) роли энтальпийного и энтропийного фактора меняются. Теперь направление процесса определяет энтропийный фактор, который вызывает самопроизвольную термическую диссоциацию CaCO_3 .

Рис. 4.14 позволяет выяснить, при каких условиях изменяется направление процесса. Здесь выделена температура T_p , при которой роли одного и другого фактора становятся равными: $\Delta_r H = T\Delta_r S$.

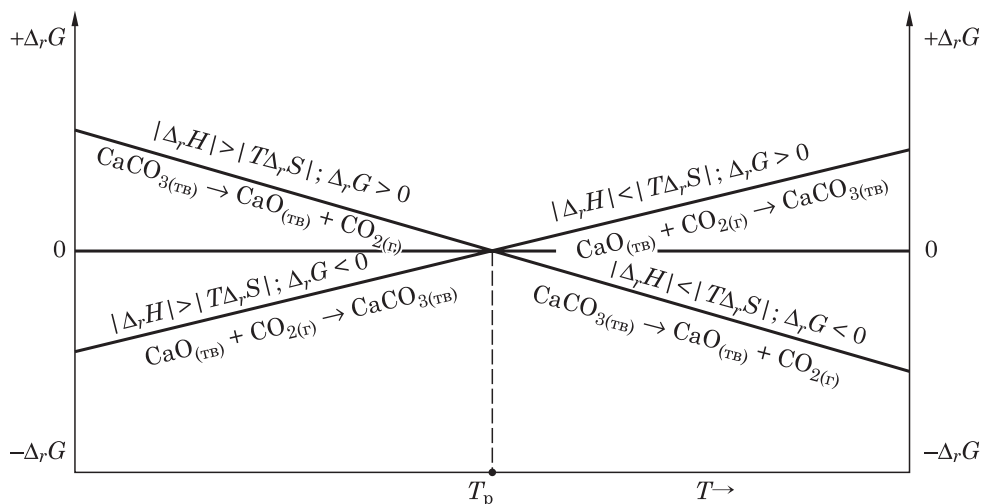


Рис. 4.14. Пример зависимости направления реакции от температуры

4.11. Энергия Гиббса и полезная работа процесса

Реакционная система с самопроизвольным химическим процессом способна выполнять различные виды работ над внешней средой. Кроме тривиальной механической работы расширения—сжатия $p\Delta V$, она при определенных условиях может производить над своим окружением электрическую, магнитную и другие виды немеханической работы. Полная работа

$$A = p\Delta V + A'.$$

Входящая в полную работу A немеханическая работа A' называется *полезной работой* (см. п. 4.2). Она может включать в себя разные виды работ, но только не работу расширения—сжатия.

Рассмотрим самопроизвольный химический процесс, протекающий в закрытой системе при $p, T = \text{const}$. В соответствии с первым началом термодинамики изменение энтальпии равно:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p\Delta V = (Q - p\Delta V - A') + p\Delta V = Q - A',$$

а изменение энергии Гиббса составит:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = Q - A' - T\Delta_r S.$$

Если рассматриваемый процесс *обратим*, тогда $Q = T\Delta_r S$. В обратимом процессе полезная работа приобретает свойства функции состояния системы и перестает зависеть от его пути:

$$\Delta_r G = T\Delta_r S - A' - T\Delta_r S = -A'. \quad (4.16)$$

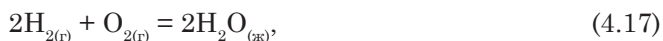
При этом совершается *максимальная полезная работа*: $-\Delta_r G = A'_{\text{max}}$.

Уменьшение гиббсовой энергии системы в самопроизвольном обратимом изобарно-изотермическом процессе равно совершенной максимальной полезной работе. Полезная работа — всегда положительная величина: $A' > 0$.

В необратимом процессе полезная работа меньше, чем в обратимом: $A' < A'_{\max}$. Ее уменьшение — прямое следствие неравенства Клаузиуса $Q < T\Delta_r S$. Действительно, с учетом этого неравенства переход к формуле (4.16) ведет к неравенству $A' < -\Delta_r G$.

Мы приходим к заключению, что изменение энергии $\Delta_r G$ соответствует той части энтальпии $\Delta_r H$, которая может быть превращена в полезную работу. Оставшаяся часть $T\Delta_r S$, не способная превращаться в полезную работу, называется *связанной энергией*.

При изучении термодинамики часто возникает непонимание: как может самопроизвольный химический процесс осуществляться в обратимых условиях? Действительно, самопроизвольная реакция сгорания водорода

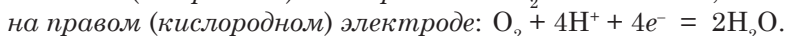


нередко протекающая со взрывной скоростью, обратимой не будет. В таком процессе энтальпия полностью превращается в теплоту, но никакой полезной работы не производится. Однако реакцию (4.17) можно осуществить в гальваническом элементе:



На одной платиновой пластине адсорбирован водород, на другой такой же пластине адсорбирован кислород. Обе пластины находятся в разбавленном растворе кислоты (см. п. 8.6.3). Между пластинами-электродами возникает электрическое напряжение величиной около 1,2 В.

Пока элемент разомкнут, каждый из электродов остается *обратимым*, однако при замыкании полюсов элемент генерирует электрический ток. Ток возникает за счет энергии электрохимических процессов на электродах:



Суммирование электродных процессов приводит к реакции образования воды (4.17). Если от элемента отбирать бесконечно малый ток, то его процессы будут протекать в обратимых условиях, и работа электрических сил — это $A'_{\max} = -\Delta_r G$.

Несамопроизвольный процесс ($\Delta_r G > 0$) можно осуществить только при затрате энергии. Например, выделение энергии в процессе метаболизма продуктов питания* (крахмала, глюкозы) является источником необходимой энергии, используемой живыми организмами на осуществление «невозможных» реакций. Известно, что самопроизвольные процессы в организме протекают в сторону распада живой клетки на молекулы, что, естественно, может привести к гибели организма. Энергия, выделяемая при окислении глюкозы



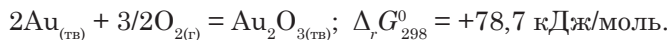
частично расходуется на обращение процесса



в сторону синтеза живой клетки. Баланс энергии таков, что $|\Delta_r G_1^0| > |\Delta_r G_2^0|$.

* Метаболизмом называют расщепление богатых энергией веществ и извлечение из них энергии.

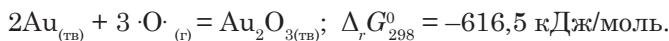
Приведем еще один пример, иллюстрирующий возможность осуществления несамопроизвольного процесса с помощью другой, самопроизвольной, реакции. Молекулярный кислород не может окислять золото, т. к. окисление сопровождается ростом энергии Гиббса:



Однако этот процесс осуществим, если O_2 будет одновременно участвовать в термодинамически возможной реакции, например:



В этом взаимодействии образуется несколько видов промежуточных высокоактивных частиц — свободных радикалов. Одним из них является атомарный кислород $\cdot\text{O}$, способный окислять золото:



Благодаря посреднической роли $\cdot\text{O}$ реакция взаимодействия H_2 и O_2 передает часть своей энергии реакции окисления золота, что обеспечивает ей условие $\Delta_r G_{298}^0 < 0$.

Две реакции, одна из которых способна протекать лишь при условии, когда идет другая реакция, называются сопряженными. Такое явление называется химической индукцией.

Приведенный пример показывает, что объединение двух (а иногда и нескольких) реакций дает возможность осуществить протекание несамопроизвольного химического процесса.

4.12. Изменение энергии Гиббса в стандартных условиях

В последних реакциях использовался особый символ $\Delta_r G_{298}^0$ (с надстрочным ноликом), обозначающий изменение энергии Гиббса *в стандартных условиях*. Необходимость введения такой величины вызвана тем, что энергия Гиббса зависит как от концентрации реагирующих веществ, так и от температуры. Очевидно, что для корректного сравнения термодинамических параметров различных реакций нужно прибегать к сопоставимым (стандартным) условиям. Только в этом случае $\Delta_r G$ будет однозначно характеризовать термодинамическую специфику реакций.

В качестве стандартного состояния принимают состояние реагирующей системы, в которой *концентрации или парциальные давления каждого вещества равны единице, а чистые твердые и жидкие вещества находятся в модификациях, наиболее устойчивых в данных условиях*. Если при этом фиксируется еще и стандартная температура ($T = 298,15 \text{ К}$), то стандартное изменение энергии Гиббса обозначается как $\Delta_r G_{298}^0$.

Химические процессы, как правило, осуществляются в нестандартных условиях. Обратим внимание, что направление реакции всегда определяет то значение $\Delta_r G$, которое соответствует *конкретным*, а не стандартным условиям процесса.

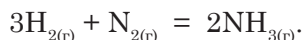
Энергия химического процесса зависит от концентрации или от парциальных давлений реагирующих веществ. В курсах термодинамики доказы-

вадается, что энергия Гиббса 1 моль идеального газа связана с его давлением p логарифмической функцией:

$$G = G^0 + RT \ln p, \quad (4.18)$$

где G^0 — стандартное значение энергии, т. е. значение при $p = 1$.

Используя уравнение (4.18), вычислим изменение энергии Гиббса при образовании аммиака из водорода и азота по реакции



Выразим энергию каждого участника реакции:

$$\begin{aligned} 3G(\text{H}_2) &= 3G^0(\text{H}_2) + 3RT \ln p(\text{H}_2); \\ G(\text{N}_2) &= G^0(\text{N}_2) + RT \ln p(\text{N}_2); \\ 2G(\text{NH}_3) &= 2G^0(\text{NH}_3) + 2RT \ln p(\text{NH}_3). \end{aligned} \quad (4.19)$$

Изменение энергии Гиббса в реакции запишется как разность гиббсовой энергии продуктов и гиббсовой энергии исходных веществ:

$$\Delta_r G = 2G(\text{NH}_3) - [3G(\text{H}_2) + G(\text{N}_2)]. \quad (4.20)$$

Аналогично для изменения энергии реакции в стандартных условиях:

$$\Delta_r G^0 = 2G^0(\text{NH}_3) - [3G^0(\text{H}_2) + G^0(\text{N}_2)]. \quad (4.21)$$

Комбинируя (4.19)–(4.21), найдем выражение для изменения энергии Гиббса в реакции:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + 2RT \ln p(\text{NH}_3) - [3RT \ln p(\text{H}_2) + RT \ln p(\text{N}_2)],$$

или в более удобной записи:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)}. \quad (4.22)$$

Слагаемое $RT \ln \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)}$

есть поправка на нестандартные парциальные давления участников реакции. В числителе дроби находится парциальное давление продукта, а в знаменателе — произведение парциальных давлений исходных веществ. Все парциальные давления возведены в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции.

От величины поправочного члена в (4.22) зависит знак изменения энергии Гиббса в нестандартных условиях. На рис. 4.15 показана зависимость энергии

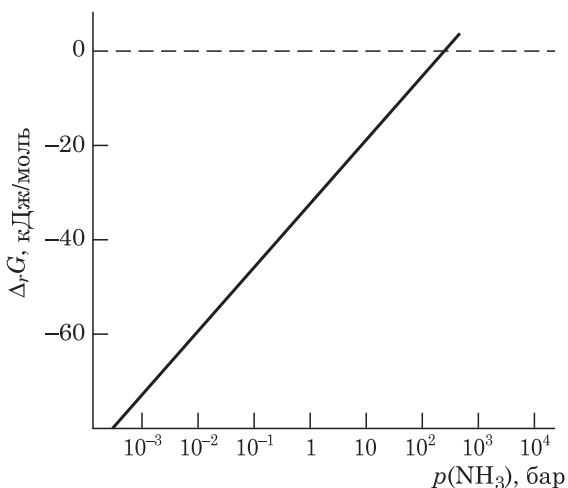


Рис. 4.15. Зависимость изменения энергии Гиббса в реакции синтеза аммиака от его парциального давления при $T = 350 \text{ К}$

Гиббса реакции от парциального давления $p(\text{NH}_3)^*$. С ростом $p(\text{NH}_3)$ величина $\Delta_r G$ тоже возрастает и при определенном давлении становится положительной величиной. Когда достигается условие $\Delta_r G > 0$, реакция синтеза аммиака станет невозможной. Однако при этом возможен противоположный процесс — распад аммиака на простые вещества.

4.13. Константа химического равновесия

Большинство химических реакций являются обратимыми (двусторонними), они могут одновременно протекать в противоположных направлениях. Пример обратимой реакции — взаимодействие водорода и азота с образованием аммиака: $3\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} \rightarrow 2\text{NH}_{3(r)}$. По мере накопления продукта реакции разложение молекул NH_3 на исходные вещества ускоряется и, в конце концов, в реакционной системе устанавливается динамическое равновесие, при котором скорости прямой и обратной реакции выравниваются (определение скорости реакции — п. 7.1):



Состояние реакционной системы, когда в ней с одинаковой скоростью протекают два противоположно направленных процесса, называется состоянием химического равновесия.

На рис. 4.16, *а* показано изменение молярных концентраций исходных веществ в ходе химической реакции. В момент смешения реагентов концентрации H_2 и N_2 находятся в отношении 3:1. С течением времени τ это соотношение, естественно, сохраняется, но сами концентрации (и парциальные давления) уменьшаются. Концентрация NH_3 со временем возрастает.

В начале взаимодействия все кинетические кривые c — τ соответствуют неравновесным концентрациям. Однако к моменту τ_0 достигается равновесие. Далее концентрации всех веществ стабилизируются, и кривые переходят в прямые, параллельные оси времени. Такие концентрации называются *равновесными*.

На рис. 4.16, *б* приведены кинетические кривые разложения чистого NH_3 на H_2 и N_2 . Со временем реакционная система тоже приходит в равновесие, причем с теми же равновесными концентрациями, как и на рис. 4.16, *а*. Равновесные концентрации веществ не зависят от того, с какой стороны реакционная система пришла в равновесие: двигаясь от смеси исходных веществ или от продукта их взаимодействия.

С *термодинамической* точки зрения переход реакции (4.23) в состояние равновесия означает, что при $p, T = \text{const}$ гиббсова энергия реакционной системы достигла *минимального значения*.

Здесь уместна аналогия равновесия в реакционной системе с равновесием в механике (рис. 4.17). Шарик в желобе обладает минимальной потенциальной энергией $U_{\text{равн}}$ при координате $x = x_{\text{равн}}$. Во всех иных положениях (неравновесных!) он, имея большее значение U , скатывается в нижнюю точку желоба. При

* Обратите внимание: на рисунке шкала парциального давления логарифмическая.

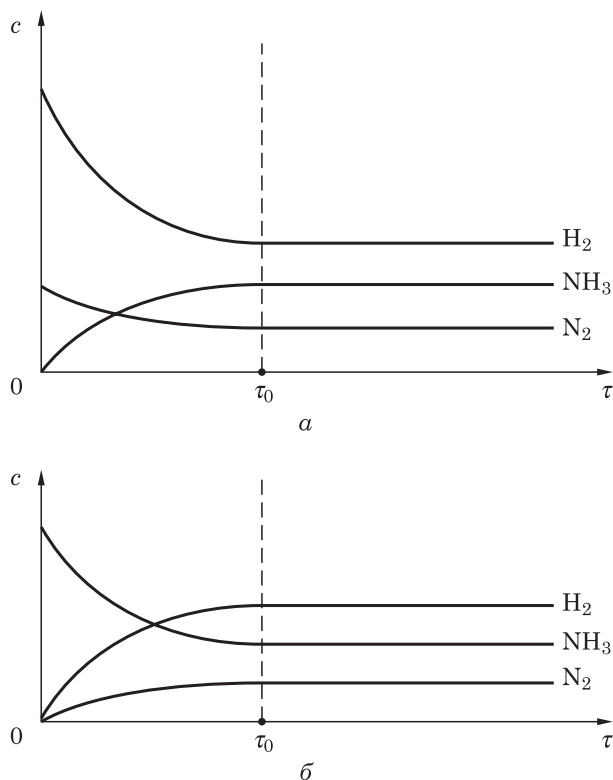


Рис. 4.16. Кинетические кривые процесса синтеза аммиака (а) и распада аммиака (б). В случае (а) исходная система содержит смесь H_2 и N_2 в молярном отношении 3:1; в случае (б) — исходная система состоит только из NH_3

движении реакции к положению равновесия ситуация аналогичная, только вместо механической координаты x нужно использовать степень завершенности реакции, а вместо потенциальной энергии U — энергию Гиббса G (см. рис. 4.11, а).

Обратимся снова к реакции (4.23). В состоянии равновесия, при $p, T = \text{const}$, ее гиббсова энергия — в точке минимума. Здесь малое продвижение реакции в любую сторону (такое, чтобы равновесные парциальные давления веществ практически не изменились) на величине энергии не скажется*: $\Delta_r G = 0$. Но тогда из уравнения (4.22) получим:

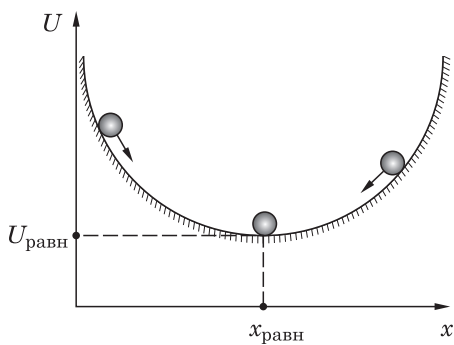


Рис. 4.17. Шарик в желобе — механическая аналогия химического равновесия

* Это можно понять из рис. 4.17, если рассмотреть очень малое смещение шарика из точки $x_{\text{равн}}$ вправо и влево.

$$-\Delta_r G^0 = RT \ln \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)}. \quad (4.24)$$

В уравнении (4.24) давления $p(\text{NH}_3)$, $p(\text{H}_2)$ и $p(\text{N}_2)$ — это парциальные давления газов *в состоянии химического равновесия*.

Величина $\Delta_r G^0$ — параметр реакционной системы в стандартном состоянии (см. п. 4.12). Для данной реакции при заданной температуре он постоянный. Следовательно, для данной реакции при $T = \text{const}$ подлогарифмическое выражение тоже постоянное. Обозначим его K_p :

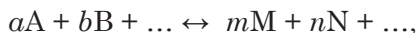
$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)}. \quad (4.25)$$

Тогда уравнение (4.22) может быть переписано в виде

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p, \quad \text{или} \quad K_p = \exp(-\Delta_r G^0/RT). \quad (4.26)$$

Постоянная K_p , отражающая соотношение концентраций реагентов обратимой реакции в состоянии химического равновесия, называется *константой химического равновесия*. В уравнении (4.25) записан важнейший физико-химический закон, который называется *термодинамическим законом действующих масс*, или *законом действующих масс для равновесия* (в отличие от закона действующих масс для скорости — см. п. 7.4).

В общем виде для реакции, находящейся в состоянии равновесия,



константы равновесия имеют вид:

$$K_c = \frac{[\text{M}]^m \cdot [\text{N}]^n \cdot \dots}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \cdot \dots} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{p^m(\text{M}) \cdot p^n(\text{N}) \cdot \dots}{p^a(\text{A}) \cdot p^b(\text{B}) \cdot \dots}; \quad (4.27)$$

в числителе в квадратных скобках записано произведение равновесных молярных концентраций или равновесных парциальных давлений продуктов реакции в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам, а в знаменателе — аналогичное произведение концентраций или давлений исходных веществ. С помощью константы K_c выражают равновесие в *идеальных* жидких растворах и в *идеальных* газовых смесях; с помощью константы K_p — только в *идеальных* газовых смесях.

Константа равновесия однозначно определяется температурой и изменением энергии Гиббса для данной реакции, но протекающей *в стандартных условиях*. Из уравнения (4.26) следует, что если величина $\Delta_r G^0$ отрицательна, то $\ln K_p$ будет положительной величиной, т. е. $K_p > 1$. И наоборот, если $\Delta_r G^0$ положительное, то $K_p < 1$. Таким образом,

если $\Delta_r G^0 < 0$, то $K_p > 1$;

если $\Delta_r G^0 = 0$, то $K_p = 1$;

если $\Delta_r G^0 > 0$, то $K_p < 1$.

Зависимость K_p от $\Delta_r G^0$, как можно видеть из уравнения (4.26), весьма крутая (экспоненциальная). Это означает следующее:

При сильно отрицательных значениях $\Delta_r G^0$ константа равновесия K_p весьма велика. Равновесное состояние соответствующей реакционной системы характеризуется крайне малыми концентрациями исходных веществ и большими концентрациями продуктов реакции. При высоких положительных значениях $\Delta_r G^0$ константа равновесия K_p весьма мала. Для равновесного состояния реакционной системы характерны очень малые концентрации продуктов реакции и большие концентрации исходных веществ.

Заметим, что сами величины $\Delta_r G^0$ к направлению конкретных реакций непосредственного отношения не имеют.

Важно усвоить, что константа равновесия *не зависит* от тех парциальных давлений (концентраций) исходных веществ и продуктов реакции, которые устанавливаются в равновесной системе. Допустим, что константа равновесия реакции (4.23) при некоторой температуре равна

$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)} = 10^{-4} \text{ бар}^{-2}.$$

Если в равновесную систему добавить дополнительное количество H_2 , то реакционная система непременно отреагирует на это изменение: произойдет дальнейшее взаимодействие H_2 с N_2 и образуется дополнительное количество NH_3 . Но по достижении равновесия соотношение $p(\text{H}_2)$, $p(\text{N}_2)$ и $p(\text{NH}_3)$ останется таким, что числитель и знаменатель дроби изменится в одно и то же число раз, и K_p останется прежней.

Константа химического равновесия — это *термодинамическое* понятие. Поэтому ее величина не зависит от механизма реакции. Как следствие, на величины K_p и K_c не влияет катализатор химического процесса. Не влияет на константу равновесия и то, с какой стороны равновесие достигнуто, т. е. было начальное состояние системы смесью исходных веществ или смесью продуктов реакции.

Для гомогенных реакций в газовой фазе при небольших давлениях веществ, подчиняющихся законам идеальных газов (см. Приложение III), вместо равновесных парциальных давлений можно пользоваться величинами соответствующих равновесных молярных концентраций. Константу равновесия, выраженную через молярные концентрации, обозначают символом K_c (см. (4.27)). При пересчете константы на парциальные давления ее обозначают K_p . Связь между K_p и K_c находят, пользуясь уравнением состояния идеального газа $pV = nRT$, откуда

$$p = \frac{n}{V} RT = cRT,$$

где $n/V = c$ — молярная концентрация газа. Последнее соотношение позволяет установить связь между K_p и K_c :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n},$$

где Δn — изменение числа молей газа в ходе реакции, т. е. разность между числом молей газообразных продуктов и числом молей газообразных реагентов. Например, в реакции (4.23) из 4 моль газообразных реагентов образуются 2 моль газообразных продуктов, поэтому $\Delta n = 2 - 4 = -2$. Следовательно, $K_p = K_c(RT)^{-2}$.

Численные значения и размерности констант зависят от способа записи реакции. Если, например, реакция (4.23) будет записана как



то изменятся и константы равновесия, и их размерности:

$$K'_c = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{3/2} \cdot [\text{N}_2]^{1/2}} = K_c^{1/2}, \text{ размерность — } [(\text{моль/л})^{-1}];$$

$$K'_p = \frac{p(\text{NH}_3)}{p^{3/2}(\text{H}_2) \cdot p^{1/2}(\text{N}_2)} = K_p^{1/2}, \text{ размерность — } [\text{бар}^{-1}].$$

Поэтому, упоминая величины K_c или K_p , всегда указывают, в каких единицах измерены c_i или p_i и о каком конкретно равновесии идет речь. Так поступают, например, при составлении справочных таблиц для констант равновесия различных процессов.

От истинного равновесия следует отличать *ложное (метастабильное, неустойчивое)* равновесие. Общим свойством истинного и ложного равновесия является неизменность состояния реакционной системы во времени. При истинном равновесии реакционная система имеет минимально возможное значение энергии Гиббса. После внешнего воздействия она вновь возвращается в устойчивое состояние. Ложному равновесию соответствует не абсолютный, а условный минимум энергии. При внешнем воздействии метастабильная система переходит в состояние истинного равновесия, приобретая абсолютный минимум энергии.

Пример ложного равновесия можно увидеть в смеси водорода и азота в отсутствие катализатора. Эта смесь может находиться в таком состоянии очень долго, но достаточно внести катализатор, как начнется взаимодействие реагентов с образованием аммиака. Система постепенно перейдет в состояние истинного равновесия, в котором будут присутствовать все три участника реакции.

В ряде руководств по общей химии закон действующих масс (4.27) выводится не термодинамическим, а *кинетическим* путем. Покажем этот вывод на примере реакции в газовой фазе $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$.

При обязательном условии, что реакция протекает *в одну стадию*, т. е. столкновения молекул H_2 и I_2 приводят непосредственно к образованию двух молекул HI, концентрационные зависимости скоростей прямой \bar{v} и обратной v реакции определяются следующими выражениями:

$$\bar{v} = \bar{k}c_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2} \quad \text{и} \quad v = \bar{k}c_{\text{HI}}^2. \quad (4.28)$$

Уравнения (4.28) представляют собой *основной постулат химической кинетики*, или *закон действующих масс для скоростей реакции* (см. п. 7.4). Запишем условие равенства скоростей прямого и обратного процесса:

$$\bar{k}c_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2} = \bar{k}c_{\text{HI}}^2,$$

тогда

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}.$$

При постоянной температуре отношение констант скоростей \bar{k}/\bar{k} также является постоянной величиной: $\bar{k}/\bar{k} = \text{const}$. Тогда выражение для K_c примет вид:

$$K_c = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}, \text{ или } K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}]_2 \cdot [\text{I}]_2}. \quad (4.29)$$

Следует отметить, что кинетический вывод менее строг и не может претендовать на правильную интерпретацию многих особенностей химического равновесия. Действительно, уравнение (4.29) получено в предположении, что реакция $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} = 2\text{HI}_{(\text{r})}$ протекает в одну стадию (на самом деле это неправильное предположение — см. п. 7.6). Но тогда возникает вполне обоснованный вопрос: а сохранит ли силу закон в форме (4.29) для реакций с *любым числом* элементарных стадий?

По уравнению (4.26) можно вычислить константу равновесия K_p для реакции, протекающей при температуре T . Для этого необходимо знать изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^0$, которое может быть найдено одним из двух способов.

1) Поскольку энергия Гиббса — функция состояния системы, ее изменение в химической реакции можно вычислить, используя гиббсовы энергии образования всех участников реакции:

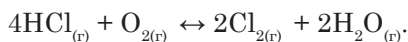
$$\Delta_r G^0 = \Sigma \Delta_f G^0(\text{продукты}) - \Sigma \Delta_f G^0(\text{исходные вещества}).$$

2) Учитывая связь $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, стандартное изменение энергии Гиббса можно рассчитать по стандартным энтальпиям образования и абсолютным энтропиям всех участников реакции:

$$\Delta_r G^0 = [\Sigma \Delta_f H^0(\text{продукты}) - \Sigma \Delta_f H^0(\text{исходные вещества})] - T[\Sigma S^0(\text{продукты}) - \Sigma S^0(\text{исходные вещества})].$$

Термодинамические таблицы могут содержать либо гиббсовы энергии образования, либо энтальпии образования и абсолютные энтропии веществ при температуре 298,15 К (25°C) и давлении 1 бар = 10^5 Па (это стандартное состояние). В справочниках им соответствуют символы $\Delta_f G_{298}^0$, $\Delta_f H_{298}^0$ и S_{298}^0 (подстрочный символ f — «formation» означает «образование»).

Пример 4.8. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции при 25°C:



Решение. Воспользуемся вторым способом расчета. Энтальпии образования $\text{Cl}_{2(\text{r})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, $\text{HCl}_{(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$ в стандартных условиях соответственно равны 0; -241,82; -92,31 и 0 кДж/моль. На основе следствия из закона Гесса энтальпия реакции равна:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= [2 \cdot 0 + 2 \cdot (-241,8)] - [4 \cdot (-92,31) + 0] = -114,40 \text{ кДж/моль} = \\ &= -114400 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Абсолютные энтропии $\text{Cl}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{HCl}_{(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$ в стандартных условиях соответственно равны 223,07; 188,83; 186,91 и 205,138 Дж/(моль · К). Отсюда

$$\Delta_r S_{298}^0 = [2 \cdot 223,07 + 2 \cdot 188,83] - [4 \cdot 186,91 + 205,138] = -128,98 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Стандартная энергия реакции:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -114400 - 298,15 \cdot (-128,98) = -75945 \text{ Дж}/\text{моль}.$$

По уравнению (4.26):

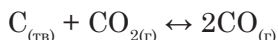
$$K_p = \exp[+75945/(8,314 \cdot 298,15)] = 2,02 \cdot 10^{13} \text{ бар}^{-1}.$$

П р и м е ч а н и е . Термодинамические свойства веществ можно найти в книге: Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1999. — 232 с.

4.14. Константа равновесия для гетерогенных реакций

В п. 4.13 константы равновесия K_c и K_p представлены для гомогенных реакций. Их протекание сопровождается непрерывным изменением концентраций или парциальных давлений всех исходных веществ и всех продуктов взаимодействия. Поэтому в формулы констант (4.25), (4.27) или (4.29) входят все без исключения концентрации или парциальные давления.

Иначе обстоит с гетерогенными реакциями, в которых принимают участие чистые твердые и жидкие вещества. Если в равновесной системе такие вещества присутствуют, то их количество на равновесие не влияет. При заданной температуре равновесные давления (или концентрации) паров над этими веществами не зависят от их массы; важно только, чтобы они присутствовали в равновесной системе. Поэтому в выражениях для констант равновесия соответствующие постоянные величины переносят в левую часть уравнения (4.27) и включают в саму константу равновесия. Например, для реакции



константа равновесия приобретает вид

$$K_p = p^2(\text{CO}) / p(\text{CO}_2).$$

Для реакции термического разложения карбоната кальция в закрытой системе,



константу равновесия формально можно записать в следующем виде:

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}.$$

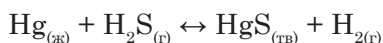
Но до тех пор, пока твердые CaO и CaCO_3 находятся в контакте с газообразным CO_2 , их влияние на равновесие не изменится. Поэтому члены $[\text{CaO}]$ и $[\text{CaCO}_3]$ в выражении для константы равновесия остаются постоянными и могут быть включены в K'_c . Получается новое выражение для константы равновесия:

$$K_c = K'_c \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2]. \quad (4.30)$$

Уравнение (4.30) показывает, что при заданной температуре концентрация CO_2 над твердыми CaO и CaCO_3 представляет собой постоянную величину. Это справедливо только тогда, когда в наличии имеются оба твердых вещества в *чистом виде*. Соответственно, константа равновесия, выраженная через парциальные давления, будет иметь вид

$$K_p = p(\text{CO}_2).$$

Из этого выражения и из формулы (4.30) следует, что равновесное состояние реакции термического разложения CaCO_3 в закрытой системе определяется только концентрацией (парциальным давлением) диоксида углерода. Те же рассуждения справедливы и в случае участия во взаимодействии чистых жидких веществ. Для реакции



можно записать

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{и} \quad K_p = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{S})}.$$

Итак, концентрации чистых твердых веществ и чистых жидкостей не включаются в выражение для константы равновесия. Они входят в нее неявным образом как постоянные величины.

4.15. Химическое сродство

Практическая химия располагает огромным числом примеров, когда вещества охотно взаимодействуют друг с другом. Например, кислород и водород легко вступают в реакцию соединения, выделяя большое количество теплоты. Известно также немало число противоположных примеров, которые представляют наборы веществ, не склонных к взаимодействию. Тот же кислород в смеси с азотом очевидных признаков химического превращения не проявляет.

Способность различных веществ вступать в химическое взаимодействие называется химическим сродством.

Этот термин неудачен, но он сохранился до наших дней. Что же может быть критерием химического сродства? Решение этой проблемы было сделано на основе химической термодинамики (Я. Вант-Гофф*, 1885).

* Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852—1911). Нидерландский физикохимик, один из основоположников физической химии и стереохимии. Многочисленные работы по химической термодинамике: изотерма химической реакции, влияние температуры на химическое равновесие, теория разбавленных растворов, теория осмотического давления и др. Разработал теорию пространственного расположения атомов в молекулах. Нобелевская премия (1901).

Количественной мерой химического сродства A^* является изменение энергии Гиббса или энергии Гельмгольца реакционной системы.

Если реакция протекает в изобарно-изотермических условиях ($p, T = \text{const}$), то химическое сродство равно *убыли энергии Гиббса*: $A^* = -\Delta_r G_{p,T}$. Для изо-хорно-изотермических условий ($V, T = \text{const}$) химическое сродство равно *убыли энергии Гельмгольца*: $A^* = -\Delta_r F_{V,T}$. При отрицательном знаке $\Delta_r G_{p,T}$ или $\Delta_r F_{V,T}$ сродство будет положительным, что указывает на самопроизвольную реакцию.

Учитывая связь $A'_{\text{max}} = -\Delta_r G_{p,T}$ или $A'_{\text{max}} = -\Delta_r F_{V,T}$, можно дать эквивалентное определение химического сродства. Напомним, что полезная работа A' — всегда положительная величина. Химическая реакция будет самопроизвольной (сродство положительное), *если она потенциально способна совершить полезную работу*: $A^* = A'_{\text{max}}$. Определение остается в силе как при $p, T = \text{const}$, так и при $V, T = \text{const}$.

Идею Вант-Гоффа удобно представить в развернутой математической форме. Покажем это на примере реакции



протекающей в изобарно-изотермических условиях.

Зададим произвольно парциальные давления $p(\text{H}_2)$, $p(\text{N}_2)$ и $p(\text{NH}_3)$, создавая в реакционной системе *неравновесное* состояние. В каком же направлении будет протекать реакция: в сторону синтеза NH_3 или в сторону образования исходных веществ?

Для решения этой задачи заменим стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0$ в уравнении (4.22) на $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p$ (см. уравнение (4.26)):

$$\Delta_r G_{p,T} = -RT \left[\ln K_p - \ln \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)} \right]. \quad (4.32)$$

С учетом уже известной связи $A'_{\text{max}} = -\Delta_r G_{p,T}$ получим

$$A'_{\text{max}} = RT \left[\ln K_p - \ln \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)} \right]. \quad (4.33)$$

Уравнения (4.32) и (4.33) называются *уравнениями изотермы химической реакции* (Вант-Гофф, 1886).

Изотерма Вант-Гоффа включает в себя константу равновесия K_p и *неравновесные* парциальные давления $p(\text{H}_2)$, $p(\text{N}_2)$, $p(\text{NH}_3)$. Если вычисления по изотерме приведут к неравенству $\Delta_r G_{p,T} < 0$ или $A'_{\text{max}} > 0$, то возможно протекание реакции в сторону синтеза аммиака. Противоположные знаки неравенств укажут, что синтез невозможен, но возможен обратный процесс образования H_2 и N_2 из NH_3 .

Итак, по рассчитанным величинам (4.32) или (4.33) судят о том, в какую сторону может протекать данная химическая реакция при $p, T = \text{const}$:

Если $\Delta_r G_{p,T} < 0$ или $A'_{\max} > 0$, то в прямом направлении;
 если $\Delta_r G_{p,T} > 0$ или $A'_{\max} < 0$, то в обратном направлении;
 если $\Delta_r G_{p,T} = 0$ или $A'_{\max} = 0$, то реакция в состоянии равновесия.

Эти условия могут быть соответственно переписаны так:

$$K_p > \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)}, \quad K_p < \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)}, \quad K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \cdot p(\text{N}_2)}.$$

Из первого неравенства ясно, что в исходной смеси преобладают H_2 и N_2 и недостает NH_3 . Стремясь к положению равновесия, реакция будет протекать в прямом направлении, уменьшая парциальные давления исходных веществ и увеличивая парциальное давление продукта реакции. Если же соотношение реагентов в исходной смеси соответствует второму неравенству, то реакция пойдет в сторону разложения NH_3 на исходные вещества. Третье условие характеризует равновесное состояние системы.

Изотерма Вант-Гоффа также показывает, что химическое сродство зависит от температуры, природы исходных веществ и продуктов реакции (через K_p), а также от их парциальных давлений (концентраций). Значит, химическое сродство — это не есть раз и навсегда данная величина. Сродством можно управлять, изменяя p , c и T .

Пример 4.9. Для реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ при некоторой температуре константа равновесия $K_c = 50$ (моль/л)⁻². В реакционной системе постоянного объема создали исходные концентрации: $c(\text{H}_2) = 0,03$ моль/л; $c(\text{N}_2) = 0,01$ моль/л; $c(\text{NH}_3) = 0,015$ моль/л. В какую сторону будет протекать реакция, ведущая систему к равновесию?

Решение. Вычислим дробь $Q_c = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c^3(\text{H}_2) \cdot c(\text{N}_2)}$, которая по форме записи ана-

логична константе равновесия K_c , но относится к неравновесному состоянию реакционной системы и не может быть постоянной величиной:

$$Q_c = \frac{0,015^2}{0,03^3 \cdot 0,01} = 830 \text{ (моль/л)}^{-2}.$$

Получили $Q_c > K_c$, поэтому $A'_{\max} < 0$ (см. уравнение (4.33)). В прямом направлении реакция протекать не может, но возможен распад NH_3 на простые вещества. Легко видеть, что в процессе распада NH_3 увеличиваются концентрации H_2 и N_2 . Это приводит в выражении Q_c к убыли числителя и к росту знаменателя. Уменьшение Q_c будет происходить до 50 (моль/л)⁻².

4.16. Влияние на равновесие внешних воздействий. Принцип Ле Шателье

Если температура реакционной системы не изменяется, то и константы равновесия K_p и K_c останутся постоянными. Однако состояние химического равновесия при $K_p = \text{const}$ или при $K_c = \text{const}$ может быть реализовано бесчисленным множеством различных комбинаций равновесных парциальных

давлений (равновесных концентраций) исходных веществ и продуктов реакции. Иными словами, есть реальная возможность смещения равновесия в любую сторону путем изменения или концентраций реагирующих веществ, или их парциальных давлений, или общего давления в системе, или объема реакционной системы.

Характер влияния общего давления на равновесие в газовой фазе при постоянной температуре напрямую связан со стехиометрией самого химического превращения. Рассмотрим это влияние на следующих двух примерах.

Пример 4.10. После установления равновесия в реакции $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$ изотермически увеличили давление в два раза. Нарушится ли при этом равновесие? Если да, то в какую сторону пойдет процесс для восстановления равновесия?

Решение. Запишем для данной реакции закон действующих масс:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}.$$

При двукратном изотермическом увеличении давления объем реакционной системы уменьшится вдвое; следовательно, и концентрации H_2 , I_2 и HI тоже удвоятся. В таком случае величина Q_c будет равна:

$$Q_c = \frac{(2c_{\text{HI}})^2}{2c_{\text{H}_2} \cdot 2c_{\text{I}_2}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = K_c.$$

Как видно, новые (удвоенные) концентрации отвечают условию равновесия с тем же значением K_c . Здесь восстанавливать равновесие не требуется, т. к. оно и не нарушалось.

Столь неожиданный вывод обусловлен стехиометрией процесса, не сопровождающегося изменением объема системы. Действительно, 1 моль $\text{H}_{2(\text{r})}$ и 1 моль $\text{I}_{2(\text{r})}$ превращаются в 2 моль $\text{HI}_{(\text{r})}$.

Пример 4.11. Поставим аналогичный вопрос для реакции $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{r})}$.

Решение. Здесь стехиометрия другая: $3 + 1 > 2$. Синтез NH_3 связан с уменьшением объема реакционной системы. Повторим предыдущие рассуждения:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}.$$

После двукратного изотермического увеличения давления

$$Q_c = \frac{(2[\text{NH}_3])^2}{(2[\text{H}_2])^3 \cdot (2[\text{N}_2])} = \frac{1}{2^2} K_c.$$

Теперь $Q_c < K_c$, т. е. сжатие системы нарушает прежнее химическое равновесие. Для его восстановления реакция должна совершить продвижение вправо, потребляя H_2 и N_2 и образуя дополнительное количество NH_3 .

Можно сделать вывод, что повышение давления благоприятствует той реакции, протекание которой уменьшает общее число молей газообразных

веществ и, соответственно, уменьшает объем системы. Реакционная система выбирает такой вариант превращения, который частично компенсирует (сглаживает) повышение внешнего давления. Превращение заканчивается переходом реакционной системы в новое состояние с меньшим давлением благодаря повышению относительного содержания продукта реакции — аммиака.

Смещения равновесия также можно добиться увеличением или уменьшением самой константы равновесия. Это достигается при изменении температуры.

Влияние температуры на сдвиг равновесия зависит от знака теплового эффекта реакции. При экзотермической реакции повышение температуры смещает равновесие в направлении эндотермического процесса, т. е. в сторону обратной реакции. Константы равновесия K_p и K_c при этом уменьшаются. Если в результате реакции теплота поглощается, то с повышением температуры равновесие смещается в прямом направлении, а константы K_p и K_c увеличиваются.

Поскольку $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$, то (4.26) можно записать в ином виде:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}.$$

Из модифицированной формы записи следует, что при низких температурах состояние равновесия в реакционной системе преимущественно определяет энтальпийный фактор, а при высоких — энтропийный.

Это уравнение, записанное в иной форме, позволяет увидеть связь константы равновесия с температурой и стандартной энтальпией реакции $\Delta_r H^0$:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}. \quad (4.34)$$

Уравнение (4.34) называется уравнением *изобары Вант-Гоффа* (в дифференциальной форме)*. Из него следует, что константа равновесия увеличивается с температурой в эндотермических процессах: $d \ln K_p / dT > 0$, если $\Delta_r H^0 > 0$. Для экзотермических процессов $\Delta_r H^0 < 0$, и константа с ростом температуры уменьшается. Таким образом, уравнение (4.34) подтверждает принцип Ле Шателье (см. ниже).

Полезно запомнить, что повышение температуры требует введения дополнительной теплоты. Отклик реакционной системы будет таков, который частично *противодействует* возмущению ее равновесного состояния. Поэтому получит развитие эндотермическая реакция, поглощающая теплоту. Для уменьшения температуры теплота из системы должна выводиться. Система будет восстанавливать свое равновесие, выделяя теплоту, а это возможно при экзотермической реакции.

* При выводе уравнения (4.34) пользуются одним из важнейших уравнений термодинамики — уравнением Гиббса—Гельмгольца. Его изучают в курсах физики и физической химии.

Закон действующих масс дает химику мощный метод, который позволяет находить состав равновесных систем, полученных в результате смешения любых количеств исходных веществ и (или) продуктов реакции, добавления в систему или удаления из нее этих веществ, расширения или сжатия системы т. д. Покажем алгоритм таких расчетов на следующих трех примерах.

Пример 4.12. В реакторе постоянного объема смешали 25 моль H_2 , 20 моль I_2 и 5 моль HI . Константа равновесия реакции $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$ при 444 °C составляет $K_c = 46,7$. Сколько молей каждого вещества будет находиться в реакторе при 444 °C после установления химического равновесия?

Решение. Для записи закона действующих масс необходимо перейти от количества вещества к концентрациям, для чего количество вещества поделим на объем реактора V :

$$c_{\text{H}_2} = 25/V; \quad c_{\text{I}_2} = 20/V; \quad c_{\text{HI}} = 5/V.$$

Пусть для достижения термодинамического равновесия должно прореагировать по x моль H_2 и I_2 с образованием $2x$ моль HI . В таком случае новые (равновесные) концентрации веществ будут равны (запишем их под химическими формулами):

$$\frac{\text{H}_{2(\text{r})}}{\left(\frac{25-x}{V}\right)} + \frac{\text{I}_{2(\text{r})}}{\left(\frac{20-x}{V}\right)} \leftrightarrow \frac{2\text{HI}_{(\text{r})}}{\left(\frac{5+2x}{V}\right)}.$$

В соответствии с законом действующих масс:

$$K_c = \frac{\left(\frac{5+2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{25-x}{V}\right) \cdot \left(\frac{20-x}{V}\right)} = \frac{(5+2x)^2}{(25-x)(20-x)} = 46,7.$$

Решение квадратного уравнения: $x_1 = 33,3$ моль; $x_2 = 16,4$ моль. Физический смысл имеет только второй корень (подумайте — почему). Поэтому состав равновесного реактора таков:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2} &= 25 - 16,4 = 8,6 \text{ моль}; \\ n_{\text{I}_2} &= 20 - 16,4 = 3,6 \text{ моль}; \\ n_{\text{HI}} &= 5 + 2 \cdot 16,4 = 37,8 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Заметим, что ошибка в выборе направления реакции все равно законом действующих масс была бы исправлена: мы получили бы $x < 0$.

Пример 4.13. В реакторе при 1285 °C установилось равновесие $\text{Br}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{Br}_{(\text{r})}$. Равновесные концентрации Br_2 и Br оказались равными 0,226 и 0,0154 моль/л соответственно. Объем реактора увеличили втрое. Найдите концентрации Br_2 и Br при 1285 °C после установления равновесия в новых условиях.

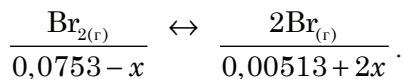
Решение. При увеличении объема системы концентрации Br_2 и Br уменьшатся до $0,226/3 = 0,0753$ и $0,0154/3 = 0,00513$ моль/л. Поскольку реакция идет с

увеличением числа молей газообразных веществ ($1 \rightarrow 2$), можно быть уверенным, что новые концентрации Br_2 и Br не будут равновесными. Действительно

$$Q_c = \frac{0,00513^2}{0,0753} < K_c = \frac{0,0154^2}{0,226} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Для восстановления равновесия реакция должна протекать в прямом направлении.

Обозначим уменьшение концентрации Br_2 через x , а увеличение концентрации Br через $2x$, т. е.



По закону действующих масс:

$$K_c = \frac{(0,00513 + 2x)^2}{0,0753 - x} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Из решения квадратного уравнения находим: $x_1 = 1,83 \cdot 10^{-3}$ и $x_2 = -7,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Физический смысл имеет только первый корень. Следовательно, равновесные концентрации веществ:

$$[\text{Br}_2] = 0,0753 - 1,83 \cdot 10^{-3} = 0,0735 \text{ моль/л};$$

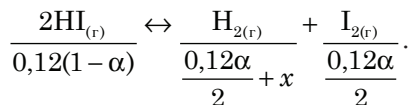
$$[\text{Br}] = 0,00513 + 2 \cdot 1,83 \cdot 10^{-3} = 0,00879 \text{ моль/л}.$$

Они значительно отличаются от тех, которые возникли непосредственно после расширения реакционной системы.

Пример 4.14. В сосуде с жесткими стенками создали концентрацию HI 0,12 моль/л. Затем сосуд нагрели до 444 °С. Сколько молей H_2 нужно прибавить на каждый литр реакционной системы, чтобы степень диссоциации HI стала равной 0,45. Константа диссоциации HI по уравнению $2\text{HI}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})}$ при 444 °С равна 0,0214.

Решение. Степень диссоциации — это доля молекул, подвергшихся диссоциации. При добавлении продукта диссоциации (H_2) равновесие сдвигается влево, т. е. степень диссоциации уменьшается.

Если начальная концентрация HI равна 0,12 моль/л, а степень диссоциации в равновесии равна α , то равновесные концентрации веществ будут такими:



здесь x — число прибавленных молей H_2 на каждый литр системы, т. е. искомая величина.

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,12\alpha}{2} + x\right) \cdot \frac{0,12\alpha}{2}}{[0,12(1 - \alpha)]^2} = 0,0214.$$

При $\alpha = 0,45$ находим $x = -0,02355$ моль/л. Отрицательное значение x указывает, что для достижения $\alpha = 0,45$ нужно не вводить, а удалять водород из системы. Очевидно, что диссоциация чистого HI протекает меньше, чем на 0,45. Читателю рекомендуется убедиться в этом самостоятельно. Вы должны получить $\alpha = 0,226$.

Если из реакционной системы непрерывно удалять образующиеся продукты реакции и при этом вводить в систему реагенты, то реагирующая смесь будет все время поддерживаться в неравновесном состоянии. Так, выход аммиака при его синтезе из водорода и азота можно резко увеличить, если образующийся в реакции аммиак растворять потоком воды (аммиак хорошо растворим в воде, а водород и азот — плохо).

Как и всякая термодинамическая величина, константа химического равновесия не изменяется при введении в реакционную систему катализатора. Катализатор лишь сокращает время достижения равновесия в данном процессе.

Приведенные примеры внешнего воздействия на равновесные термодинамические системы (не обязательно реакционные) позволяют сформулировать общий принцип, с помощью которого можно предсказывать результаты разного рода воздействий.

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия, т. е. противодействует ему (принцип Ле Шателье*).

Итак, в идеальной реакционной системе константа равновесия (4.27) является функцией температуры и не зависит от установившихся равновесных концентраций веществ, объема системы или общего давления в системе. Изменять соотношение равновесных концентраций можно под влиянием внешних воздействий на систему. Решая эту задачу, на качественном уровне руководствуются принципом Ле Шателье, а на количественном уровне — законом действующих масс (4.27), как показано в Примерах 4.9—4.14.

В заключение отметим, что принцип Ле Шателье весьма универсален и применим ко всем равновесным процессам. Его использование позволяет избежать ошибок при термодинамических расчетах. Известно, например, что в ракетном двигателе при сгорании водорода в кислороде выделялось гораздо меньшее количество теплоты и достигалась менее высокая температура, чем это следовало из термодинамических расчетов. Дело в том, что в двигателе, работающем при температуре в несколько тысяч кельвинов, равновесие реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ сильно смещено влево. В результате часть водорода и кислорода уносились из сопла ракеты, не прореагировав между собой.

* Анри Ле Шателье (1850—1936) — французский физикохимик и металлург. Работы в области процессов воспламенения, горения и взрыва, доменных процессов, металлургии и металлографии. Сформулировал принцип смещения динамического равновесия («принцип Ле Шателье»).

Упражнения

4.1. Газ нагревается при постоянном объеме, поглощая 250 Дж теплоты. Каково изменение внутренней энергии газа?

Ответ: 250 Дж.

4.2. Газ нагревается при постоянном давлении 1 бар, поглощая 250 Дж теплоты. Объем газа вследствие изобарного нагревания увеличивается от 10,00 до 10,40 л. Каково изменение внутренней энергии газа?

Ответ: 210 Дж.

4.3. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 24 г гелия от 300 до 500 К при давлении 1 бар? Как при этом изменится внутренняя энергия газа? Теплоемкость гелия при постоянном давлении равна 20,79 Дж/(моль · К).

Ответ: 24,95 кДж; 14,97 кДж.

4.4. Изменится ли решение задачи 4.3, если расширение гелия будет происходить при давлении, не равном 1 бар?

Ответ: нет.

4.5. Каково изменение энтальпии гелия в процессе, указанном в задаче 4.3?

Ответ: $\Delta H = Q_p = 24,95$ кДж.

4.6. Кастрюля, содержащая 3 кг кипящей воды, нагревается до полного испарения жидкости при нормальном атмосферном давлении ($1,013 \cdot 10^5$ Па). Рассчитайте Q , ΔH , A и ΔU для этого процесса, если теплота испарения воды равна 40,6 кДж/моль.

Ответ: $Q = \Delta H = 6770$ кДж; $A = 517$ кДж; $\Delta U = 6253$ кДж.

4.7. Рассчитайте тепловой эффект реакции сгорания жидкого сероуглерода $\text{CS}_{2(ж)} + 3\text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{SO}_{2(г)}$ в стандартных условиях на основе энтальпий образования исходных веществ и продуктов реакции: $\Delta_f H_{298}^0(\text{CS}_2) = 87,8$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{O}_2) = 0$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,51$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{SO}_2) = -296,83$ кДж/моль.

Ответ: $-1075,0$ кДж/моль.

4.8. Как изменится тепловой эффект реакции сгорания жидкого сероуглерода (см. задачу 4.7), если процесс вести при $T = 298,15$ К и постоянном объеме реакционной системы? Почему?

Ответ: практически не изменится.

4.9. Рассчитайте стандартный тепловой эффект синтеза бензола из ацетилена $3\text{C}_2\text{H}_{2(г)} = \text{C}_6\text{H}_{6(ж)}$ при постоянном давлении и при постоянном объеме. Стандартные энтальпии образования: $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_2) = 226,73$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_6) = 49,04$ кДж/моль.

Ответ: $Q_p = \Delta_r H = -631,15$ кДж/моль; $Q_v = \Delta_r U = -623,71$ кДж/моль.

4.10. Теплота растворения 2 г ромбической серы в некотором количестве органического растворителя составила $-130,6$ Дж, а теплота растворения 2 г моноклинной серы в таком же количестве растворителя оказалось равной $-151,2$ Дж. Какова энтальпия фазового превращения ромбической серы в моноклинную?

Ответ: $0,33$ кДж/моль.

4.11*. Теплота сгорания некоторого органического вещества в молекулярном кислороде $O_{2(r)}$ равна $\Delta_c H$ кДж/моль. Чему равна теплота сгорания этого же вещества в озоне $O_{3(r)}$, если теплота образования озона +142,7 кДж/моль?

Ответ: ($\Delta_c H - 95,13n$) кДж/моль, где n — число моль O_2 , затрачиваемое на сгорание 1 моль вещества.

4.12. В изотермическом процессе термодинамическая система потеряла некоторое количество теплоты. При этом энтропия системы осталась неизменной. Был ли этот процесс термодинамически обратимым?

Ответ: нет.

4.13. 100 г $MnS_{(тв)}$ нагрели при постоянном давлении от 25 до 125°C. Найдите изменение энтропии вещества, если его теплоемкость зависит от температуры по уравнению $C_p = 47,70 + 7,53 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К); здесь T — абсолютная температура.

Ответ: 16,73 Дж/К.

4.14. Два металлических слитка с температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$) находятся в контакте. Докажите, что переход элементарного количества теплоты δQ от тела с температурой T_1 к телу с температурой T_2 сопровождается увеличением общей энтропии системы.

4.15. Рассчитайте изменение энтропии в реакции $2NaI_{(тв)} + Cl_{2(r)} = 2NaCl_{(тв)} + I_{2(тв)}$, идущей в стандартных условиях. Абсолютные энтропии веществ: $S_{298}^0(NaI) = 91,2$; $S_{298}^0(Cl_2) = 223,07$; $S_{298}^0(NaCl) = 72,36$; $S_{298}^0(I_2) = 116,135$ Дж/(моль·К).

Ответ: -144,6 Дж/(моль·К).

4.16. В каких реакциях наиболее вероятно увеличение энтропии, а в каких — уменьшение:

- а) $2KO_{2(тв)} + H_2O_{(ж)} = 2KOH_{(р-р)} + \frac{3}{2}O_{2(r)}$;
- б) $KOH_{(р-р)} + CO_{2(r)} = KHSO_{3(р-р)}$;
- в) $CO_{2(r)} + 3H_{2(r)} = CH_3OH_{(ж)} + H_2O_{(ж)}$;
- г) $Al_4C_{3(тв)} + 12H_2O_{(ж)} = 3CH_{4(r)} + 4Al(OH)_{3(тв)}$;
- д) $Na_2SO_{4(тв)} + 4C_{(графит)} = Na_2S_{(тв)} + 4CO_{(r)}$;
- е) $O_{2(r)} + PtF_{6(тв)} = O_2[PtF_6]_{(тв)}$?

4.17. Реакция $2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)}$ при комнатной температуре самопроизвольна, хотя сопровождается убылью энтропии. В ней газообразные вещества превращаются в жидкость, и система уменьшает хаотичность. Почему же эта реакция способна протекать самопроизвольно?

4.18. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса в физико-химическом процессе $H_2O_{(ж)} \rightarrow H_2O_{(г)}$ при 25 °С. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 25 °С равны -285,84 и -241,84 кДж/моль, а их стандартные энтропии 69,96 и 188,74 Дж/(моль·К) соответственно.

Ответ: 8,586 кДж/моль.

4.19. В предыдущей задаче получено положительное значение $\Delta_{исп} G_{298}^0$. Чем это можно объяснить?

4.20. Будет ли реакция $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{тв})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ самопроизвольной при стандартных условиях? Энтальпия реакции в стандартных условиях при 25 °С составляет 51,88 кДж/моль, а стандартные абсолютные энтропии $\text{H}_{2(\text{г})}$, $\text{I}_{2(\text{тв})}$ и $\text{HI}_{(\text{г})}$ равны 130,6, 116,73 и 206,30 Дж/(моль·К) соответственно. Означает ли полученный вывод, что при 25 °С вообще исключено образование йодоводорода из указанных простых веществ?

Ответ: реакция самопроизвольной не будет.

4.21. Напишите выражения для констант химического равновесия следующих реакций (все реагирующие вещества находятся в газовой фазе):

- а) $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$;
- б) $\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$;
- в) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$;
- г) $4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$;
- д) $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$;
- е) $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$;
- ж) $\frac{1}{2}\text{COCl}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{CO}_2 + \text{HCl}$.

4.22. Напишите выражение для констант химического равновесия следующих реакций (реагирующие вещества находятся в разных фазах):

- а) $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{тв})} \leftrightarrow \text{MgO}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
- б) $2\text{HgO}_{(\text{тв})} \leftrightarrow 2\text{Hg}_{(\text{ж})} + \text{O}_{2(\text{г})}$;
- в) $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})} \leftrightarrow \text{NH}_3_{(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$;
- г) $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})}$;
- д) $\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
- е) $\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

4.23. При 600 °С установилось равновесие $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(\text{г})}$. Отбор проб показал, что равновесные концентрации CO , Cl_2 и COCl_2 равны 0,0280; 0,0420 и 0,0145 моль/л соответственно. Рассчитайте константу равновесия K_c при 600 °С.

Ответ: 12,3 (моль/л)⁻¹.

4.24. На основе условия задачи 4.23 найдите константу равновесия K_p при 600 °С.

Ответ: $1,70 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1} = 0,170 \text{ бар}^{-1}$ (1 бар = 10⁵ Па).

4.25. В реакционной системе при $T = 900 \text{ К}$ установилось равновесие $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$. Равновесные парциальные давления HCl , O_2 , H_2O и Cl_2 равны 1,00; 9,73; 2,00 и 1,50 бар соответственно. Рассчитайте константы равновесия K_p и K_c при 900 К.

Ответ: 0,925 бар⁻¹; 69,2 (моль/л)⁻¹.

4.26. Для реакции $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$ при 900 К константа равновесия $K_c = 69,2 (\text{моль/л})^{-1}$. Исходные концентрации HCl , O_2 , H_2O и Cl_2 равны 0,024; 0,15; 0,019 и 0,015 моль/л соответственно. В каком направлении будет протекать реакция при 900 К?

Ответ: в прямом.

4.27. Для реакции $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$ при 900 К константа равновесия $K_p = 0,925 \text{ бар}^{-1}$. Исходные парциальные давления HCl , O_2 , H_2O и Cl_2 равны

0,65; 1,25; 2,00 и 2,00 бар соответственно. В каком направлении будет протекать реакция при 900 К?

Ответ: в обратном.

4.28. Реакционная смесь получена из 5 моль H_2 и 3 моль Cl_2 . Для реакции $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HCl}_{(\text{r})}$ при некоторой температуре $K_c = 5,000$. Определите состав равновесной реакционной смеси в мольных долях. (Мольная доля i -го вещества в смеси — это отношение количества этого вещества к общему числу молей всех веществ смеси.)

Ответ: 0,3785; 0,1285; 0,4930.

4.29. Реакционная система получена смешением 100 моль CO и 160 моль H_2O . При 727 °С константа равновесия K_c реакции $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ составляет 1,37. Каков равновесный состав образующейся смеси (в молях) при 727 °С?

Ответ: 33,9; 93,9; 66,1 и 66,1 моль.

4.30. При 444 °С для реакции $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$ константа равновесия $K_c = 46,7$. Какова степень диссоциации HI при 444 °С? Сколько молей H_2 нужно добавить к одному молю HI , чтобы степень диссоциации стала равной 10 %?

Ответ: 22,6 %; 0,297 моль.

4.31. При 2000 К степень диссоциации CO_2 на CO и O_2 составляет 0,0151, когда общее давление в системе равно 1 бар. Рассчитайте константы равновесия K_p и K_c реакции $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ при 2000 К.

Ответ: $1,31 \cdot 10^{-3}$ бар^{1/2}; $1,02 \cdot 10^{-4}$ (моль/л)^{1/2}.

4.32. При 2500 К и давлении 0,2 бар степень диссоциации молекулярного водорода на атомы равна 2,79 %. Рассчитайте константы равновесия K_p и K_c реакции диссоциации $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$ при 2500 К.

Ответ: $6,23 \cdot 10^{-4}$ бар; $3,00 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

4.33. При 1000 К реакция $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{r})}$ обладает константой равновесия $K_p = 1,70$ бар. Найдите концентрации CO_2 и CO в равновесном состоянии системы при 1000 К и общем давлении 2,10 бар.

Ответ: 0,0106 и 0,0147 моль/л.

4.34*. В химический реактор с жесткими стенками поместили измельченный графит, после чего туда ввели диоксид углерода, который при 20 °С создал давление в 1,10 бар. Реактор нагрели до 1000 К, в нем установилось равновесие $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{r})}$ с константой $K_p = 1,70$ бар. Рассчитайте общее давление в реакторе при 1000 К.

Ответ: 4,82 бар.

4.35. Рассчитайте константы равновесия реакций в газовой фазе при 25 °С:

- $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$;
- $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$;
- $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$.

Необходимые термодинамические данные возьмите из таблицы.

Энтальпии образования и абсолютные энтропии веществ
при $p = 1$ бар и $T = 298,15$ К

Вещество	$\Delta H^0_{\text{обр'}}$, кДж/моль	S^0 , кДж/моль	Вещество	$\Delta H^0_{\text{обр'}}$, кДж/моль	S^0 , кДж/моль
$\text{H}_{2(\text{r})}$	0	130,684	$\text{CO}_{2(\text{r})}$	-393,51	213,74
$\text{O}_{2(\text{r})}$	0	205,138	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$	-200,66	239,81
$\text{SO}_{2(\text{r})}$	-296,83	248,22	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})}$	+226,73	200,94
$\text{SO}_{3(\text{r})}$	-395,72	256,76	$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{r})}$	+82,93	269,31
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-241,82	188,83			

Ответ: а) $3,86 \cdot 10^{-13}$ бар^{1/2}; б) 0,212 бар⁻²; в) $1,66 \cdot 10^{87}$ бар⁻².

Глава 5

РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

В химии никогда не имеют дела с абсолютно чистыми веществами. Любое вещество, как бы тщательно оно ни очищалось, всегда содержит примеси. Вещество считают химическим индивидом, когда имеющиеся в нем примеси не влияют (в пределах точности измерения и описания) на исследуемое свойство.

В химической практике чаще используют не столько сверхчистые вещества, а их смеси. Многие из используемых смесей гетерогенны, они содержат две или более фазы*. Общее название им — *дисперсные системы*. Если одна из фаз образует непрерывную среду, ее называют *дисперсионной средой*; мелкие частицы, распределенные в этой среде, образуют *дисперсную фазу*. Дисперсионная среда и дисперсная фаза могут быть как в одинаковом, так и в разных агрегатных состояниях. Если дисперсионная среда — газ, а дисперсная фаза — жидкость, то такая дисперсная система называется *аэрозолем*. Если же и дисперсионная среда, и дисперсная фаза — жидкости, дисперсная система называется *эмульсией*.

В зависимости от степени дисперсности (т. е. от размеров частиц дисперсной фазы) дисперсные системы принято подразделять на *грубодисперсные* (диаметр частиц более 10^{-5} м), *микроретерогенные* (диаметр 10^{-7} — 10^{-5} м) и *коллоидно-дисперсные* (диаметр 10^{-9} — 10^{-7} м). Последние обычно называют *коллоидными растворами*. Когда степень дисперсности достигает молекулярного или ионного уровня (диаметр частиц 10^{-9} м и меньше), образуются *истинные растворы*, или просто *растворы*. Истинные растворы не входят в круг дисперсных систем, это однородные (однородные) системы, в которых межфазная граница отсутствует.

Начало построения количественной теории растворов было положено во второй половине XIX века (Я. Вант-Гофф, С. Аррениус, В. Оствальд). Ее основу составили экспериментальные исследования свойств разбавленных рас-

* Определение понятия «фаза» — см. п. 9.1.

творов. Как оказалось, эти свойства зависят, в основном, только от концентрации растворенного вещества, но не от его природы. Поэтому открытые законы интерпретировались в те годы так, что в разбавленных растворах молекулы растворенного вещества обезличены и подобны молекулам идеального газа. Соответственно и процесс растворения понимался как чисто физический акт: растворитель является просто средой, подобной вакууму, в которой распределяются молекулы растворенного вещества. Эта теория получила название *физической теории растворов*.

Несмотря на очевидную простоту, физическая теория оказалась весьма плодотворной и смогла правильно объяснить многие свойства растворов. Настоящая глава посвящена основным законам физической теории растворов неэлектролитов, т. е. веществ, которые не подвергаются электролитической диссоциации.

Новый этап в развитии теории растворов был открыт Д. И. Менделеевым и его последователями. Это *химическая теория растворов*. В ней растворитель и растворенное вещество рассматриваются как равноправные взаимодействующие компоненты. По Менделееву, раствор содержит молекулы растворителя, растворенных веществ и неустойчивых химических соединений, образованных между всеми молекулами.

5.1. Основные понятия

Физическая однородность чистых газообразных, жидких или твердых веществ означает постоянство их средней плотности во всех точках. Для многокомпонентной фазы физическая однородность достигается равномерным распределением всех молекул, атомов или ионов в пространстве. Примерами таких фаз могут служить фазы, полученные перемешиванием молекул газов (N_2 и CH_4), молекул жидкостей (H_2O и C_2H_5OH), атомов твердых веществ (Ag и Au), молекул жидкости и молекул газа (H_2O и CO_2) и т.д.

Растворы — это двухкомпонентные или многокомпонентные фазы, состав которых может непрерывно изменяться в определенных, часто в очень широких, пределах.

Компонент раствора — составная часть раствора, которая может быть выделена в чистом виде и смешением которой с другими составляющими может быть получен раствор любого возможного состава*.

Характеризуя раствор, обычно называют растворитель и растворенное вещество. С термодинамической точки зрения оба эти компонента абсолютно равноправны. Поэтому такое деление условно. Обычно растворителем считают компонент, агрегатное состояние которого такое же, как и агрегатное состояние самого раствора. В иных случаях растворителем считают то вещество, которое в количественном отношении преобладает и прибавление которого к раствору не сопровождается образованием гетерогенной системы.

* Это определение компонента не является общим, поскольку при смешении составляющих раствора не предполагается образования стехиометрических соединений (см. п. 9.1).

В случае ограниченной растворимости вещества может быть получен такой состав раствора, при котором наступает фазовое равновесие:

$$\text{Растворяемое вещество} \leftrightarrow \text{Раствор.} \quad (5.1)$$

Дальнейшее растворение становится невозможным — достигается *предельная* концентрация растворенного вещества, называемая *растворимостью вещества*.

Раствор, состоящий в фазовом равновесии с растворяемым веществом, называется насыщенным.

Растворимость вещества — это его концентрация в насыщенном растворе. Растворимость зависит от природы самого вещества, природы растворителя, температуры, давления. Для количественной характеристики растворимости можно использовать любой способ выражения концентрации (см. п. 5.2).

Если концентрация растворенного вещества ниже, чем в насыщенном растворе, то такой раствор называется *ненасыщенным*. В нем равновесие (5.1) не имеет места, т. к. растворяемое вещество еще может переходить в раствор, повышая его концентрацию. Особыми приемами можно получить и *пересыщенные растворы*, где концентрация растворенного вещества выше, чем в насыщенном растворе. Так, если растворимость вещества возрастает с температурой, то можно приготовить насыщенный раствор при повышенной температуре. При охлаждении такого раствора, вследствие уменьшения растворимости, часть растворенного вещества выпадает в осадок. Но при медленном и осторожном охлаждении нередко удается избежать выделения вещества из раствора — образуется пересыщенный раствор. Для пересыщенных растворов равновесие (5.1) также невозможно, пересыщенные растворы — это термодинамически неустойчивые фазы. Они существуют как гомогенные системы, но со временем превращаются в гетерогенные, выделяя избыток растворенного вещества.

Понятия насыщенного, ненасыщенного и пересыщенного растворов теряют смысл, когда вещества способны смешиваться в неограниченных количествах. Например, в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равновесие (5.1) невозможно ни при какой концентрации раствора.

5.2. Способы выражения концентрации растворов

Состав индивидуальных стехиометрических веществ полностью задается их химической формулой: O_2 , H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Однако растворы имеют переменный химический состав и законам стехиометрии не подчиняются. Поэтому состав растворов выражается концентрациями их компонентов.

Концентрация вещества — это количественная (числовая) характеристика содержания вещества в растворе.

Способов выражения концентраций довольно много, причем разные области естествознания предпочитают использовать различные концентрационные единицы. Назовем наиболее распространенные из них.

Молярная концентрация (молярность) — это концентрация, выраженная количеством растворенного вещества в молях, содержащемся в 1 литре раствора.

Молярность можно вычислить, поделив общее число молей i -го компонента раствора на объем раствора в литрах:

$$c_i = \frac{n_i}{V_0}, \text{ моль/л.} \quad (5.2)$$

Это размерная величина. Для краткости молярность обозначают символом M ; например:

1 M NaCl — одномолярный раствор NaCl ;

0,1 M HNO_3 — децимолярный раствор HNO_3 .

С символом M используют и известные приставки, получая дольные единицы:

$$\begin{aligned} 2,00 \text{ мМ } \text{CaCl}_2 &= 2,00 \cdot 10^{-3} M \text{ CaCl}_2; \\ 5,4 \text{ мкМ } \text{Ag}^+ &= 5,4 \cdot 10^{-6} M \text{ Ag}^+. \end{aligned}$$

Особенность этого способа выражения концентрации состоит в том, что c_i меняется с температурой из-за изменения объема раствора.

Моляльная концентрация (моляльность) — это концентрация, выраженная числом молей растворенного вещества, приходящаяся на 1 кг растворителя. Моляльность можно вычислить, поделив общее число молей i -го компонента раствора на соответствующую массу растворителя, выраженную в килограммах:

$$m_i = \frac{n_i}{m_0}, \text{ моль/кг.} \quad (5.3)$$

Моляльная концентрация — тоже размерная величина.

Мольная (молярная) доля — это концентрация, выраженная отношением числа молей i -го вещества к общему числу молей компонентов раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}. \quad (5.4)$$

Ясно, что мольная доля — величина безразмерная.

Мольные доли компонентов раствора связаны между собой очевидным равенством: $\sum_i x_i = 1$. Оно показывает, что в растворе, состоящем из k компонентов, независимыми величинами являются $k - 1$ концентрации. В двухкомпонентном (бинарном) растворе независима только одна доля. Поэтому его состав может быть полностью задан одним числом (x_1 или x_2), поскольку $x_1 = 1 - x_2$, а $x_2 = 1 - x_1$. Часто мольную долю выражают в процентах (мольные проценты):

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot 100 \, \%.$$

В этом случае $\sum_i x_i = 100\%$.

Массовая доля компонента раствора — это концентрация, выраженная отношением массы данного компонента к массе всего раствора:

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots} = \frac{m_i}{\sum_i m_i}. \quad (5.5)$$

Массовые доли — безразмерные величины. Они удовлетворяют условию $\sum \omega_i = 1$. Для двухкомпонентного раствора $\omega_1 = 1 - \omega_2$ и $\omega_2 = 1 - \omega_1$. Массовая доля может быть выражена и в массовых процентах:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \cdot 100\%,$$

причем $\sum_i \omega_i = 100\%$.

Объемная доля компонента раствора — это концентрация, выраженная отношением объема данного компонента к сумме объемов всех компонентов, входящих в раствор:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_1 + V_2 + \dots} = \frac{V_i}{\sum_i V_i}. \quad (5.6)$$

С этим понятием нужно обращаться с осторожностью. В (5.6) записаны объемы чистых компонентов, взятых для приготовления раствора. Только при таком определении понятия объемные доли будут удовлетворять условию, обязательному для любых долей: $\sum_i \varphi_i = 1$. Сумма объемов чистых компонен-

тов и объем полученного раствора не совпадают. Если использовать в определении (5.6) объем полученного раствора, то такие «доли» в сумме не дадут единицу; следовательно, определение долей будет ошибочным.

Аддитивность объемов имеет место только тогда, когда компоненты взяты при одинаковых температуре и давлении и образуют идеальный раствор (см. п. 5.6).

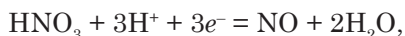
Молярная концентрация эквивалентов — это концентрация, выраженная числом молей эквивалентов i -го растворенного вещества, содержащегося в 1 литре раствора. Ее можно вычислить, поделив количество вещества эквивалентов на объем раствора, выраженный в литрах:

$$c_{\text{эк},i} = \frac{n_{\text{эк},i}}{V_0}. \quad (5.7)$$

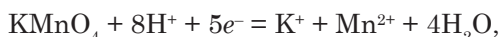
Молярную концентрацию эквивалентов допускается называть *нормальностью раствора*, а концентрацию «моль/л» — обозначать «н.» или «N». Запись 0,1 н. H_2SO_4 или 0,01 N KMnO_4 означает децинормальный раствор H_2SO_4 или санинормальный раствор KMnO_4 .

Эквиваленты — это условные частицы, в z_i раз меньшие, чем соответствующие им формульные единицы. Число z_i называют *эквивалентным числом*, причем всегда $z_i \geq 1$. Оно зависит от того, в каких реакциях будет участвовать данное вещество. В отличие от молярной концентрации, нормальная концентрация вещества может быть определена только с учетом его предполагаемых превращений.

Если кислота (или щелочь) участвует в реакциях ионного обмена, то z_i равно ее основности (или кислотности), а эквивалент есть формульная единица, поделенная на z_i . Например, для азотной кислоты $z = 1$, а эквивалент HNO_3 есть просто молекула HNO_3 . Для H_3PO_4 $z = 3$, и эквивалент есть частица, равная одной трети молекулы: $1/3\text{H}_3\text{PO}_4$. Для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $z = 2$, а эквивалент — $1/2\text{Ca}(\text{OH})_2$. Однако если HNO_3 будет участвовать в реакциях окисления-восстановления, превращаясь по схеме



то эквивалентом будет $1/3\text{HNO}_3$. Число $z = 3$ здесь определяется числом электронов, приходящихся на одну формульную единицу HNO_3 . Равным образом, эквивалент соли KMnO_4 , участвующей в реакции ионного обмена, совпадает с самой формульной единицей KMnO_4 , т. е. $z = 1$. Но когда KMnO_4 окажется в роли окислителя в кислой среде,



то $z = 5$, а эквивалент — $1/5\text{KMnO}_4$.

Нетрудно увидеть связь молярной концентрации и молярной концентрации эквивалентов (нормальности):

$$c_{\text{эк},i} = z_i c_i. \quad (5.8)$$

Нормальность раствора в z_i раз больше его молярности.

Использование молярных концентраций эквивалентов широко практикуется в аналитической химии.

Титр раствора — это концентрация, выраженная числом граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Для вычисления титра нужно число граммов растворенного вещества поделить на объем раствора в миллилитрах:

$$T = \frac{m_2}{V_0}, \text{ г/мл.} \quad (5.9)$$

Это тоже размерная величина, используемая в аналитической химии.

5.3. Задачи на расчет концентраций

В практической деятельности химика-экспериментатора приходится решать задачи, связанные с приготовлением растворов требуемой концентрации. Концентрации могут быть выражены разными способами. Ниже приводятся примеры перехода от одной концентрационной шкалы к другим шкалам.

Пример 5.1. Концентрация водного раствора H_2SO_4 равна $c_2 = 2,10$ моль/л. Выразить концентрацию этого раствора другими способами.

Решение. Знание молярной концентрации позволяет непосредственно рассчитывать только нормальность раствора. Если предполагается участие серной

кислоты в реакциях ионного обмена (например, в реакциях нейтрализации), то, учитывая ее основность, заключаем, что $z = 2$. Эквивалент — $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$. Отсюда нормальность раствора, согласно (5.8), равна 4,20 моль/л.

Для расчета других концентрационных величин требуется знать плотность имеющегося раствора. Ее находят в химических справочниках. Для 2,10 М H_2SO_4 $\rho = 1,130$ г/мл. Значит, 1 л раствора имеет массу:

$$m_0 = \rho V = 1,130 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1130 \text{ г.}$$

В 1 л раствора содержится 2,10 моль H_2SO_4 . В пересчете на массу H_2SO_4 :

$$m_2 = 98 \text{ г/моль} \cdot 2,10 \text{ моль} = 205,8 \text{ г.}$$

Масса воды в 1 л раствора:

$$m_1 = m_0 - m_2 = 1130 \text{ г} - 205,8 \text{ г} = 924,2 \text{ г.}$$

Этой массе соответствует количество вещества H_2O :

$$n_i = \frac{m_1}{M_1} = \frac{924,2 \text{ г}}{18,01 \text{ г/моль}} = 51,32 \text{ моль.}$$

По (5.3) найдем моляльность раствора:

$$m_i = \frac{n_2}{m_1} = \frac{2,10 \text{ моль}}{0,9242 \text{ кг}} = 2,27 \text{ моль/кг.}$$

По (5.4) и (5.5) рассчитаем мольную и массовую долю растворенного вещества (H_2SO_4):

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{2,10 \text{ моль}}{(51,32 + 2,10) \text{ моль}} = 0,0393 (3,93 \%);$$

$$\omega_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{205,8 \text{ г}}{1130 \text{ г}} = 0,182 (18,2 \%).$$

Эти же величины для растворителя (H_2O):

$$x_1 = 0,961 (96,1 \%) \quad \text{и} \quad \omega_1 = 0,818 (81,8 \%).$$

Для вычисления объемной доли H_2SO_4 необходимы плотности чистых компонентов, которые находят в справочниках: $\rho_1 = 1,000$ и $\rho_2 = 1,84$ г/мл.

Требуемые объемы растворителя и растворенного вещества на приготовление 1 л раствора:

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{924,2 \text{ г}}{1,000 \text{ г/мл}} = 924,2 \text{ мл};$$

$$V_2 = \frac{m_2}{\rho_2} = \frac{205,8 \text{ г}}{1,84 \text{ г/мл}} = 111,8 \text{ мл.}$$

Отсюда по (5.6):

$$\varphi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{924,2 \text{ мл}}{(924,2 + 111,8) \text{ мл}} = 0,892 (89,2 \%);$$

$$\varphi_2 = 0,108 (10,8 \%).$$

Обратим внимание, что общий объем взятых компонентов $V_1 + V_2 = 1036$ мл больше объема образующегося раствора на 36 мл.

Титр раствора согласно (5.9):

$$T = \frac{m_2}{V_0} = \frac{205,8 \text{ г}}{1000 \text{ мл}} = 0,2058 \text{ г/мл.}$$

Пример 5.2. Молярная доля метанола CH_3OH в водном растворе равна $x_2 = 0,202$. Выразите концентрацию этого раствора другими способами.

Решение. Здесь удобно оперировать с молярным количеством раствора, в котором содержится $n_2 = 0,202$ моль CH_3OH и $n_1 = 0,798$ моль H_2O .

Массы компонентов такого раствора:

$$m_1 = M_1 n_1 = 18,01 \text{ г/моль} \cdot 0,789 \text{ моль} = 14,37 \text{ г};$$

$$m_2 = M_2 n_2 = 32,04 \text{ г/моль} \cdot 0,202 \text{ моль} = 6,47 \text{ г}.$$

Отсюда их массовые доли:

$$\omega_1 = \frac{14,37 \text{ г}}{(14,37 + 6,47) \text{ г}} = 0,690 \text{ (69,0 \%)};$$

$$\omega_2 = 0,310 \text{ (31,0 \%)}.$$

Плотности чистых воды и метанола равны: $\rho_1 = 0,9970$ и $\rho_2 = 0,7866$ г/мл (25 °C). По ним находим объемы жидкостей, необходимые для приготовления раствора:

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{14,37 \text{ г}}{0,9970 \text{ г / мл}} = 14,41 \text{ мл};$$

$$V_2 = \frac{m_2}{\rho_2} = \frac{6,47 \text{ г}}{0,7866 \text{ г / мл}} = 8,23 \text{ мл}.$$

Объемные доли компонентов раствора:

$$\varphi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{14,41 \text{ мл}}{(14,41 + 8,23) \text{ мл}} = 0,636 \text{ (63,6 \%)};$$

$$\varphi_2 = 0,364 \text{ (36,4 \%)}.$$

Молярная концентрация раствора метанола:

$$m = \frac{n_2}{m_2} = \frac{0,202 \text{ моль}}{6,47 \cdot 10^{-3} \text{ кг}} = 31,2 \text{ моль / кг}.$$

Для вычисления молярной концентрации и титра раствора необходимо знание плотности раствора. Ее находим по справочнику, зная, что $\omega_2 = 31,0\%$. При 25°C $\rho_0 = 0,9451$ г/мл. Отсюда объем раствора равен

$$V_0 = \frac{m_1 + m_2}{\rho_0} = \frac{(14,37 + 6,47) \text{ г}}{0,9451 \text{ г / мл}} = 22,05 \text{ мл}$$

(фактически это молярный объем раствора), а его молярная концентрация:

$$c_2 = \frac{n_2}{V_0} = \frac{0,202 \text{ моль}}{22,05 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 9,16 \text{ моль / л}.$$

Титр раствора:

$$T = \frac{m_2}{V_0} = \frac{6,47 \text{ г}}{22,05 \text{ мл}} = 0,293 \text{ г / мл.}$$

Остановимся еще раз на факте неаддитивности объемов компонентов, т. е. на неравенстве $V_1 + V_2 \neq V_0$. В нашем случае $V_1 + V_2 = 22,64$ мл, а $V_0 = 22,05$ мл. Смешение H_2O и CH_3OH сопровождается уменьшением объема системы почти на 3 %.

5.4. Термодинамика образования раствора с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов

Какие же физико-химические факторы препятствуют, а какие благоприятствуют растворению одного вещества в другом? Обсудим вначале наиболее простой случай, когда компоненты смешиваются друг с другом в любых пропорциях, образуя неограниченный ряд жидких, твердых или газообразных растворов. Понятно, что оба компонента должны находиться в одинаковых агрегатных состояниях.

Обозначим молярные значения энергий Гиббса чистых компонентов как G_1^0 и G_2^0 . Пусть компонент 1 взят в количестве $x_1 = 1 - x_2$ моль, а компонент 2 — в количестве x_2 моль. Тогда энергия Гиббса исходной системы (до перемешивания компонентов) будет складываться аддитивно из энергий каждого компонента:

$$G^0 = x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0 = (1 - x_2) G_1^0 + x_2 G_2^0. \quad (5.10)$$

Поскольку в уравнении (5.10) аргумент x_2 находится в первой степени, а величины G_1^0 и G_2^0 при $p, T = \text{const}$ постоянны, зависимость G^0 от x_2 изображается прямой линией (пунктир на рис. 5.1, а).

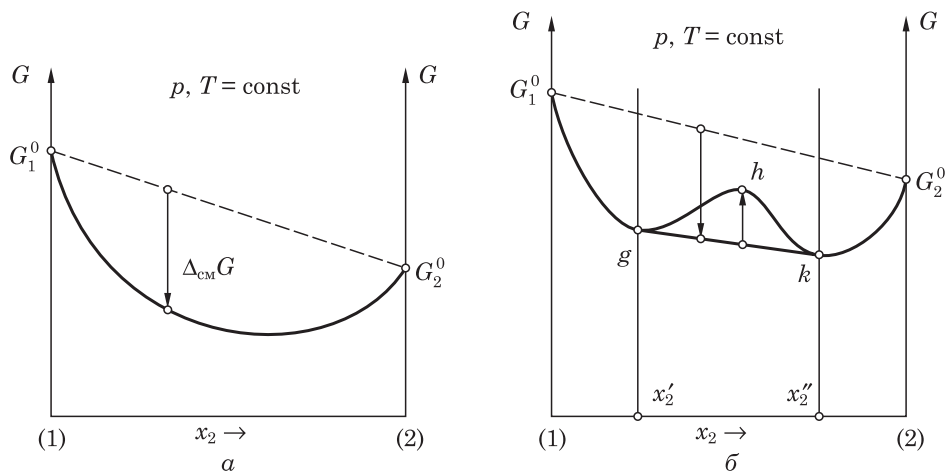


Рис. 5.1. Зависимость молярной энергии Гиббса двухкомпонентной системы от ее состава при неограниченной (а) и при ограниченной (б) растворимости компонентов. Пунктирные прямые — те же зависимости, но до перемешивания компонентов

В результате смешения компонентов и самопроизвольного образования раствора энергия Гиббса понижается, что на рис. 5.1, *а* изображено сплошной линией, лежащей ниже пунктира: $G(x_2) < G^0$. Стрелка вниз $\Delta_{\text{см}} G$ от пунктира до сплошной линии указывает, что при перемешивании веществ энергия Гиббса понижается, т. е. возникает энергетически более устойчивая система, чем ее отдельно взятые компоненты.

Понижение энергии Гиббса представляет собой энергию смешения компонентов: $\Delta_{\text{см}} G = G(x_2) - G^0$.

Убыль энергии Гиббса $\Delta_{\text{см}} G = G(x_2) - G^0 < 0$, вызванная смешением компонентов, является термодинамическим критерием возможности образования раствора.

Когда компоненты практически не растворимы друг в друге (вода и бензол), образование однородного раствора возможно только при затратах энергии извне. Тогда линия $G(x_2)$ будет расположена выше пунктира, что означает термодинамический запрет самопроизвольного перемешивания веществ.

Несколько сложнее ситуация, когда компоненты смешиваются ограниченно, т. е. существуют пределы растворимости вещества 2 в растворителе 1 и вещества 1 в растворителе 2. Примером может быть система вода — диэтиловый эфир, образующая два ряда жидких растворов.

На рис. 5.1, *б* области взаимной растворимости простираются от $x_2 = 0$ до x'_2 и от x''_2 до $x_2 = 1$. В промежутке от x'_2 до x''_2 система остается гетерогенной, распадаясь на две равновесно сосуществующие фазы состава x'_2 и x''_2 . Каждая из таких фаз — это насыщенный раствор. В области взаимной растворимости линия $G_1^0 g$ и линия $G_2^0 k$ лежат ниже пунктира, чем определяется возможность самопроизвольного смешения компонентов. Но в гетерогенной области зависимость G от x_2 линейна (прямая gk). Она подчиняется уравнению вида (5.10), только вместо G_1^0 и G_2^0 в него входят молярные энергии Гиббса для фаз состава x'_2 и x''_2 , а вместо x_1 и x_2 — общее количество веществ 1 и 2, содержащееся в каждой из этих фаз.

Рис. 5.1, *б* также показывает, что гетерогенная система из двух растворов термодинамически стабильнее гетерогенной системы того же состава, но построенной из чистых компонентов (стрелка вниз). Но и полное смешение компонентов здесь тоже не отвечает стабильной системе: переход с линии gk на линию ghk сопровождается ростом энергии Гиббса (стрелка вверх). Гомогенное состояние на линии ghk , если оно будет достигнуто, останется неустойчивым: рано или поздно произойдет распад на две фазы состава x'_2 и x''_2 , и система перейдет на линию gk .

Представим гиббсову энергию смешения компонентов раствора в виде двух слагаемых:

$$\Delta_{\text{см}} G = \Delta_{\text{см}} H - T \Delta_{\text{см}} S. \quad (5.11)$$

Энтальпия процесса смешения $\Delta_{\text{см}} H$ определяется взаимодействием молекул компонентов при образовании раствора из чистых веществ, а энтропийный эффект $\Delta_{\text{см}} S$ — изменением упорядоченности системы. Каждая из названных величин зависит от природы смешиваемых компонентов, их агрегатного со-

стояния, концентрации образующегося раствора, температуры, давления и др.

В идеальных газах межмолекулярные взаимодействия отсутствуют, при их смешении $\Delta_{\text{см}}H = 0$. Однако энтропия смешения в данном случае всегда положительна:

$$\Delta_{\text{см}}S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (5.12)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли компонентов в образовавшейся смеси*. Отсюда $\Delta_{\text{см}}G = -T\Delta_{\text{см}}S < 0$. Идеальным газам присуща только неограниченная растворимость друг в друге, а G, x_2 -зависимость — та, что изображена на рис. 5.1, а.

Для реальных газов знаки $\Delta_{\text{см}}H$ и $\Delta_{\text{см}}S$ могут быть, вообще говоря, и положительными, и отрицательными. Но при малых давлениях и достаточно высоких температурах, когда отклонения от поведения идеальных газов незначительны, $\Delta_{\text{см}}H \approx 0$ и $\Delta_{\text{см}}S \approx -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$. Такие газы образуют однородные смеси во всей области концентраций. И только при очень высоких давлениях неизбежно проявление межмолекулярных взаимодействий, которые способны вызвать ограниченную растворимость газа в газе.

В жидкости всегда присутствуют достаточно сильные межмолекулярные взаимодействия, благодаря которым жидкость существует как конденсированная фаза. Когда смешивается чистая жидкость А с чистой жидкостью В, межмолекулярные силы А...А и межмолекулярные силы В...В частично заменяются межмолекулярными силами А...В. Энтальпия смешения складывается как разность энергий исчезнувших и возникнувших межмолекулярных связей. Она может оказаться отрицательной, положительной или близкой к нулю. Энтропия смешения тоже может быть любого знака: возможен переход системы как в более упорядоченное, так и в менее упорядоченное состояние. В итоге $\Delta_{\text{см}}G = \Delta_{\text{см}}H - T\Delta_{\text{см}}S$ может приобрести значение, либо разрешающее, либо запрещающее образование раствора данного состава (сравните рис. 5.1, а и 5.1, б).

Растворение твердого вещества в жидкости начинается с разрушения его кристаллической решетки. Под этим процессом понимают разведение составляющих решетки (атомов, молекул, ионов) на бесконечно большое расстояние в вакууме. На следующем этапе эти частицы переносятся из вакуума в растворитель, где они *сольватируются* и образуют раствор. Этот прием анализа растворения кристалла очень удобен. Он позволяет выделить в термодинамике процесса ряд характерных величин: энтальпию разрушения кристаллической решетки и энтальпию сольватации, соответствующие энтропийные факторы и др.

Энтальпия разрушения кристаллической решетки всегда положительна: $\Delta_{\text{кр}}H > 0$ (это эндотермический процесс). При сольватации молекулы растворителя образуют с атомами, молекулами или ионами растворенного вещества соединения нестехиометрического состава. Этот процесс экзотермический:

* Формула (5.12) определяет энтропийный вклад в расчете на 1 моль газовой смеси, образующейся в изобарно-изотермических условиях. Она доказывается в курсах химической термодинамики.

$\Delta_{\text{сол}} H < 0$. Поэтому энтальпия смешения (растворения) $\Delta_{\text{см}} H = \Delta_{\text{кр}} H + \Delta_{\text{сол}} H$ может приобрести любой знак. Если $|\Delta_{\text{кр}} H| > |\Delta_{\text{сол}} H|$, растворение вещества сопровождается охлаждением системы. Иной знак неравенства обуславливает разогрев системы.

При разрушении кристаллической решетки структурная упорядоченность резко понижается. Изменение энтропии на этом этапе положительное: $\Delta_{\text{кр}} S > 0$. Сольватация же частиц растворенного вещества при переходе из вакуума в жидкую фазу — это образование упорядоченной структуры, т. е. $\Delta_{\text{сол}} S < 0$. Полное изменение энтропии смешения $\Delta_{\text{см}} S = \Delta_{\text{кр}} S + \Delta_{\text{сол}} S$ в общем случае также остается с неопределенным знаком.

В итоге растворение твердого вещества в жидкости может сопровождаться таким изменением энергии Гиббса $\Delta_{\text{см}} G = \Delta_{\text{см}} H - T\Delta_{\text{см}} S$, которое либо разрешает, либо запрещает образование гомогенной смеси данного состава. Величиной и знаком $\Delta_{\text{см}} G$ предопределяется бесчисленное множество вариантов растворимости. Например, неорганические соли, хорошо растворимые в воде (KBr , NH_4NO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), почти не растворяются во многих органических растворителях. В свою очередь, органические соединения, растворимые в органических жидкостях, часто оказываются едва растворимыми в воде.

Энергетические параметры растворения газа в жидкости, из-за очень слабых межмолекулярных взаимодействий, задаются процессами сольватации его молекул: $\Delta_{\text{см}} H \approx \Delta_{\text{сол}} H$ и $\Delta_{\text{см}} S \approx \Delta_{\text{сол}} S$. Обычно растворение газа — это экзотермический процесс: $\Delta_{\text{сол}} H < 0$. Известны примеры и эндотермического растворения. Переход молекул из газовой фазы в жидкую — это переход в более упорядоченное состояние, поэтому $\Delta_{\text{сол}} S < 0$. В зависимости от соотношения величин $\Delta_{\text{сол}} H$ и $T\Delta_{\text{сол}} S$ растворимость газов тоже способна изменяться в очень широком диапазоне.

5.5. Парциальные мольные величины. Химический потенциал

Термодинамическое состояние отдельных компонентов в растворе описывают особыми переменными, которые называются *парциальными мольными величинами*. Их определяют только для *экстенсивных* величин, т. е. для таких величин, которые прямо пропорциональны размерам термодинамической системы. К экстенсивным величинам относятся объем V , внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F и др. Для *интенсивных* величин, которые не зависят от размеров системы (температура T , давление p , концентрации c_i и ряд других), парциальные мольные величины не определяются.

Введем сначала понятие парциального мольного объема, поскольку объем легче всего представить визуально.

Опыт показывает, что объем раствора почти всегда отличается от суммы объемов смешиваемых компонентов. Отличие вызвано теми межмолекулярными силами, которые существуют в самом растворе. Например, если в чистых компонентах 1 и 2 межмолекулярные взаимодействия 1...1 и 2...2 вызваны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, а в растворе межмолекулярные взаимодействия 1...2 обеспечиваются намного более прочными водородными

связями, то смешение таких компонентов, скорее всего, вызовет существенное уменьшение объема. Известны примеры, когда смешение компонентов сопряжено с увеличением объема раствора.

Первый случай изображен на рис. 5.2. Точки V_1^0 и V_2^0 — это молярные объемы чистых компонентов 1 и 2, а пунктирная прямая — суммарный объем V^0 компонентов, взятых в общем количестве 1 моль, но до их смешения. Тут, очевидно, объемы суммируются аддитивно:

$$V^0 = x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0 = (1 - x_2) V_1^0 + x_2 V_2^0;$$

x_1 и x_2 — молярные доли компонентов. Аддитивность проявляется в линейной связи V^0 и x_2 . Но при смешении компонентов объем уменьшается (аддитивность нарушается), что изображено сплошной кривой, лежащей ниже пунктира*. Из нелинейной зависимости V от x_2 следует, что смешение любого количества чистого компонента 1 или 2 с раствором также будет сопровождаться неаддитивным сложением объемов.

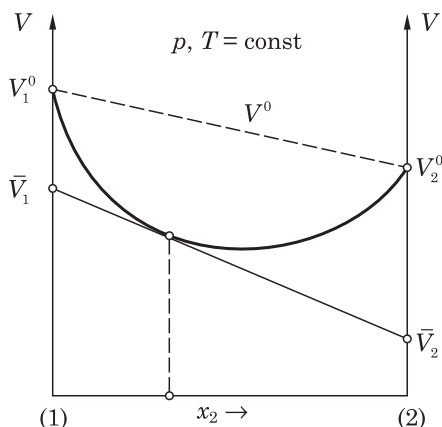


Рис. 5.2. К определению понятия парциального молярного объема компонента в растворе

Пусть далее имеется бесконечно большой объем двухкомпонентного раствора заданного состава. Раствор находится под давлением p и при температуре T . Добавим в него $\Delta n_1 = 1$ моль чистого компонента 1, перемешаем раствор и добьемся восстановления прежних значений p и T (если таковые изменялись). Поскольку раствора взято бесконечно большое количество, то добавка 1 моль на концентрациях не скажется. Это существенное условие воображаемого опыта, требующее постоянства давления, температуры и фиксированных концентраций компонентов раствора. Если бы вместо раствора было взято чистое вещество (в любом количестве), где присутствуют

молекулы лишь одного вида, то добавка к нему 1 моль того же самого вещества вызвала бы изменение объема, в точности равное его молярному объему: $\Delta V = V_1^0$. Но в растворе, как сказано выше, изменение объема может значительно отличаться от молярного объема прибавляемого компонента: $\Delta V \neq V_1^0$. Нередко изменения объемов имеют даже отрицательный знак.

Изменение объема ΔV в воображаемом опыте — это и есть *парциальный молярный объем компонента 1*. Формально парциальный молярный объем данного компонента можно представить как молярный объем этого компонента, но не в собственной фазе, а в растворе заданного состава. Аналогичным путем можно определить парциальный молярный объем компонента 2 и вообще любого компонента в многокомпонентном растворе.

* Характер зависимости $V = V(x_2)$ может дать важную информацию о межмолекулярных взаимодействиях в растворе.

Парциальные мольные величины обозначают теми же буквами, что и обычные (интегральные) величины, но над буквой помещают черту и обязательно добавляют подстрочный символ: это метка компонента, для которого определена данная величина:

$$\bar{V}_1 = \Delta V, \bar{V}_2 = \Delta V \text{ и т. д.}$$

Понятие парциального мольного объема можно определить немного иначе. Добавим при $p, T = \text{const}$ в объем раствора конечной величины бесконечно малое количество компонента dn_1 . Ясно, что все концентрации раствора останутся неизменными. Если соответствующее изменение объема dV разделить на dn_1 , то вновь получим парциальный мольный объем: $\bar{V}_1 = dV/dn_1$.

Парциальные мольные объемы компонентов в растворе состава x_2 на рис. 5.2 определяют при помощи касательной, которую проводят к кривой $V = V(x_2)$ в точке, отвечающей избранному составу. Отрезки, отсекаемые ею на левой и на правой оси, соответственно равны \bar{V}_1 и \bar{V}_2 (см. ниже).

Дадим теперь математически строгое определение парциального мольного объема. При $p, T = \text{const}$ объем раствора есть функция только его валового состава:

$$V_{p,T} = V_{p,T}(n_1, n_2, \dots); \quad (5.13)$$

n_1, n_2, \dots — количества веществ 1, 2, ..., образующих раствор. Полный дифференциал функции (5.13):

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T,n} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p,T,n} \cdot dn_2 + \dots; \quad (5.14)$$

подстрочный символ n обозначает частную производную при постоянстве всех величин n_i , кроме той, по которой проводится дифференцирование. Сравнивая (5.14) со словесным определением парциального мольного объема, заключаем, что

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n}.$$

По тому же принципу можно записать выражения для парциальных мольных величин других термодинамических функций:

$$\bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p,T,n}; \quad \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n}; \quad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} \text{ и т. д.}$$

Парциальная мольная величина i -го компонента — это частная производная экстенсивной термодинамической величины по количеству вещества этого компонента при постоянстве давления, температуры и количеств вещества всех остальных компонентов.

Поскольку парциальный мольный объем — это объем 1 моль данного компонента в растворе, нетрудно понять выражение для объема всего раствора:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \dots \quad (5.15)$$

Аналогичные выражения справедливы и для других экстенсивных величин:

$$U = n_1 \bar{U}_1 + n_2 \bar{U}_2 + \dots; H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 + \dots; S = n_1 \bar{S}_1 + n_2 \bar{S}_2 + \dots \text{ и т. д.}$$

Заметим, что V, U, H, S, G, F определяют экстенсивные свойства термодинамических систем, но их парциальные мольные величины — $\bar{V}_i, \bar{U}_i, \bar{H}_i, \bar{G}_i, \bar{F}_i$ — это уже величины *интенсивные*, не зависящие от размеров системы.

В теоретической химии важнейшее значение имеет парциальная мольная энергия Гиббса, которая широко используется при изучении многокомпонентных систем.

При $p, T = \text{const}$ энергия Гиббса раствора, как и его объем, — это функция только валового состава. Поэтому аналогично (5.13):

$$G_{p,T} = G_{p,T}(n_1, n_2, \dots).$$

Выражение для полного дифференциала энергии Гиббса:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T,n} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p,T,n} \cdot dn_2 + \dots = \sum_i \mu_i dn_i. \quad (5.16)$$

Как и прежде, подстрочный знак n обозначает постоянство n_1, n_2, \dots , кроме того n_i , по которому ведется дифференцирование. Формула (5.16) широко используется при решении многих задач физической химии. Парциальная мольная энергия Гиббса для i -го компонента раствора обозначается \bar{G}_i или μ_i и называется *химическим потенциалом этого компонента*:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n}. \quad (5.17)$$

Размерность химического потенциала — Дж/моль.

Химический потенциал i -го компонента — это частная производная энергии Гиббса по количеству вещества этого компонента при постоянстве давления, температуры и количеств вещества остальных компонентов.

Из определения (5.17) следует, что химический потенциал μ_i равен изменению энергии Гиббса раствора, если увеличить количество вещества i -го компонента на 1 моль в условиях постоянства давления, температуры и при фиксированной концентрации раствора.

Обратим внимание, что химический потенциал — это парциальная величина, характеризующая энергетическое состояние *отдельного* компонента раствора, но никак не состояние раствора в целом. Выражения типа «химический потенциал раствора» или «химический потенциал сплава» лишены смысла. Для всего раствора энергия Гиббса равна (см. уравнение (5.15)):

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots$$

Однако для чистого вещества мольное значение энергии Гиббса и химический потенциал совпадают. Это можно видеть из определения (5.17), которое для однокомпонентной фазы приобретает вид:

$$\mu^0 = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = G^0;$$

G^0 обозначает мольную энергию Гиббса чистого вещества (см. п. 5.4).

Практическое определение парциальных мольных величин компонентов в двухкомпонентных растворах может быть сделано *методом отрезков*.

Поясним суть метода на примере нахождения химических потенциалов. Проведем к G, x_2 -линии касательную в точке a , отвечающей интересующему составу раствора (рис. 5.3). Доказывается, что отрезки, отсекаемые касательной на осях G при $x_1 = 1$ и при $x_2 = 1$, соответственно равны химическим потенциалам μ_1 и μ_2 . При перемещении точки a по G, x_2 -линии от концентрации $x_2 = 0$ до концентрации $x_2 = 1$ химический потенциал μ_1 уменьшается от G_1^0 до $(-\infty)$, а μ_2 возрастает от $(-\infty)$ до G_2^0 .

С изменением состава двухкомпонентного раствора химические потенциалы μ_1 и μ_2 всегда изменяются в противоположных направлениях: если $d\mu_1 > 0$, то $d\mu_2 < 0$ и наоборот. Из геометрических соображений можно установить (см. рис. 5.3), что

$$x_1 d\mu_1 = -x_2 d\mu_2. \quad (5.18)$$

Соотношение (5.18) известно как *уравнение Гиббса—Дюгема для двухкомпонентного раствора**. Оно используется при доказательстве многих термодинамических утверждений. Аналогичные заключения справедливы и для других парциальных мольных величин.

Читателю предлагается доказать (5.18) самостоятельно. Для этого точку a на рис. 5.3 надо сдвинуть вправо или влево на очень малую величину, провести через полученную точку касательную и рассмотреть образовавшиеся подобные треугольники.

Пример использования понятия химического потенциала. Покажем, что диффузия вещества в растворе протекает в направлении убыли его химического потенциала. Выделим в растворе две области: I и II (рис. 5.4). Пусть в области I химический потенциал растворенного вещества равен μ^I , а в области II — μ^{II} . Если из области I в область II перешло dn моль вещества, то на основании (5.16) изменения энергий Гиббса равны:

* Для многокомпонентной фазы уравнение Гиббса—Дюгема записывается так:

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0.$$

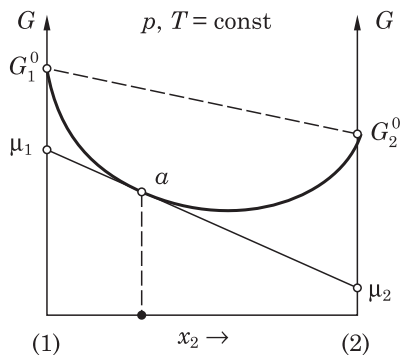


Рис. 5.3. Расчет химических потенциалов компонентов в растворе методом отрезков

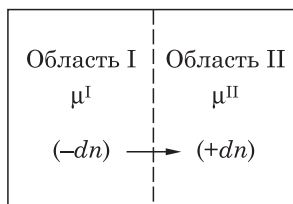


Рис. 5.4. К обоснованию направления диффузионного массопереноса в растворе с использованием химических потенциалов

$$\text{в области I } dG_{p,T}^I = \mu^I \cdot (-dn),$$

$$\text{в области II } dG_{p,T}^{II} = \mu^{II} \cdot (+dn).$$

Общее изменение гиббсовой энергии всего раствора:

$$dG_{p,T} = dG_{p,T}^I + dG_{p,T}^{II} = (\mu^{II} - \mu^I)dn. \quad (5.19)$$

Для самопроизвольного течения процесса диффузии требуется убыль $G_{p,T}$ т. е. $dG_{p,T} < 0$, что, согласно (5.19), равносильно условию

$$\mu^I > \mu^{II}.$$

Диффузия будет протекать до полного выравнивания химического потенциала по всему объему раствора.

В термодинамически устойчивых многокомпонентных фазах концентрация любого компонента и его химический потенциал изменяются симбатно:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{p,T} > 0.$$

Поэтому в пределах одной термодинамически устойчивой фазы диффузия вещества всегда протекает в направлении выравнивания концентрации.

5.6. Идеальные растворы

Число растворов, которые можно отнести к идеальным, невелико. И все же понятие идеального раствора оказалось очень полезным. Благодаря этому понятию удалось построить предельно простую модель образования раствора. Физико-химические уравнения, описывающие свойства идеальных растворов, также весьма просты и лаконичны. Исходя из модели идеального раствора, можно интерпретировать свойства реальных многокомпонентных фаз.

5.6.1. Идеальные газовые смеси

Смесь химически не взаимодействующих идеальных газов обладает свойствами идеального раствора. Такая смесь называется *идеальной газовой смесью* и удовлетворяет трем обязательным условиям.

1) В идеальных газах силы межмолекулярного взаимодействия отсутствуют, поэтому перемешивание газов не связано с выделением или поглощением теплоты. Следовательно, энтальпия смешения компонентов равна нулю:

$$\Delta_{\text{см}} H = 0. \quad (5.20)$$

2) Если компоненты смеси взяты при одинаковых давлениях и температуре, то изменение объема в процессе их смешения равно нулю:

$$\Delta_{\text{см}} V = 0. \quad (5.21)$$

Иными словами, парциальные мольные объемы компонентов в данном случае равны мольным объемам этих компонентов (см. п. 5.5). Условие (5.21) выражает *закон аддитивности объемов*.

3) Если компоненты смеси взяты при одинаковых давлении и температуре, то молярная энтропия смешения определяется уравнением (5.12):

$$\Delta_{\text{см}} S = -R \sum_i x_i \ln x_i; \quad (5.22)$$

x_i — молярная доля i -го компонента в образованной смеси.

Условие (5.22) указывает на рост энтропии при изобарно-изотермическом смешении идеальных газов: $\Delta_{\text{см}} S > 0$, поскольку $x_i < 1$ и $\ln x_i < 0$. Перемешивание компонентов идеальной газовой смеси происходит благодаря переходу системы к *меньшей упорядоченности*. Конечный результат этого перехода — освоение всеми молекулами новых областей пространства. Соответственно убыль энергии Гиббса, необходимая для образования идеальной газовой смеси, обязана только увеличению энтропии системы:

$$\Delta_{\text{см}} G = -T \Delta_{\text{см}} S = RT \sum_i x_i \ln x_i < 0.$$

Химический потенциал любого компонента идеальной газовой смеси может быть записан в виде логарифмической функции от парциального давления p_i , молярной концентрации c_i или молярной доли x_i :

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln p_i; \\ \mu_i &= \mu_i^{0'} + RT \ln c_i; \\ \mu_i &= \mu_i^{0''} + RT \ln x_i \end{aligned} \right\}. \quad (5.23)$$

Все три уравнения (5.23) определяют один и тот же химический потенциал. Слагаемые μ_i^0 , $\mu_i^{0'}$ и $\mu_i^{0''}$ называются *стандартными химическими потенциалами*. Они зависят от природы компонента смеси и от температуры; $\mu_i^{0''}$ зависит еще и от давления газовой смеси $p = \sum_i p_i$. Физический смысл μ_i^0 ,

$\mu_i^{0'}$ и $\mu_i^{0''}$ легко раскрывается при подстановке в (5.23) значений $p_i = 1$, $c_i = 1$ или $x_i = 1$. Тогда $\mu_i = \mu_i^0$, $\mu_i = \mu_i^{0'}$ и $\mu_i = \mu_i^{0''}$. Следовательно, стандартное значение химического потенциала компонента представляет собой *химический потенциал этого компонента в его стандартном состоянии*.

Доказывается, что при выполнении уравнений (5.23) автоматически следует выполнение условий (5.20) — (5.22).

5.6.2. Идеальные жидкие и твердые растворы

По определению, *идеальным жидким и идеальным твердым раствором называется раствор, удовлетворяющий условиям (5.20)—(5.22)*. Если эти условия выполняются, то химический потенциал каждого компонента будет подчиняться уравнениям (5.23)*. Верно и обратное утверждение.

Идеальные растворы существуют во всей области концентраций, для них ограниченная растворимость компонентов исключена. В идеальных газовых

* В первом уравнении системы (5.23) давление p_i следует понимать как равновесное парциальное давление пара i -го компонента над жидким или твердым раствором (см. п. 5.7).

смесях молекулы полностью независимы. Но в конденсированных фазах всегда преобладают силы межмолекулярного притяжения — в противном случае такая фаза немедленно превратилась бы в газ. Поэтому молекулярная картина образования идеальных жидких и твердых растворов значительно отличается от таковой для газовых смесей.

На рис. 5.5 схематически показана структура идеального двухкомпонентного раствора в конденсированном состоянии. Белые кружки и кружки с точкой — это молекулы одного и другого компонента. Размеры молекул, их электронное и геометрическое строение должно быть идентичным. Молекула одного вида, вставшая на место молекулы другого вида, воспроизводит

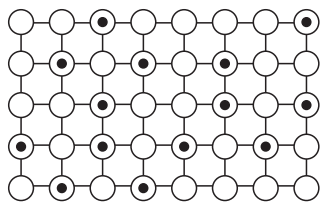


Рис. 5.5. Структура идеального двухкомпонентного раствора в конденсированном состоянии (схематически)

со своим окружением то же самое межмолекулярное взаимодействие (природа межмолекулярных сил, их величина, направление в пространстве и пр. не изменяются). Результат — одинаковая энергия взаимодействия однородных и разнородных молекул и одинаковые (в среднем) межмолекулярные расстояния. В этом случае энтальпия смешения и изменение объема при смешении компонентов будут равны нулю. Энтропия смешения будет удовлетворять условию (5.22).

Жидкие растворы, очень близкие к идеальным, могут быть приготовлены из одинаковых веществ, но с разным изотопным составом; например, $\text{H}_2^{16}\text{O} - \text{H}_2^{17}\text{O}$, $\text{C}^{35}\text{Cl}_4 - \text{C}^{37}\text{Cl}_4$, $\text{H}_2^{32}\text{SO}_4 - \text{H}_2^{34}\text{SO}_4$. Хорошее приближение к идеальным растворам показывают растворы, имеющие сходное строение молекул: $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Среди твердых растворов замещения назовем систему $\text{Ag} - \text{Au}$, в значительной мере удовлетворяющую требованиям (5.20)—(5.22). Атомы Ag и Au имеют идентичную конструкцию внешних электронных подуровней ($\dots 4d^{10}5s^1$ и $\dots 5d^{10}6s^1$) и практически равные кристаллографические радиусы. Сами же металлы обладают гранецентрированной кубической решеткой с геометрическими параметрами, различающимися всего на 0,2 %.

5.7. Реальные жидкие и твердые растворы

Газовые смеси, для которых не выполняется хотя бы одно из условий (5.20)—(5.22), называются *реальными*, или *неидеальными*.

В реальных газовых смесях присутствуют силы межмолекулярного взаимодействия. Из-за этого смешение реальных газов сопровождается и энтальпийным эффектом, и неаддитивностью общего объема системы. В итоге убыль гиббсовой энергии смешения $\Delta_{\text{см}} G$ будет определяться не только энтропийным, но и энтальпийным фактором.

Для реальных жидких и твердых растворов условия (5.20)—(5.22) тоже не выполняются. Но в конденсированных фазах межмолекулярные силы всегда присутствуют. Тогда в каком же случае образуются жидкие и твердые растворы, не являющиеся идеальными?

Варианты образования реальных растворов показывает рис. 5.6. В отличие от идеальных растворов, здесь разнородные молекулы из-за различия своей структуры притягиваются друг к другу либо сильнее, чем однородные (рис. 5.6, *а*), либо слабее, чем однородные (рис. 5.6, *б*). В первом случае ближайшее окружение чужеродной молекулы (черный кружок) приобретает, как правило, укороченные межмолекулярные расстояния (отмечены жирными линиями, а ближайшее окружение выделено пунктиром). Во втором случае эти расстояния, напротив, удлиняются (отмечены пунктиром). Соответственно этим случаям $\Delta_{\text{см}} H < 0$ или $\Delta_{\text{см}} H > 0$.

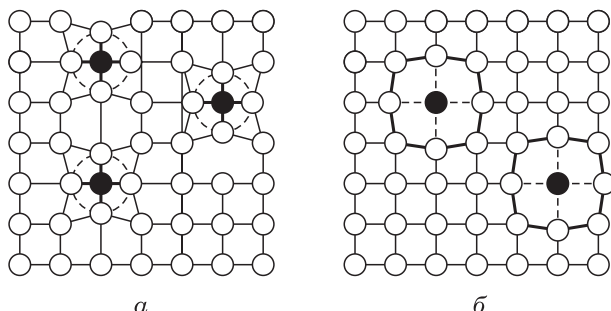


Рис. 5.6. Структура реального двухкомпонентного раствора в конденсированном состоянии (схематически): *а* — разнородные молекулы притягиваются сильнее однородных; *б* — однородные молекулы притягиваются сильнее разнородных.

Различие молекулярной структуры вызывает неаддитивность объемов компонентов. Как правило, знаки $\Delta_{\text{см}} H$ и $\Delta_{\text{см}} V$ совпадают, хотя бывают и исключения.

Химические потенциалы компонентов реального жидкого и твердого растворов общепринято определять так, что логарифмический характер зависимости (5.23) остается в силе, но концентрации c_i и x_i заменяются эффективными величинами. Последние называются *термодинамическими активностями*:

$$a_i = \gamma_i c_i \text{ или } a_i = \gamma_i x_i, \quad (5.24)$$

где γ_i — коэффициент активности i -го компонента раствора. Как правило, предпочтение отдается второй форме (5.24). Поэтому для химических потенциалов компонентов реального раствора обычно используется зависимость вида

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i. \quad (5.25)$$

На коэффициенты активности накладываются определенные условия. Так, если компоненты раствора смешиваются неограниченно, то $\gamma_i \rightarrow 1$, когда $x_i \rightarrow 1$. Иными словами, стандартным состоянием компонента считается состояние *чистого вещества*.

Для экспериментального определения коэффициентов активности используют ряд методов: криоскопический, эбулиоскопический, тензиметрический (по давлению насыщенного пара), электрохимический и др.

5.8. Давление пара над раствором. Закон Рауля

Над любой жидкостью, частично заполняющей закрытый сосуд, всегда образуется газовая (паровая) фаза, которая со временем становится равновесной по отношению к жидкой фазе (рис. 5.7). При фазовом равновесии

$$\text{Жидкость} \leftrightarrow \text{Пар} \quad (5.26)$$

скорость испарения жидкости равна скорости конденсации пара, это равновесие — *динамическое*. Равенство скоростей достигается при строго определенной плотности пара (при строго определенном его давлении).



Рис. 5.7. Гетерогенное равновесие жидкость — пар

Появление пара есть следствие теплового движения молекул, в результате которого часть их покидает жидкость и переходит в паровую фазу. Когда жидкость состоит из двух или нескольких компонентов, равновесие (5.26) будет возможным, если оно реализуется по каждому компоненту системы: скорости перехода молекул каждого компонента из жидкой фазы в пар и обратно должны быть равны.

Если в состав жидкости входит два компонента, мольные доли которых равны x_1 и $x_2 = 1 - x_1$, то каким будет состав *насыщенного* (равновесного с жидкостью) пара? Решение этой задачи необходимо при создании технологических методов перегонки многокомпонентных растворов.

Общее условие равновесия жидкость—пар требует постоянства давления и температуры во всех областях системы и равенства химических потенциалов каждого компонента в той и другой фазе (см. п. 5.5):

$$\mu_{1,ж} = \mu_{1,п} \quad (5.27)$$

и

$$\mu_{2,ж} = \mu_{2,п}; \quad (5.28)$$

подстрочные символы указывают номера компонентов и агрегатное состояние фаз (ж — «жидкость», п — «пар»). Если обе фазы представляют собой идеальные растворы, то в соответствии с (5.23) уравнения (5.27) и (5.28) могут быть переписаны:

$$\mu_{1,ж}^0 + RT \ln x_1 = \mu_{1,п}^0 + RT \ln p_1 \quad (5.29)$$

и

$$\mu_{2,ж}^0 + RT \ln x_2 = \mu_{2,п}^0 + RT \ln p_2. \quad (5.30)$$

Здесь, как и прежде, μ^0 — стандартный химический потенциал с указанием номера компонента и агрегатного состояния фазы.

Преобразование (5.29) приводит к уравнению,

$$p_1 = e^{\frac{\mu_{1,ж}^0 - \mu_{1,п}^0}{RT}} \cdot x_1,$$

устанавливающему зависимость парциального давления пара первого компонента от его мольной доли в жидкости. Величина экспоненты равна давлению

нию пара над чистым компонентом p_1^0 . Действительно, при $x_1 = 1$ справедливо очевидное равенство $p_1 = p_1^0$. Тогда получаем окончательно:

$$p_1 = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x_2). \quad (5.31)$$

Преобразование (5.30) приводит к аналогичному выражению для второго компонента:

$$p_2 = p_2^0 x_2 = p_2^0 (1 - x_1). \quad (5.32)$$

Уравнения (5.31) и (5.32) выражают закон Рауля:

Парциальное давление пара компонента над жидким раствором пропорционально его мольной доле в жидкой фазе.

Следует помнить, что пропорциональность p_i и x_i выполняется только для идеальных жидкой и паровой фаз. Соотношения (5.31) и (5.32) выполняются и для идеальных многокомпонентных растворов: $p_i = p_i^0 x_i$.

Закону Рауля легко дать графическую иллюстрацию (рис. 5.8). В координатах «давление — мольная доля x_2 » графики функций (5.31) и (5.32) изображаются прямыми линиями, которые проходят через начала координат. Общее давление пара $p = p_1 + p_2$ и изображается также прямой линией, проходящей через точки p_1^0 и p_2^0 .

Существует иная форма записи и иная формулировка закона Рауля. Выразим из (5.31) абсолютное понижение давления пара первого компонента как разность p_1^0 и $p_1 = p_1^0 x_1$:

$$\Delta p_1 = p_1^0 - p_1^0 x_1 = p_1^0 x_2.$$

Перейдем теперь к относительному понижению давления пара этого же компонента делением абсолютного понижения давления Δp_1 на p_1^0 :

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2. \quad (5.33)$$

Аналогичное выражение будет получено и для второго компонента:

$$\frac{\Delta p_2}{p_2^0} = x_1. \quad (5.34)$$

Согласно уравнениям (5.33) и (5.34), закон Рауля утверждает:

Относительное понижение парциального давления пара компонента над раствором равно мольной доле второго компонента раствора.

На практике закон Рауля в форме (5.31)—(5.34) выполняется с той или иной степенью точности. Хорошее подчинение закону показывают системы, компоненты которых обладают сходным строением молекул: бензол — толуол, дибромэтан — дибромпропан, гексан — октан и др. Поведение таких систем, как известно, приближается к поведению идеальных растворов.

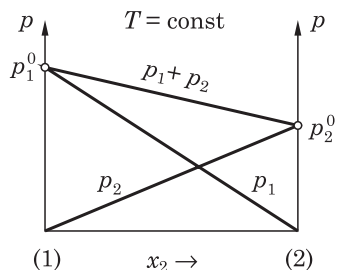


Рис. 5.8. Графическая иллюстрация закона Рауля для идеальных растворов

Для реальных растворов условия (5.27) и (5.28) выполняются так же строго, как и для идеальных. Однако для их выполнения требуется, чтобы уравнения (5.29) и (5.30) содержали не x_i и p_i , а термодинамические активности компонентов a_i .

Реальные растворы могут показывать как *положительные*, так и *отрицательные* отклонения от закона Рауля. В первом случае парциальные давления паров компонентов выше (рис. 5.9, а), а во втором случае ниже (рис. 5.9, б), чем для идеального раствора (p, x_2 -зависимости для идеального раствора показаны пунктиром). К растворам с положительными отклонениями от закона Рауля относятся растворы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CCl}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3-\text{CCl}_4$, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CH}_3\text{COCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ и др. Примерами растворов с отрицательными отклонениями могут служить двухкомпонентные системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CHCl}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_3-\text{CHCl}_3$ и др.

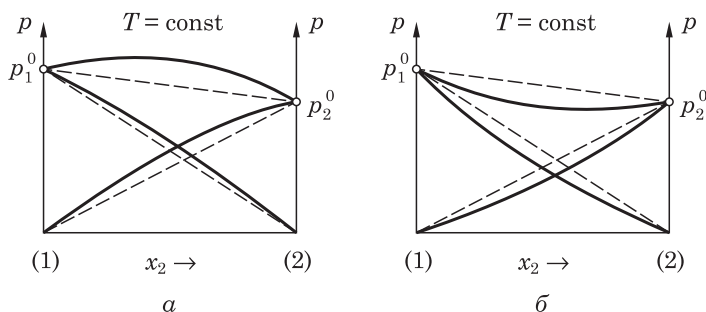


Рис. 5.9. Положительные (а) и отрицательные (б) отклонения от закона Рауля

Оба вида отклонений от идеальности имеют молекулярные причины. Когда однородные молекулы в жидкой фазе притягиваются друг к другу сильнее, чем разнородные, это способствует переходу тех и других молекул в пар. Здесь возникают положительные отклонения от закона Рауля. Смешение таких компонентов сопровождаются поглощением теплоты ($\Delta_{\text{см}} H > 0$). Если же притяжение разнородных молекул превалирует над притяжением однородных, переход молекул в пар будет затруднен, и отклонения от закона Рауля станут отрицательными. Смешение таких компонентов экзотермическое ($\Delta_{\text{см}} H < 0$). Известны двухкомпонентные растворы с непостоянством знака отклонения от закона Рауля: в одном концентрационном интервале отклонения положительные, а в другом отрицательные.

Закон Рауля справедлив и для твердых растворов. Над ними тоже возникает определенное давление пара компонентов. В состоянии фазового равновесия выполняются условия, аналогичные (5.27) и (5.28):

$$\mu_{1,\text{тв}} = \mu_{1,\text{п}} \quad \text{и} \quad \mu_{2,\text{тв}} = \mu_{2,\text{п}}.$$

Для твердых растворов тоже известны положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля, которые дают полезную информацию о взаимодействии атомов или молекул. Нужно только учитывать, что из-за малости скоростей твердофазной диффузии равновесие твердого раствора и пара может наступить через

очень длительное время. Нередко давление паров бывает столь малым, что его невозможно измерить экспериментально.

К распространенному частному случаю относятся растворы с сильно различающимися давлениями паров компонентов. Если, например $p_1^0 \gg p_2^0$, то в парах будет сильно преобладать первый (летучий) компонент, и тогда $p \approx p_1$. Такими растворами являются растворы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (глицерин), $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (карбамид) и др. Роль летучего компонента выполняет вода. Смесь жидкостей с сильным различием p_1^0 и p_2^0 закону Рауля в форме (5.31) и (5.32) обычно не подчиняются, поскольку молекулярное строение таких компонентов, как правило, не идентично. Неподчинение характерно и для растворов твердых веществ в жидкости, где неограниченная смешиваемость вообще невозможна.

В заключение остановимся на одном частном случае, когда пар над раствором является идеальной газовой смесью, а содержание растворенного вещества 2 в растворителе 1 мало. Здесь тоже неидеальность раствора может проявляться либо в положительных, либо в отрицательных отклонениях от закона Рауля. Однако вне зависимости от знака отклонения, по мере уменьшения концентрации раствора, давление пара будет все точнее подчиняться закону Рауля. В пределе, при $x_2 \rightarrow 0$, давление пара растворителя будет точно следовать уравнению (5.31):

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} p_1 = p_1^0(1 - x_2). \quad (5.35)$$

Это общее свойство *предельно разбавленных растворов* иллюстрирует рис. 5.10. Линия 1 показывает положительные, а линия 2 — отрицательные отклонения от закона Рауля. По мере приближения к составу $x_2 = 0$ обе p, x_2 -линии сближаются и в конце совпадают с пунктирной прямой, рассчитанной по закону Рауля для идеального раствора. Участки линий при $x_2 \approx 0$ помещены в кружок.

Важность свойства (5.35) в том, что количественные показатели предельно разбавленных растворов определяет *только концентрация растворенного вещества 2, но не его природа*. Это свойство широко используется в физико-химических экспериментах с разбавленными растворами.

Несмотря на очевидную простоту, закон Рауля является главным законом физической теории растворов. Из него следует ряд других законов, устанавливающих поведение идеальных или разбавленных растворов. На основе закона Рауля измеряют коэффициенты активности компонентов. Он полезен при прогнозировании термодинамической возможности протекания многих химических и физико-химических процессов (см. Приложение V).

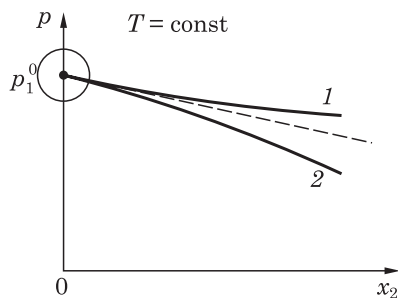


Рис. 5.10. Иллюстрация свойства предельно разбавленных растворов

5.9. Эбулиоскопия

В физико-химической трактовке температура кипения — это температура, при которой давление пара над жидкостью равно внешнему давлению, оказываемому на жидкость. Обычно роль внешнего давления выполняет атмосферное давление. Отсюда получает объяснение известная зависимость температуры кипения жидкости от атмосферного давления.

Эбулиоскопический эффект состоит в повышении температуры кипения раствора нелетучего вещества по отношению к температуре кипения чистого растворителя.

Обоснование эбулиоскопического эффекта дано на рис. 5.11. Восходящая кривая AB показывает температурную зависимость давления насыщенного пара над чистой жидкостью ($x_1 = 1$). При внешнем давлении $p_{\text{вн}}$ температура кипения определяется точкой пересечения горизонтали $p = p_{\text{вн}}$ и кривой AB . Обозначим эту температуру T_1^0 . Если в жидкости-растворителе 1 содержится нелетучее растворенное вещество 2, то в соответствии с законом Рауля, при $x_1 < 1$, давление пара $p_1 = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x_2)$ понизится. Изобразим температурную зависимость давления пара над таким раствором кривой $A'B'$. Теперь точка пересечения кривой $A'B'$ и горизонтали $p = p_{\text{вн}}$ оказалась правее, т. е. температура кипения T_1 стала выше, чем T_1^0 .

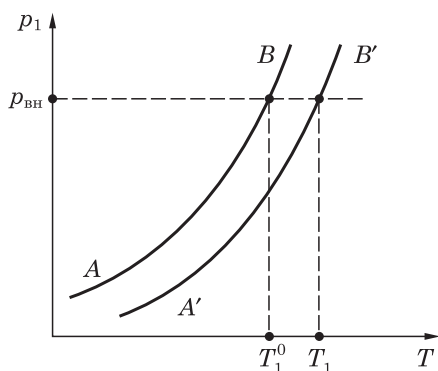


Рис. 5.11. К обоснованию эбулиоскопического эффекта

Разность температур кипения раствора и чистого растворителя определяет эбулиоскопический эффект. В химической термодинамике он получает количественное описание. Мы ограничимся случаем разбавленных растворов ($x_2 \ll 1$), когда формула для $\Delta T_{\text{кип}}$ приобретает предельно простой вид:

Разность температур кипения раствора и чистого растворителя определяет эбулиоскопический эффект. В химической термодинамике он получает количественное описание. Мы ограничимся случаем разбавленных растворов ($x_2 \ll 1$), когда формула для $\Delta T_{\text{кип}}$ приобретает предельно простой вид:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_1 - T_1^0 = \left[\frac{R(T_1^0)^2}{\Delta_{\text{исп}} H_1} M_1 \right] m_2. \quad (5.36)$$

Здесь m_2 — моляльная концентрация растворенного вещества 2. Выражение в квадратных скобках определяет важную физико-химическую величину, зависящую только от свойств растворителя 1:

$$E_1 = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta_{\text{исп}} H_1} M_1. \quad (5.37)$$

Действительно, все три параметра в (5.37) имеют индекс растворителя 1: T_1^0 — температура кипения чистого растворителя (К); M_1 — его молярная масса (кг/моль); $\Delta_{\text{исп}} H_1$ — молярная энтальпия испарения растворителя (Дж/моль); константа R — это газовая постоянная (8,314 Дж/(моль · К)).

Постоянная E_1 называется *эбулиоскопической постоянной растворителя*. Она имеет размерность (кг · К)/моль.

На основании (5.36) и (5.37) запишем:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E_1 m_2. \quad (5.38)$$

В области малых концентраций повышение температуры кипения раствора пропорционально его моляльной концентрации и *не зависит от природы растворенного вещества*. Этим пользуются в химическом эксперименте для определения молярных масс неизвестных веществ. Определение молярных масс и других физико-химических величин на основе эбулиоскопического эффекта называют *эбулиоскопическим анализом*, или просто *эбулиоскопией*.

Значения эбулиоскопических постоянных находят экспериментально или рассчитывают по уравнению (5.37). Приведем несколько E_1 для растворителей, часто используемых в эбулиоскопическом анализе:

Растворитель:	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C_6H_6	Камфара
E_1 , (кг · К)/моль	0,529	1,2	2,62	6,09

Формула (5.38) устанавливает связь $\Delta T_{\text{кип}}$ и m_2 , если растворенное вещество в растворе не диссоциирует и не ассоциирует. При диссоциации число частиц увеличивается, и наблюдаемый эбулиоскопический эффект будет выше ожидаемого. При ассоциации молекул растворенного вещества число частиц уменьшается, что ведет к снижению $\Delta T_{\text{кип}}$ против той величины, которую предсказывает формула (5.38).

5.10. Криоскопия

В физико-химической трактовке температура кристаллизации (замерзания) чистой жидкости — *это температура, при которой давление пара над жидкостью равно давлению пара над твердой фазой*. Как будет сказано ниже, равенство давлений пара над указанными фазами отвечает термодинамическому равновесию этих фаз.

Криоскопический эффект состоит в понижении температуры кристаллизации раствора относительно температуры кристаллизации чистого растворителя.

На рис. 5.12 линия AO показывает температурную зависимость давления пара над чистой твердой фазой, а кривая OB — над чистой жидкостью*. Точка пересечения O определяет температуру кристаллизации чистого растворителя T_1^0 . Если в растворителе 1 содержится растворенное вещество 2, то в соответствии с законом Рауля парциальное давление пара растворителя понизится (кривая $O'B'$). Пересечение $O'B'$ с AO произойдет при более низкой температуре T_1 , чем T_1^0 . Температура T_1 соответствует равновесию чистого твердого растворителя с раствором, т. е. температуре кристаллизации растворителя из раствора. Разность $\Delta T_{\text{кр}} = T_1^0 - T_1$ определяет криоскопический эффект.

* Линия AO проходит круче линии OB . Это вызвано тем, что энтальпия испарения (возгонки) твердого тела больше энтальпии испарения жидкости.

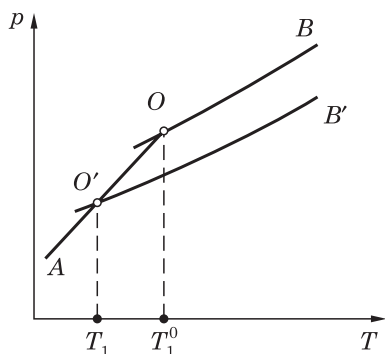


Рис. 5.12. К обоснованию криоскопического эффекта

Методами химической термодинамики доказывается, что для разбавленных растворов ($x_2 \ll 1$)

$$\Delta T_{\text{кр}} = \left[\frac{R(T_1^0)^2}{\Delta_{\text{пл}} H_1} M_1 \right] m_2. \quad (5.40)$$

Формула (5.40) очень похожа на формулу (5.36) для эбулиоскопического эффекта, однако в ней T_1^0 — температура кристаллизации растворителя, а $\Delta_{\text{пл}} H_1$ — молярная энтальпия плавления растворителя. Остальные обозначения те же, что и в (5.36).

Физико-химическая постоянная

$$K_1 = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta_{\text{пл}} H_1} M_1, \quad (5.41)$$

зависящая только от свойств растворителя 1, называется *криоскопической постоянной растворителя*. Ее размерность — (кг · К)/моль.

При малых концентрациях понижение температуры кристаллизации раствора пропорционально его моляльной концентрации и не зависит от природы растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_1 m_2. \quad (5.42)$$

Формула (5.42) используется для определения молярных масс неизвестных веществ, степени диссоциации/ассоциации растворенных веществ и др. Определение молярных масс и других физико-химических величин на основе криоскопического эффекта называют *криоскопическим анализом*, или просто *криоскопией*.

Обязательное условие выполнимости формул (5.40) и (5.42) — равновесие жидкого раствора с кристаллами практически *чистого растворителя*, но не с кристаллами твердого раствора (см. (5.39)). Для твердого раствора кривая AO на рис. 5.12 располагалась бы ниже (закон Рауля), и точка O' изменила бы свое положение. Кристаллизация твердого раствора вместо

Равенство давлений паров над различными фазами — простой и удобный индикатор фазового равновесия. К примеру, если в точке O (или O') давление пара компонента 1 над твердой и жидкой фазами равны, то во всех сосуществующих фазах будут равны и химические потенциалы этого компонента:

$$\mu_{1,\text{тв}} = \mu_{1,\text{ж}} = \mu_{1,\text{п}}. \quad (5.39)$$

Равенство (5.39) следует из однозначной связи химического потенциала и парциального давления пара:

$$\mu_{1,\text{п}} = \mu_{1,\text{п}}^0 + RT \ln p_1;$$

оно же указывает на термодинамическое равновесие трех фаз (см. п. 9.2).

кристаллизации чистого растворителя может серьезно осложнить криоскопический анализ.

В криоскопическом анализе температуру T_1 регистрируют, когда в системе содержится минимальное количество кристаллов чистого растворителя. Только в этом случае концентрация вещества 2 в растворе не изменится. Если же кристаллов много, концентрация раствора возрастет, и криоскопический эффект окажется завышенным.

На практике измерение температур кристаллизации растворителя и раствора проводят не при равновесном давлении паров, а при атмосферном давлении. Поэтому регистрируются температуры, строго говоря, не совпадающие с T_1^0 и T_1 . Однако найденные в опыте $\Delta T_{\text{кр}}$ отличаются от $T_1^0 - T_1$ крайне мало.

Заметим, что в криоскопии, в отличие от эбулиоскопического анализа, растворенное вещество 2 может быть и летучим, и нелетучим.

Значения криоскопических постоянных находят экспериментально или рассчитывают по уравнению (5.41). Ниже приводится несколько K_1 для растворителей, используемых в криоскопии:

Растворитель:	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C_6H_6	Камфара
K_1 , (кг · К)/моль	1,84	3,9	4,9	40

Криоскопические постоянные растворителей выше, чем эбулиоскопические. Поэтому криоскопия — более точный и более распространенный метод анализа.

Пример 5.3. В воде массой $a_1 = 140$ г растворили вещество-неэлектролит массой $a_2 = 1,32$ г. Криоскопический эффект для такого раствора составил $\Delta T_{\text{кр}} = 0,29$ К. Какова молярная масса растворенного вещества и каков будет эбулиоскопический эффект?

Решение. Моляльность раствора найдется как

$$m_2 = \frac{a_2}{a_1 M_2}.$$

Подставляя m_2 в уравнение (5.42) и выражая оттуда M_2 , получим

$$M_2 = \frac{a_2 K_1}{a_1 \Delta T_{\text{кр}}} = \frac{1,32 \text{ г} \cdot 1,84 \text{ (кг} \cdot \text{К)/моль}}{0,14 \text{ кг} \cdot 0,29 \text{ К}} = 60 \text{ г/моль}.$$

Для расчета эбулиоскопического эффекта разделим (5.42) на (5.38):

$$\frac{\Delta T_{\text{кр}}}{\Delta T_{\text{кип}}} = \frac{K_1}{E_1}.$$

Отсюда $\Delta T_{\text{кип}} = 0,083$ К. Из сравнения $\Delta T_{\text{кр}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ ясно, что криоскопический анализ способен дать большую точность измерения M_2 .

5.11. Осмос. Осмотическое давление

В основе явления осмоса, сопровождаемого возникновением осмотического давления, лежат те же физико-химические причины, которые вызывают эбулиоскопический и криоскопический эффекты. Но эти эффекты проявляются при очень простой постановке эксперимента, тогда как наблюдение осмоса возможно только в специальных условиях.

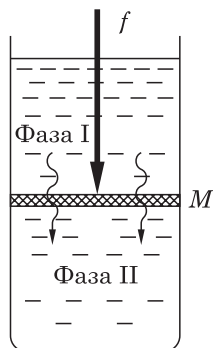


Рис. 5.13. Постановка эксперимента для наблюдения осмотического давления

В цилиндрическом сосуде создадим контакт чистого растворителя 1 (фаза I) с раствором некоторого вещества 2 в том же растворителе (фаза II), но не непосредственный, а через специальную жесткую перегородку M (рис. 5.13). Перегородка способна пропускать через себя молекулы растворителя, но задерживать молекулы растворенного вещества. Такое полупроницаемое устройство называется *мембраной**. В рассматриваемом эксперименте перегородка-мембрана должна свободно, как поршень, перемещаться в сосуде.

Химический потенциал растворителя в фазе I (где $x_1 = 1$) выше его химического потенциала в фазе II (где $x_1 < 1$):

$$\mu_1^I > \mu_1^{II}. \quad (5.43)$$

Неравенство химических потенциалов (5.43) вызывает направленный переход молекул растворителя через мембрану M из фазы I в фазу II (показано волнистыми стрелками).

Самопроизвольный направленный переход растворителя через мембрану в раствор называется осмосом.

Переход растворителя через мембрану прекратится, если в фазе II создать определенное дополнительное давление. Это можно сделать, надавив на мембрану с необходимой силой (стрелка f).

Дополнительное давление π , которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить поступление в него через мембрану растворителя, называется осмотическим давлением.

Если в фазе II создать давление, превосходящее осмотическое ($p^{II} > \pi$), то движение растворителя будет направлено в противоположную сторону — возникнет явление *обратного осмоса*.

В другом варианте опыта мембрану M можно зафиксировать. Тогда направленный переход молекул растворителя вызовет в фазе II постепенный рост давления. Со временем там установится осмотическое давление π , и переход растворителя сам собой прекратится.

В фазе II с ростом давления химический потенциал μ_1^{II} тоже повышается, достигая значения μ_1^I :

* Мембранными свойствами наделены некоторые ткани живых организмов; кроме того, существует много мембранных материалов, синтезированных химическим путем.

$$\mu_1^I(p; x_1 = 1) = \mu_1^{II}(p + \pi; x_1 < 1); \quad (5.44)$$

здесь p — исходное давление в обеих фазах. Равенство (5.44) запрещает направленный переход растворителя, и система из двух фаз приходит в состояние *термодинамического равновесия*. Первоначальное неравенство химических потенциалов (5.43), вызванное неравенством концентраций растворителя в фазах, «компенсируется» установившимся осмотическим давлением π .

На первый взгляд, вывод о термодинамическом равновесии может показаться абсурдным: ведь в системе не исчезает разность концентраций и добавок возникает разность давлений. И все же здесь достигается настоящее термодинамическое равновесие (см. условие (5.44)), но оно относится к особому классу — классу *мембранных равновесий*.

Если фаза I представлена чистым растворителем, а фаза II — разбавленным раствором ($x_2 \ll 1$), то уравнение для осмотического давления будет предельно простым*:

$$\pi = c_2 RT; \quad (5.45)$$

c_2 — молярная концентрация вещества 2 в растворе (моль/м³). Уравнение (5.45) является следствием равенства (5.44) и называется *уравнением Вант-Гоффа*.

Анализ (5.44) и (5.45) позволяет сделать ряд важных выводов.

1) Возникновение осмоса и осмотического давления вызывается разностью химических потенциалов чистого растворителя и растворителя в растворе. Эта разность обуславливает не только осмотические явления, но и различие давления пара над чистым растворителем и парциальным давлением его паров над раствором, эбулиоскопический и криоскопический эффекты.

2) Осмотическое давление возникает *только при наличии мембраны* между растворителем и раствором (или между двумя растворами разной концентрации). Без мембраны такая система приходит в равновесие путем выравнивания концентрации (гомогенизации), а с мембраной — в равновесие с установлением осмотического давления.

3) Согласно уравнению Вант-Гоффа (5.45) осмотическое давление определяется только концентрацией растворенного вещества 2, но не его природой. Этот вывод носит приближенный характер, но он становится точным, если раствор предельно разбавленный ($c_2 \rightarrow 0$).

4) Видна аналогия уравнения (5.45) и уравнения Менделеева—Клапейрона для давления идеального газа $p = cRT$. Самим Вант-Гоффом закон осмотического давления был сформулирован так: *осмотическое давление равно тому давлению, которое создавало бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа, при той же температуре, занимало тот же объем, который занимает раствор*.

Однако аналогия между осмотическим давлением и давлением газа формальная. Осмотическое давление создают не частицы растворенного вещества, а растворитель, проникающий в раствор через мембрану.

*Для концентрированных растворов уравнение намного сложнее.

Растворы, обладающие одинаковым осмотическим давлением, называются *изотоническими*, или *изопиестическими*. Осмотическое давление хорошо известно в биологических процессах. Например, высокое осмотическое давление клеточного сока (до 20 атм) благоприятствует упругости биологических тканей.

Пример 5.4. Давление пара над чистой водой при 46°C равно 10085 Па , а давление пара над разбавленным раствором некоторого нелетучего вещества — 10035 Па . Каково осмотическое давление раствора?

Решение. Над раствором нелетучего вещества давление пара создается только растворителем (водой). По закону Рауля

$$p = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x_2),$$

откуда молярная доля растворенного вещества $x_2 = 4,96 \cdot 10^{-3}$.

Переход от молярной доли x_2 к молярной концентрации c_2 , если $x_2 \ll 1$, осуществляется так:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{c_2 V}{55,5 \cdot 10^3 \cdot V},$$

где $55,5 \cdot 10^3$ — концентрация (моль/м³) чистой воды и воды в разбавленных растворах, V — объем раствора (м³). Отсюда $c_2 = 55,5 \cdot 10^3 x_2$ моль/м³. По уравнению Вант-Гоффа (подставляем все значения величин в системе СИ):

$$\pi = c_2 RT = 55,5 \cdot 10^3 \cdot 4,96 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 319 = 7,3 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

5.12. Коллигативные свойства растворов

При уменьшении концентрации вещества 2 в реальном растворе давление пара растворителя 1 все слабее и слабее зависит от природы растворенных в нем частиц и в пределе, при $x_2 \rightarrow 0$, подчиняется закону Рауля (см. уравнение (5.35)):

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} p_1 = p_1^0 (1 - x_2).$$

Асимптотическое поведение растворителя, выраженное этим уравнением, остается в силе и при положительных, и при отрицательных отклонениях от закона Рауля.

Как следствие, ряд свойств разбавленных растворов — повышение температуры кипения, понижение температуры кристаллизации, осмотическое давление и некоторые другие свойства — оказываются *зависящими только от концентраций растворенных веществ, но не от их природы*:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E_1 m_2; \quad \Delta T_{\text{кр}} = K_1 m_2; \quad \pi = c_2 RT.$$

Такие свойства растворов называются *коллигативными*. Во второй половине XIX века изучение коллигативных свойств привело к созданию физической теории растворов.

Упражнения

5.1. Какова должна быть массовая доля хлороводорода в соляной кислоте, чтобы в ней на 14 моль H_2O приходился 1 моль HCl ?

Ответ: 12,7 %

5.2. Некоторое количество раствора с массовой долей NaCl 10 % (плотность 1,07 г/мл) упарили вдвое (по объему). Рассчитайте молярную концентрацию образовавшегося раствора.

Ответ: 3,66 моль/л.

5.3. К 250 мл раствора с массовой долей HNO_3 85,5% (плотность 1,470 г/мл) прилили 150 мл раствора с массовой долей HNO_3 18,4% (плотность 1,105 г/мл). Какова массовая доля HNO_3 в полученном растворе?

Ответ: 64,6 %.

5.4. В 1 л воды растворили 100 л хлороводорода, взятого при 1 атм и 120 °С. Полученный раствор (при 20 °С) имеет объем 1,059 л. Какова массовая доля HCl и молярная концентрация этого раствора?

Ответ: 10,2%; 2,93 моль/л HCl .

5.5. Молярная концентрация раствора HClO_4 равна 5 моль/л, а плотность 1,289 г/мл. Какова моляльность и молярная доля компонентов раствора?

Ответ: 6,36 моль/кг; 0,103 и 0,897.

5.6. Навеску KMnO_4 массой 2,370 г растворили в воде и довели объем раствора до 500 мл. Какова нормальность полученного раствора, если он предназначен для окислительно-восстановительного титрования в сильноокислых средах?

Ответ: 0,15 N KMnO_4 .

5.7. Найдите массу раствора с массовой долей Na_2CO_3 5 % и массу кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которые потребуются для приготовления 400 г раствора с массовой долей Na_2CO_3 , равной 10 % ?

Ответ: 338 г; 62 г.

5.8. Давления пара чистых CHCl_3 и CCl_4 при 25 °С соответственно равны 26,54 и 15,27 кПа. Полагая, что эти компоненты образуют идеальный раствор, рассчитайте состав раствора (в мольных долях), над которым давление насыщенного пара при 25 °С составляет 20,00 кПа.

Ответ: 0,420; 0,580.

5.9. При 20 °С давление пара метанола равно 11,83 кПа, а этанола — 5,93 кПа. Полагая, что метанол и этанол образуют идеальные растворы, рассчитайте давление насыщенного пара раствора, приготовленного смешением 100 г метанола и 85 г этанола.

Ответ: 9,64 кПа.

5.10. Какова температура кристаллизации водного раствора, состоящего из 15 г этиленгликоля и 400 г воды?

Ответ: –1,11 °С.

5.11. Температура кипения сероуглерода равна 319,2 К, а его эбулиоскопическая постоянная 2,37 (К·кг)/моль. Раствор, содержащий 0,217 г серы и 19,18 г сероуглерода, кипит при 319,3 К. Сколько атомов серы содержится в молекуле S_n ?

Ответ: $n \approx 8$.

5.12. При 20 °С 1 л раствора, содержащего 10,6 г неизвестного вещества-неэлектролита, обладает осмотическим давлением $4,32 \cdot 10^5$ Па. Какова молярная масса растворенного вещества?

Ответ: ≈ 60 г/моль.

5.13*. В воде растворено небольшое количество нелетучего вещества-неэлектролита. Относительное понижение давления водяного пара составило 0,82 %. Рассчитайте повышение температуры кипения, понижение температуры кристаллизации и осмотическое давление раствора при 25 °С.

Ответ. 0,24 К; 0,84 К; 1,13 МПа.

Г л а в а 6

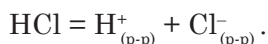
РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Когда в каком-нибудь растворителе образуется раствор неэлектролита, молекулярная структура растворенного вещества при этом, как правило, не разрушается. Межмолекулярные взаимодействия в растворе могут значительно изменить пространственное расположение атомов в молекуле и ее электронное строение. Однако у растворенного вещества-неэлектролита молекула как структурная единица обычно сохраняется.

Иначе ведут себя в растворах электролиты.

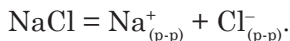
Электролиты — это вещества, которые при растворении распадаются на ионы. Процесс распада электролитов на ионы под действием растворителя называется электролитической диссоциацией*.

Электролиты при растворении изменяют свою физико-химическую природу намного сильнее, чем неэлектролиты. В результате электролитической диссоциации молекулярная структура вещества разрушается. Например, в водном растворе молекулы HCl мгновенно переходят в ионы H^+ и Cl^- , что сопровождается разрывом малополярной ковалентной связи $\text{H}-\text{Cl}$, причем с полным переходом электрона от атома водорода к атому хлора:



Электролиты, имеющие в твердом состоянии немoleкулярную структуру, растворяясь, также образуют ионы. Кристалл NaCl — вещество немoleкулярной структуры с ионной кристаллической решеткой. Степень ионности связи здесь оценивается в 87 %. При растворении кристалла в воде электроны полностью переходят от атомов натрия к атомам хлора:

* Электролитическую диссоциацию часто называют электролитической ионизацией, чтобы не путать с иными видами диссоциации, где образуются не ионы, а нейтральные атомы и молекулы; например, $\text{COCl}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$.



Хорошо известно образование ионов и с большими зарядами.

6.1. Экспериментальные факты, свидетельствующие об электролитической диссоциации

М. Фарадей (30-е годы XIX века) был, по-видимому, первым, кто указал на возможность диссоциации веществ на ионы в растворах. Однако он полагал, что этот процесс не самопроизвольный, а вызывается электрическим полем, которое разлагает молекулы растворенного вещества на положительно и отрицательно заряженные ионы. Благодаря созданной диссоциации раствор электролита приобретает способность проводить электрический ток, поскольку электрическое поле приводит ионы в направленное движение*. При снятии электрического поля ионы вновь объединяются в нейтральные молекулы, и диссоциация прекращается. Такая точка зрения долго господствовала в умах ученых XIX века, даже после того, как С. Аррениус (1887) сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации.

Позднее выяснилось, что возникновение электролитической диссоциации происходит и в отсутствие электрического поля. Приведем несколько экспериментальных фактов, которые характеризуют электролитическую диссоциацию как самопроизвольный физико-химический процесс.

Аномально высокое осмотическое давление. По уравнению Вант-Гоффа (см. п. 5.11) осмотическое давление пропорционально молярной концентрации растворенного вещества 2:

$$\pi = c_2 RT. \quad (6.1)$$

Для разбавленных растворов веществ-неэлектролитов оно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Однако для электролитов величина π значительно больше той, которая следует из уравнения (6.1). Это обстоятельство учитывается введением поправочного *изотонического коэффициента Вант-Гоффа* i :

$$\pi = i c_2 RT. \quad (6.2)$$

Поскольку раствор электролита содержит растворенных частиц больше, чем по подсчету числа формульных единиц, для них $i > 1$. Действительно, для NaCl $i \approx 2$, для CaCl_2 или Na_2SO_4 $i \approx 3$ и т. д. Способ расчета изотонических коэффициентов описан в п. 6.2.

Аномальное понижение давления пара растворителя над раствором. В соответствии с законом Рауля растворенное вещество 2 понижает парциальное давление пара растворителя 1 (см. п. 5.8):

$$\Delta p_1 = p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2. \quad (6.3)$$

Для растворов электролитов наблюдаемое значение Δp_1 значительно больше вычисленного. Введение изотонического коэффициента Вант-Гоффа

* В переводе с греческого термины «электролит» и «ион», предложенные Фарадеем, означают соответственно «разлагаемый электричеством» и «странник».

$$\Delta p_1 = p_1^0 - p_1 = i p_1^0 x_2 \quad (6.4)$$

это противоречие устраняет.

Аномально высокие эбулиоскопический и криоскопический эффекты. Повышение температуры кипения раствора нелетучего вещества $\Delta T_{\text{кип}}$ и понижение температуры кристаллизации раствора $\Delta T_{\text{крист}}$ по сравнению с температурами кипения и кристаллизации чистого растворителя определяется концентрацией растворенных частиц (см. п.п. 5.9 и 5.10):

$$\Delta T_{\text{кип}} = E_1 m_2 \text{ и } \Delta T_{\text{кр}} = K_1 m_2, \quad (6.5)$$

где E_1 и K_1 — соответственно эбулиоскопическая и криоскопическая постоянная растворителя 1, а m_2 — моляльная концентрация растворенного вещества 2.

В случае раствора электролита величины $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{крист}}$ превосходят рассчитанные по уравнениям (6.5). Для устранения этого несоответствия также требуется введение изотонического коэффициента Вант-Гоффа:

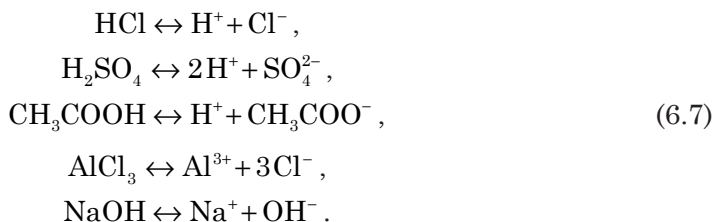
$$\Delta T_{\text{кип}} = i E_1 m_2 \text{ и } \Delta T_{\text{кр}} = i K_1 m_2. \quad (6.6)$$

Из сопоставления пар уравнений (6.1) и (6.2), (6.3) и (6.4), (6.5) и (6.6) трудно понять, что изотонический коэффициент i представляет собой *отношение величины измеряемого свойства раствора электролита к величине этого же свойства, вычисленного для идеального раствора неэлектролита*. В этом заключается физический смысл изотонического коэффициента. А поскольку уравнения (6.1)—(6.6) предсказывают пропорциональную зависимость свойства раствора от концентрации, то величина i будет равна отношению числа всех частиц в растворе к количеству растворенных молекул.

6.2. Основные положения классической теории электролитической диссоциации Аррениуса

Классическая теория электролитической диссоциации была сформулирована С. Аррениусом*. Она содержит следующие положения.

1) Электролиты при растворении в воде самопроизвольно диссоциируют, образуя ионы — заряженные частицы, состоящие из одного или нескольких атомов:



* Сванте Аррениус (1859—1927) — шведский физикохимик. Сформулировал теорию электролитической диссоциации. Разработал теорию гидролиза солей. Дал объяснение температурной зависимости скорости реакции (уравнение Аррениуса). Ввел понятие энергии активации. Исследования во многих областях физики. Нобелевская премия (1903).

Причины электролитической диссоциации Аррениусом не вскрывались. Не ставился вопрос и о гидратации ионов, а также о межионных взаимодействиях.

Идея о самопроизвольности процесса диссоциации вызвала у современников Аррениуса крайне негативную реакцию. В те годы трудно было поверить, что такое устойчивое вещество, как NaCl, может при комнатной температуре распадаться на ионы.

2) Процесс диссоциации молекул на ионы считался Аррениусом обратимым: часть молекул распадается на ионы, а часть остается недиссоциированной (см. примеры процессов (6.7)). Доля молекул α , которая распалась на ионы, называется *степенью диссоциации*:

$$\alpha = \frac{N}{N_0},$$

где N_0 — общее число молекул в растворе, а N — число продиссоциировавших. Другая доля молекул $(1 - \alpha)$ диссоциации не подвергается.

Поскольку электролитическая диссоциация всегда повышает общее число растворенных частиц, этим легко объясняются аномально высокие эффекты, описанные в п. 6.1.

Покажем способ расчета изотонических коэффициентов. Пусть в растворе содержится N_0 молекул растворенного вещества. Если молекула распадается на m ионов, то при степени диссоциации α раствор будет содержать $N_0\alpha m$ ионов и $N_0(1 - \alpha)$ непродиссоциировавших молекул. Общее число частиц (ионов и молекул) равно $N_0\alpha m + N_0(1 - \alpha)$. Поскольку изотонический коэффициент равен отношению общего числа частиц в растворе к числу растворенных молекул N_0 , то

$$i = 1 + \alpha(m - 1).$$

Из этого равенства находят степень диссоциации:

$$\alpha = (i - 1)/(m - 1). \quad (6.8)$$

В частности, для раствора сульфата алюминия, диссоциирующего по схеме



$m = 2 + 3 = 5$, а $i = 1 + 4\alpha$. Определив, к примеру, на основании осмотического давления коэффициент i , по уравнению (6.8) вычисляют α .

Итак, аномальные, на первый взгляд, величины осмотического давления, понижения давления пара растворителя над раствором, эбулиоскопического и криоскопического эффектов получают простое толкование. Для растворов NaCl, CaCl₂ и K₂SO₄ коэффициенты i соответственно равны $(1 + \alpha)$, $(1 + 2\alpha)$ и $(1 + 2\alpha)$. В разбавленных растворах $\alpha \approx 1$, поэтому наблюдаемые величины π , Δp_1 , $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{кр}}$ будут в два или в три раза выше тех, которые ожидаются в отсутствие диссоциации. Эти выводы хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В зависимости от природы электролита и растворителя степень диссоциации может быть и очень большой величиной (вплоть до 1), и очень малой (близкой к нулю). Часто α служит критерием силы электролита, хотя

выбор такого критерия не очень удобный. Ниже будет показано (п. 6.3.1), что α довольно круто зависит от концентрации раствора, а потому не обладает постоянством. Использование степеней диссоциации для классификации электролитов возможно только тогда, когда значения α будут взяты для определенной концентрации растворов. Обычно такой концентрацией условно считают $c_0 = 0,1$ моль/л. В таком случае к *слабым электролитам* относят вещества, у которых $\alpha < 0,03$, а к *сильным электролитам* — у которых $\alpha > 0,3$. Электролиты, степень диссоциации которых лежит в пределах от 0,03 до 0,3, называют *электролитами средней силы*.

3) Ионные равновесия вида (6.7) и (6.9) подчиняются термодинамическому закону действующих масс. Например, для равновесия (6.9) *константа электролитической диссоциации* K_D имеет вид:

$$K_D = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^3}{[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]}.$$

В квадратные скобки помещены равновесные концентрации частиц Al^{3+} , SO_4^{2-} и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Из стехиометрии процесса (6.9) заключаем, что $[\text{Al}^{3+}] = 2\alpha c_0$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 3\alpha c_0$ и $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = c_0(1 - \alpha)$. Перемножая концентрации, находим

$$K_D = \frac{108\alpha^5 c_0^4}{1 - \alpha},$$

где c_0 — молярная концентрация соли в растворе.

Основные принципы теории Аррениуса позволяют трактовать многие (хотя и далеко не все) явления, известные для растворов электролитов: диссоциацию кислот, оснований, воды; растворимость малорастворимых электролитов; реакции нейтрализации, гидролиза и др.

6.3. Классическая теория электролитической диссоциации в приложении к реакциям ионного обмена

6.3.1. Диссоциация кислот и оснований

Первая теория кислот и оснований была предложена И. Брэнстедом на основе теории Аррениуса. По этой теории

Кислота — это соединение, которое при диссоциации образует катионы водорода H^+ и анионы кислотного остатка A^- :



Основанием считается соединение, которое при диссоциации образует анионы гидроксида OH^- и катионы металла M^+ :



Если кислота HA и основание MOH *слабые*, т. е. равновесия (6.10) и (6.11) сильно смещены влево, концентрации ионов, образующихся при диссоциации, будут невелики. В таком случае межионными взаимодействиями можно пренебречь (что и предполагает теория Аррениуса) и для равновесий (6.10) и (6.11) записать закон действующих масс в виде концентрационных констант диссоциации:

$$K_D = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad (6.12)$$

$$K_D = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}, \quad (6.13)$$

равновесные концентрации частиц указаны в квадратных скобках.

Обозначим общую молярную концентрацию кислоты НА и основания МОН как c_0 . Тогда концентрации образующихся при диссоциации ионов будут $[H^+] = [A^-] = \alpha c_0$ и $[M^+] = [OH^-] = \alpha c_0$, а концентрация непродиссоциировавших молекул $[HA] = (1 - \alpha)c_0$ и $[MOH] = (1 - \alpha)c_0$. Подставляя эти значения в (6.12) и в (6.13), получим для обоих случаев:

$$K_D = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}. \quad (6.14)$$

Уравнение (6.14) называется *законом разбавления Оствальда*. Решая его, можно при известных константах диссоциации $K_{НА}$ или $K_{МОН}$ рассчитать концентрацию ионов H^+ или OH^- в растворе.

В простейшем случае, когда $\alpha \ll 1$, знаменатель уравнения (6.14) можно заменить единицей и тогда:

$$[H^+] = \alpha c_0 = \sqrt{K_D c_0}, \quad [OH^-] = \alpha c_0 = \sqrt{K_D c_0}. \quad (6.15)$$

Из (6.15) можно определить степень диссоциации электролита α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c_0}}. \quad (6.16)$$

Уравнения (6.15) указывают, что равновесные концентрации H^+ и OH^- возрастают прямо пропорционально квадратному корню из концентрации кислоты или основания c_0 . Степень же диссоциации (6.16) убывает обратно пропорционально квадратному корню из концентрации. Нужно только не забывать: уравнения (6.12)—(6.16) справедливы при условии, что стехиометрия процесса диссоциации подчиняется (6.10) или (6.11), а уравнения (6.15) и (6.16) — еще и при $\alpha \ll 1$. Последнее условие выполняется при малых K_D и при достаточно высоких c_0 . Поэтому уравнения (6.15) и (6.16) не допускают экстраполяции в область малых концентраций.

Концентрация водородных ионов определяет кислотность раствора, играющую очень важную роль во многих химических, биохимических, технологических, геохимических и других процессах. Для количественной характеристики кислотности раствора введена специальная величина, равная логарифму концентрации ионов H^+ , взятому с обратным знаком. Она называется *водородным показателем*, или *рН раствора*:

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (6.17)$$

Реже используется *гидроксидный показатель*, или *рОН раствора*; он определяется по аналогии с рН:

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

Оба показателя связаны между собой очень простым соотношением. Ниже будет доказано, что

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (при } 25^\circ\text{C)}. \quad (6.18)$$

В химической и физико-химической практике существует и *показатель диссоциации кислот и оснований*:

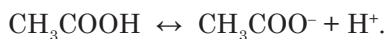
$$\text{p}K_D = -\lg K_D;$$

K_D — константа диссоциации. Например, если $K_D = 1 \cdot 10^{-7}$, то $\text{p}K_D = 7$.

Целесообразность использования логарифмической функции в том, что огромные интервалы изменений $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и K_D она «сжимает» до нескольких единиц. К примеру, если в процессе кислотно-основного титрования концентрация водородных ионов изменяется от 0,1 до $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л (в десять миллионов раз), то pH при этом изменится всего на 7 единиц: от 1 до 8. Есть и другие соображения в пользу введения понятий pH, pOH и $\text{p}K_D$, основанные на логарифмическом характере некоторых уравнений химической и электрохимической термодинамики.

Пример 6.1. *Рассчитайте pH 0,12-молярного водного раствора уксусной кислоты при 25 °C, если ее константа диссоциации при этой температуре составляет $1,754 \cdot 10^{-5}$.*

Решение. Слабая уксусная кислота частично диссоциирует по уравнению



При молярной концентрации $c_0 = 0,12$ моль/л рассчитать степень диссоциации α можно по уравнению (6.14):

$$1,754 \cdot 10^{-5} = \frac{0,12\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Корни квадратного уравнения: $\alpha_1 = 0,0120$ и $\alpha_2 = -0,0122$. Второй корень отбрасываем как не имеющий смысла. Равновесная концентрация водородных ионов равна $[\text{H}^+] = \alpha_1 c_0 = 1,44 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а водородный показатель —

$$\text{pH} = -\lg(1,44 \cdot 10^{-3}) = 2,84.$$

Повторим этот же расчет по приближенной формуле (6.15):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,754 \cdot 10^{-5} \cdot 0,12} = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg(1,45 \cdot 10^{-3}) = 2,84.$$

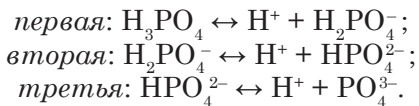
Поскольку $\alpha_1 \ll 1$, результат вычислений по обеим формулам оказался практически одним и тем же.

Обратим внимание на один нюанс. С уменьшением концентрации слабого электролита концентрация образующихся при диссоциации ионов тоже уменьшается, хотя степень диссоциации растет. Это объясняется отставанием роста α от убыли c_0 (см. уравнения (6.14)—(6.16)).

Кислоты, молекулы которых содержат два и более кислотных атома водорода*, диссоциируют ступенчато, последовательно отщепляя ионы H^+ . На-

* Кислотные атомы водорода — это те атомы, которые участвуют в процессе электролитической диссоциации. Например, в молекуле CH_3COOH — четыре атома водорода, но кислотным является только один, который входит в карбоксильную группу COOH .

пример, для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 диссоциация проходит в три ступени:



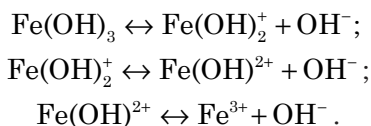
Для каждой ступени существует константа диссоциации, которая записывается по тому же принципу, что и для одноосновных кислот:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,52 \cdot 10^{-3}; \\ K_2 &= \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,31 \cdot 10^{-8}; \\ K_3 &= \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12}. \end{aligned}$$

Бросается в глаза их очень сильное различие: последующая константа на 4—5 порядков меньше предыдущей. В этом состоит характерная закономерность диссоциации многоосновных кислот. Первый ион водорода отрывается от молекулы легче других — соответственно и K_1 максимальная. Но последующие ионы H^+ удерживаются кислотным остатком сильнее, т. к. возрастает его отрицательный заряд.

Ступенчатая диссоциация многоосновных кислот определяет их способность образовывать кислые соли. Например, H_3PO_4 образует дигидрофосфаты (KH_2PO_4) и гидрофосфаты (CaHPO_4); H_2SO_4 — гидросульфаты (NaHSO_4); H_2CO_3 — гидрокарбонаты (NaHCO_3).

Многокислотные основания (основания многозарядных катионов) также подвержены ступенчатой диссоциации, например,



Здесь тоже ступенчатая диссоциация — причина образования многокислотными основаниями основных солей: Fe(OH)SO_4 , Mg(OH)Cl , Zn(OH)Br .

В табл. 6.1 приведены константы диссоциации нескольких кислот и оснований в водных растворах. Для угольной кислоты и водного раствора аммиака приведены не только кажущиеся, но и истинные константы диссоциации. Двойственность K_D обусловлена тем, что в водных растворах большая часть молекул CO_2 и NH_3 не находится в химически связанном состоянии. Меньшая часть молекул образует с водой кислоту H_2CO_3 и основание $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые диссоциируют по уравнениям:

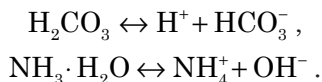


Таблица 6.1

Константы диссоциации слабых кислот и оснований
в водных растворах при 25 °С

Вещество	K_1, K_2, K_3	Вещество	K_1, K_2, K_3
HNO_2	$5,13 \cdot 10^{-4}$	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	CH_3COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$
H_2S	$6 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-14}$	$\text{CH}_2\text{F-COOH}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$ (20°C)
H_2SO_3	$1,58 \cdot 10^{-2}$ $6,3 \cdot 10^{-8}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,12 \cdot 10^{-5}$
H_3PO_4	$7,52 \cdot 10^{-3}$ $6,31 \cdot 10^{-8}$ $1,26 \cdot 10^{-12}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
		$\text{Mg}(\text{OH})_2^*$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
		$\text{Fe}(\text{OH})_2^*$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
H_2CO_3	$1,32 \cdot 10^{-4}$ (истинная) $4,45 \cdot 10^{-7}$ $4,69 \cdot 10^{-11}$ (кажущиеся)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$ (истинная) $1,79 \cdot 10^{-5}$ (кажущаяся)

* Для первой ступени диссоциации

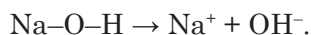
Истинные K_D найдены с учетом только химически связанных молекул CO_2 и NH_3 , а кажущиеся — с учетом общей концентрации растворенных газов.

6.3.2. Типы кислотно-основной диссоциации гидроксидов.

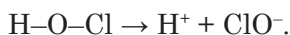
Диссоциация амфотерных электролитов

Рассмотрим электролитическую диссоциацию двух гидроксидов: гидроксида натрия NaOH и хлорноватистой кислоты HOCl . Оба имеют одинаковую структурную формулу R-O-H , однако в водном растворе они показывают принципиально разный характер электролитической диссоциации.

Гидроксид натрия диссоциирует по типу основания, создавая щелочную среду:



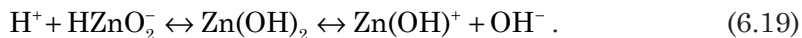
Хлорноватистая кислота диссоциирует по кислотному типу, отщепляя ион водорода:



Существуют гидроксиды, способные одновременно проявлять как основные, так и кислотные свойства. Такие гидроксиды называются *амфотерными*, а само явление — *амфотерностью*.

С классических позиций амфотерность обусловлена тем, что диссоциация гидроксида ROH одновременно совершается по двум типам: по кислотному и

по основному. Например, малорастворимый гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в чистой воде создает ряд связанных друг с другом равновесий*:



Образовавшиеся ионы HZnO_2^- и $\text{Zn}(\text{OH})^+$ диссоциируют по второй ступени:



Равновесия, идущие в схеме (6.19) влево от $\text{Zn}(\text{OH})_2$, сопровождаются генерацией ионов H^+ , а идущие вправо — генерацией ионов OH^- .

Каковы же причины различных типов кислотно-основной диссоциации гидроксидов NaOH и HOCl ? Одна из главных причин — разная прочность связей $\text{Na}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ в гидроксиде натрия и связей $\text{H}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Cl}$ в хлорноватистой кислоте**.

Вследствие сильного различия электроотрицательностей атомов Na и O связь $\text{Na}-\text{O}$ в NaOH сильнополярная. Атом натрия приобретает значительный дробный положительный, а гидроксидная группа — такой же по величине отрицательный заряд: $\text{Na}^{\delta+}$ и $(\text{OH})^{\delta-}$. Но из-за большого размера иона $\text{Na}^{\delta+}$ плотность заряда на нем (т. е. отношение заряда к площади его поверхности) невелика, а значит, невелика и поляризующая активность по отношению к атому кислорода (см. п. 2.5.3). Это благоприятствует перетеканию электронной плотности в межъядерное пространство $\text{O}-\text{H}$ и упрочнению связи. В итоге энергия связи $\text{O}-\text{H}$ оказывается значительно выше энергии связи $\text{Na}-\text{O}$, и диссоциация NaOH идет с разрывом менее прочной связи $\text{Na}-\text{O}$, т. е. по основному типу.

В гидроксидных соединениях ионы щелочных и щелочноземельных металлов обладают невысокой плотностью заряда. Поэтому все их гидроксиды — LiOH , KOH , RbOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др. — щелочи, т. е. растворимые в воде основания.

В молекуле HOCl , из-за различия электроотрицательностей атомов H и O , связь $\text{O}-\text{H}$ наиболее полярна: $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$. Электроотрицательности же O и Cl различаются мало, связь $\text{O}-\text{Cl}$ малополярна, а небольшой размер атома Cl оказывает на атом O поляризующее действие. Это вызывает дополнительное смещение электронной плотности от атома H к атому O . Ослабленная связь $\text{O}-\text{H}$ разрывается легче, и хлорноватистая кислота диссоциирует по кислотному типу.

Гидроксиды многих неметаллов — HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , — а также гидроксиды некоторых металлов в высших степенях окисления — HMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — принадлежат к кислотам и диссоциируют с выделением ионов водорода.

Итак, диссоциации гидроксида $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ по основному типу способствует условие, когда энергия связи $\text{O}-\text{H}$ намного выше энергии связи $\text{R}-\text{O}$:

* Представленная трактовка амфотерности гидроксида цинка является упрощенной, приемлемой лишь в классической теории электролитической диссоциации Аррениуса.

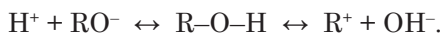
** Изложенные ниже энергетические соображения о типах кислотно-основной диссоциации выходят за рамки классической теории Аррениуса.

$$E_{\text{O-H}} \gg E_{\text{R-O}}. \quad (6.20)$$

Диссоциации по кислотному типу благоприятно неравенство противоположного знака*:

$$E_{\text{O-H}} \ll E_{\text{R-O}}. \quad (6.21)$$

Соотношение энергий связи (6.20) и (6.21) — одно из условий основного или кислотного типа диссоциации гидроксидов. Однако энергия связи — это не единственный фактор, который необходимо принимать в расчет. Второе, не менее важное условие — величина энтальпии гидратации ионов, образующихся при диссоциации электролита по любому типу (см. п. 6.6 и п. 6.7). Поясним сказанное на примере диссоциации гидроксида RON :



Для диссоциации по основному типу благоприятно значительное превосходство суммарной энтальпии гидратации ионов R^+ и OH^- над суммарной энтальпией гидратации ионов H^+ и RO^- (сравниваются энтальпии, взятые по модулю):

$$|\Delta_{\text{гид}} H_{\text{R}^+}| + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{OH}^-}| \gg |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{H}^+}| + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{RO}^-}|. \quad (6.22)$$

Противоположный знак неравенства способствует кислотной диссоциации:

$$|\Delta_{\text{гид}} H_{\text{R}^+}| + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{OH}^-}| \ll |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{H}^+}| + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{RO}^-}|. \quad (6.23)$$

Правильная интерпретация явления должна одновременно учитывать и соотношения энергий связи, и соотношения энтальпий гидратации ионов. Складывая неравенства (6.20) и (6.22), получим условие диссоциации электролита по основному типу:

$$E_{\text{O-H}} + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{R}^+}| + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{OH}^-}| \gg E_{\text{R-O}} + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{H}^+}| + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{RO}^-}|.$$

Применительно к электролиту NaOH в водной среде можно сказать, что такое неравенство разрешает образование ионов Na^+ и OH^- , но запрещает образование H^+ и NaO^- . Поэтому ион NaO^- в водном растворе неизвестен.

После сложения неравенств (6.21) и (6.23) получим условие диссоциации по кислотному типу:

$$E_{\text{O-H}} + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{R}^+}| + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{OH}^-}| \ll E_{\text{R-O}} + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{H}^+}| + |\Delta_{\text{гид}} H_{\text{RO}^-}|.$$

Электролит HOCl известен как кислота. Образование ионов OH^- и Cl^+ из молекулы HOCl , вследствие сильного энергетического проигрыша, невозможно.

Два последних сильных неравенства гарантируют, что при невысокой температуре будет реализован либо тот, либо другой тип диссоциации. Если на месте неравенства окажется знак приближенного равенства, то тип диссоциации должен быть определен с учетом всех шести энтропийных факторов вида $T\Delta S_i$, т. е. с использованием энергий Гиббса ΔG_i .

Важнейшее свойство амфотерных гидроксидов — способность растворяться и в кислотах, и в щелочах. При добавлении в равновесную систему (6.19) кислоты происходит увеличение концентрации ионов H^+ и уменьшение концентрации ионов OH^- . Это способствует сдвигу равновесий вправо, в результате чего образуется Zn(OH)_2 . Следующие порции прибавляемой кислоты

* Напомним, что энергия связи — положительная величина.

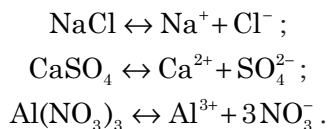
ведут к превращению $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в $\text{Zn}(\text{OH})^+$ и Zn^{2+} . Когда к гидроксиду цинка прибавляют раствор щелочи, равновесие (6.19) смещается влево. При этом также сначала образуется $\text{Zn}(\text{OH})_2$, а далее — ионы HZnO_2^- и ZnO_2^{2-} . Заметим, что переход ионов Zn^{2+} и $\text{Zn}(\text{OH})^+$ в ионы HZnO_2^- и ZnO_2^{2-} всегда совершается через образование электрически нейтральной формы $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Сказанное раскрывает суть амфотерности. Амфотерный гидроксид проявляет основные или кислотные свойства в зависимости от природы той среды, в которой происходит кислотно-основное взаимодействие типа (6.19). Если среда кислотная, проявляются основные свойства; при взаимодействии со щелочью амфотерное вещество ведет себя как кислота.

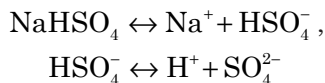
Помимо гидроксида цинка амфотерными свойствами обладают и другие гидроксиды: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Амфотерность известна и среди органических веществ. Типичные амфотерные соединения — α -аминокислоты, например, аминуксусная кислота $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$. Двойственность свойств аминокислот обязана наличию в молекуле функциональных групп —COOH и —NH_2 , проявляющих соответственно кислотные и основные свойства. Однако трактовка амфотерности таких веществ в рамках теории электролитической диссоциации Аррениуса невозможна.

6.3.3. Диссоциация солей

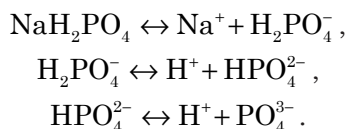
Согласно теории Брэнстеда *средними солями называются вещества, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков**:



В составе кислых солей содержатся еще и кислотные атомы водорода. Кислые соли диссоциируют ступенчато, причем *вначале образуются катионы металла, а затем катионы водорода*; например:

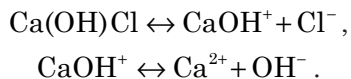


или

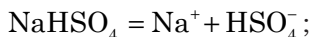


В составе основных солей содержатся гидроксидные группы. При ступенчатой диссоциации основных солей *вначале образуются анионы кислотных остатков, а затем анионы гидроксида*:

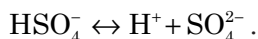
* В рамки этого определения не укладываются многие средние соли; например, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ и др. (см. п. 6.5.2 и п. 6.5.4).



Подавляющее большинство солей ведет себя в водных растворах как *сильные электролиты*, но есть и исключения. Например, ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и тиоцианат железа (III) $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ диссоциируют в незначительной степени. В настоящее время при записи процессов диссоциации сильных электролитов принято использовать *знак равенства*, а не встречающиеся стрелки, указывая на полное смещение ионного равновесия вправо:



однако при неполной диссоциации:



Степень диссоциации слабых электролитов, найденная разными экспериментальными методами, дает вполне удовлетворительное совпадение. Однако результаты измерений степени диссоциации сильных электролитов различными способами приводит к разным значениям. Такое несоответствие оказывается особенно очевидным при измерениях в очень концентрированных растворах, где, помимо несоответствий в значениях α , закономерно получение величин $\alpha > 1$. Все это означает, что в растворах сильных электролитов, где концентрация катионов и анионов обычно во много раз выше, чем в слабых, степень диссоциации оказывается не иначе как кажущейся, эффективной величиной. Сказанное в равной мере справедливо не только для растворов большинства солей, но и для растворов сильных кислот (HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4) и сильных оснований (NaOH , KOH , Ba(OH)_2).

В двадцатые годы прошлого столетия теория электролитической диссоциации Аррениуса получила дальнейшее развитие применительно к сильным электролитам. В основе теории сильных электролитов (П. Дебай, Э. Хюккель) лежит представление об электростатическом притяжении и отталкивании ионов. Считается, что сильные электролиты в разбавленных растворах диссоциируют полностью ($\alpha = 1$), но образующиеся ионы оказываются не свободными, а взаимодействующими электростатически. В разбавленных растворах преобладает притяжение ионов. Следовательно, результат измерения $\alpha = 0,90$ в разбавленном растворе HCl должен пониматься так, что все молекулы диссоциированы на ионы H^+ и Cl^- , но сами ионы «свободны» на 90 %. В концентрированных растворах, напротив, превалирует взаимное отталкивание ионов, и экспериментальные данные показывают возрастание кажущихся значений α выше единицы.

Применение закона действующих масс в форме (6.12)—(6.16) для сильных электролитов невозможно. Однако эти уравнения сохраняют силу, если вместо концентраций частиц использовать их термодинамические активности (см. п. 5.7).

Более подробно о диссоциации сильных электролитов и межионных взаимодействиях — см. п. 6.8.

6.3.4. Диссоциация воды

Вода — очень слабый электролит. Обсуждая диссоциацию воды в рамках теории Аррениуса, запишем процесс в наиболее простой форме, не учитывая взаимодействия образующихся ионов с молекулами H_2O :



Константа диссоциации имеет обычный вид:

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} = 1,81 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}; \quad (6.25)$$

c_0 — молярная концентрация чистой воды, α — степень ее диссоциации.

Ясно, что K_D очень мала; ничтожно малой будет и диссоциация воды: $\alpha \ll 1$. Следовательно, концентрацию недиссоциированных молекул H_2O , равную $c_0(1 - \alpha)$, с большой точностью можно считать равной общей концентрации молекул c_0 . Для чистой воды:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55,5 \text{ моль/л}.$$

Эту величину удобно включить в K_D , получив при 25°C :

$$K_W = K_D[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2. \quad (6.26)$$

Константа K_W , зависящая от температуры, называется *ионным произведением воды*.

Согласно закону действующих масс константа K_W сохраняет свое значение не только в чистой воде, но и в любых, не очень концентрированных, водных растворах*. Она указывает, что концентрации ионов H^+ и OH^- ни при каких условиях не обращаются в нуль. Например, в очень кислых средах концентрация H^+ велика, а концентрация OH^- , подчиняющаяся условию (6.26), крайне мала, но все же отлична от нуля. Аналогичный вывод можно сделать и для щелочного раствора, где велика концентрация OH^- , но очень мала концентрация H^+ .

Эндотермичность реакции диссоциации воды (6.24) указывает, что с ростом температуры ионное произведение воды будет расти (принцип Ле Шателье). В интервале температур $0\text{—}100^\circ\text{C}$ значение K_W изменяется примерно в 500 раз (табл. 6.2).

Т а б л и ц а 6.2

Ионное произведение воды при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60	75	100
$K_W \cdot 10^{14}$	0,114	0,292	0,681	1,008	1,47	2,92	5,47	9,61	20,4	55,0

Введение понятия ионного произведения воды позволяет определить понятия нейтрального, кислого и щелочного растворов. В абсолютно чистой

* В концентрированных растворах нужно принимать во внимание меньшую концентрацию H_2O и учитывать не концентрации H^+ и OH^- , а термодинамические активности ионов: $K_W = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$.

воде при 25 °С $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Растворы с равной концентрацией ионов H^+ и OH^- называются *нейтральными*. Для нейтральных растворов $pH = pOH = 7$. Ясно, что раствор с $pH < 7$ будет кислым, а с $pH > 7$ — щелочным; соответственно для кислого раствора $pOH > 7$, а для щелочного $pOH < 7$. Из условия (6.26) непосредственно следует, что

$$pH + pOH = 14 \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}). \quad (6.27)$$

Нужно помнить, что с изменением температуры числовые границы pH кислых и щелочных растворов будут другими, но в нейтральном растворе всегда $[H^+] = [OH^-]$.

По (6.26) легко вычислить, что в абсолютно чистой воде $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$ (25 °С): на один миллиард молекул H_2O приходится немногим менее двух продиссоциированных молекул. Если же раствор содержит избыточное количество ионов H^+ или OH^- , т. е. он кислый или щелочной, степень диссоциации H_2O будет еще меньше.

Пример 6.2. Рассчитать степень диссоциации воды в растворе, pH которого равен 2,80. Температура раствора 25 °С.

Решение. В кислом растворе ($pH < 7$) концентрация ионов H^+ задана диссоциацией растворенной кислоты. Концентрация же ионов OH^- задается диссоциацией воды. Поскольку

$$pOH = 14 - pH = 11,2,$$

то

$$[OH^-] = 10^{-11,2} = 6,31 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Из определения понятия степени диссоциации находим:

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{[H_2O]} = \frac{6,31 \cdot 10^{-12}}{55,5} = 1,14 \cdot 10^{-13}.$$

Сравнивая эту величину со степенью диссоциации чистой воды ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$), можно сделать вывод, что подкисление до $pH = 2,80$ подавляет диссоциацию воды в 16 тысяч раз.

6.3.5. Реакции нейтрализации

По теории Аррениуса—Брёнстеда сущность реакции нейтрализации состоит во взаимодействии иона водорода и иона гидроксида:



В водном растворе это взаимодействие протекает очень быстро: при 25 °С константа скорости составляет $1,4 \cdot 10^{11}$ л/(моль с). Поэтому между готовыми ионами H^+ и OH^- реакция заканчивается практически мгновенно, вследствие чего наступает равновесие (6.24).

В момент смешения растворов кислоты и щелочи произведение концентраций ионов H^+ и OH^- в растворе гораздо больше ионного произведения воды:

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} \gg K_w;$$

здесь c_{H^+} и c_{OH^-} — неравновесные концентрации ионов. Это неравенство определяет термодинамическую возможность реакции (6.28), которая заканчивается восстановлением в растворе ионного произведения воды, характерного для данной температуры.

Если бы ионное произведение воды было равно нулю, то взаимодействие (6.28) протекало бы до абсолютно полного исчерпания одного или обоих реагентов. Однако на самом деле $K_w > 0$, эта величина ограничивает завершенность реакции нейтрализации.

Пример 6.3. Смешали равные объемы 0,02-молярных водных растворов HCl и NaOH. В результате реакции нейтрализации образовался нейтральный раствор соли NaCl, которая, как и реагенты, является сильным электролитом. Считая воду продуктом взаимодействия кислоты и щелочи, определите выход продукта при 25 и 100 °C.

Решение. В момент смешения растворов равных объемов концентрации HCl и NaOH будут равны по 0,01 моль/л. Если принять $K_w = 0$, то в реакции (6.28) воды образовалось бы ровно 0,01 моль на каждый литр смеси, причем все ионы H^+ и OH^- прореагировали бы полностью.

В действительности же при 25 °C $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$, а потому в нейтральном растворе $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Это концентрации непрореагировавших ионов. Поэтому воды выделится не 0,01 моль/л, а $(0,01 - 1 \cdot 10^{-7})$ моль/л. Выход продукта реакции очень высок, но все же он меньше 100 %:

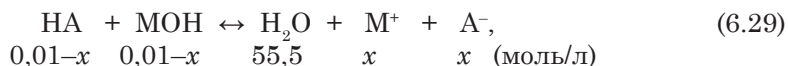
$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,01 - 1 \cdot 10^{-7}}{0,01} \cdot 100 \% = 99,9990 \ \%.$$

Аналогичным образом вычислим, что при 100 °C ($K_w = 55 \cdot 10^{-14}$) выход продукта еще меньше: $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 99,9926 \ \%$.

Итак, при нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью (они в растворе подвержены полной диссоциации) выход продукта реакции (6.28) ограничен ионным произведением воды. Но даже при 100 °C этот выход очень близок к 100 %.

Пример 6.4. Смешали равные объемы 0,02-молярных водных растворов слабой кислоты HA и слабой щелочи MOH. Константы диссоциации HA и MOH при 25 °C равны $1 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-7}$ соответственно, образующаяся соль MA является сильным электролитом. Считая воду продуктом взаимодействия кислоты и щелочи, определите выход продукта при 25 °C.

Решение. Запишем реакцию нейтрализации, учитывая, что в ней фигурируют три слабых электролита (HA, MOH, H_2O) и один сильный (MA), и укажем равновесные концентрации реагентов и продуктов:



x — убыль концентраций HA и MOH, вызванная реакцией. Можно быть уверенным, что выход продукта реакции будет заметно ниже, чем в предыдущем случае. Слабые электролиты HA и MOH удерживают ионы H^+ и OH^- в связанном состоянии, препятствуя продвижению реакции.

Перейдем теперь к количественному описанию равновесия (6.29). Оно возможно при одновременном выполнении трех термодинамических условий*: 1) в системе достигнуто ионное произведение воды $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$; 2) установившиеся концентрации H^+ , A^- и HA соответствуют константе диссоциации кислоты $K_{HA} = 1 \cdot 10^{-5}$; 3) установившиеся концентрации M^+ , OH^- и MOH соответствуют константе диссоциации щелочи $K_{MOH} = 5 \cdot 10^{-7}$. Запишем систему из трех уравнений:

$$\begin{cases} [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}; \\ \frac{[H^+] \cdot x}{001 - x} = 1 \cdot 10^{-5}; \\ \frac{[OH^-] \cdot x}{001 - x} = 5 \cdot 10^{-7}. \end{cases}$$

Решение системы дает $x = 9,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Это число определяет выход соли MA и выход H_2O , образовавшейся в реакции (6.29):

$$\eta_{MA} = \frac{9,57 \cdot 10^{-3}}{0,01} \cdot 100 \% = 95,7 \ \%.$$

Реакция нейтрализации слабой кислоты слабой щелочью обратима и не может протекать до полного взаимодействия реагентов.

Подставляя x во второе уравнение системы, получим $[H^+] = 4,49 \cdot 10^{-7}$ моль/л, откуда $pH = -\lg(4,49 \cdot 10^{-7}) = 6,35$. Кислота HA связывает ионы H^+ слабее, чем щелочь MOH связывает ионы OH^- ($K_{HA} > K_{MOH}$) — в результате нейтрализации образуется слабокислый раствор.

При взаимодействии очень слабых HA и MOH продвижение реакции (6.29) будет совсем незначительным. К примеру, если $K_{HA} = 1 \cdot 10^{-8}$ и $K_{MOH} = 1,5 \cdot 10^{-8}$, то $x = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $\eta_{H_2O} = 11 \%$. Нейтрализация очень слабой кислоты очень слабой щелочью практически невозможна.

6.3.6. Гидролиз солей

Мы убедились, что полная нейтрализация слабой кислоты слабым основанием невозможна, поскольку химическое равновесие устанавливается при далеко не нулевых концентрациях реагентов (п. 6.3.5, Пример 6.4).

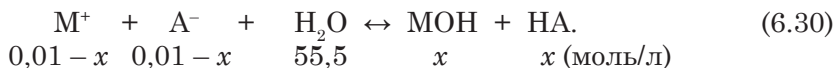
Займемся решением обратной задачи: какие взаимодействия будут происходить, если приготовить водный раствор соли MA , образованной слабой кислотой HA и слабым основанием MOH ?

Исходя из общих принципов учения о химическом равновесии (см. п. 4.13), можно утверждать, что смесь кислоты HA с эквивалентным количеством щелочи MOH и раствор чистой соли MA при установлении равновесия образуют один и тот же состав. Разница лишь в том, что равновесие достигается разными путями: в первом случае — благодаря реакции нейтрализации, а во

* Здесь и ниже, при рассмотрении гидролиза соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, используется упрощенный метод, который дает приближенные результаты.

втором — в результате обратного процесса — обменного взаимодействия соли с водой.

Определим при 25 °С состав равновесной системы, содержащей 0,01 моль/л соли МА (сильный электролит). Ради определенности будем полагать, что константы диссоциации образующейся кислоты НА и образующегося основания МОН те же, что и в Примере 6.4: $K_{\text{НА}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и $K_{\text{МОН}} = 5 \cdot 10^{-7}$. Запишем реакцию (6.29) в обратном направлении и выразим равновесные концентрации веществ с помощью неизвестного x :



По тому же упрощенному подходу найдем $x = 4,28 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Это концентрация кислоты и равная ей концентрация щелочи, которые возникли при обменном взаимодействии соли МА с водой. Равновесная концентрация непрореагировавшей соли,

$$[\text{МА}] = [\text{M}^+] = [\text{A}^-] = 0,01 - x = 9,57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

в точности совпадает с той, что найдена в Примере 6.4 для реакции нейтрализации (6.29).

В широком понимании термина,

Гидролиз — это реакция обменного взаимодействия вещества с водой*. Гидролиз соли — это реакция обменного взаимодействия соли с водой, в результате которой образуются кислота и основание. Другими словами, гидролиз соли — это процесс, обратный процессу нейтрализации.

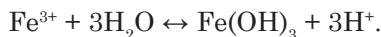
Гидролиз — весьма распространенный класс химических взаимодействий. Гидролизу подвергаются соли, сложные эфиры, в том числе и жиры, углеводы, ангидриды карбоновых кислот и т. д. В неорганической химии обычно изучают только гидролиз солей.

С молекулярной точки зрения гидролиз представляет собой результат достаточно сильного поляризационного взаимодействия катиона или (и) аниона соли со своей гидратной оболочкой. Чем сильнее это взаимодействие, тем в большей степени гидролизуются ионы.

В гидратной оболочке катионы связаны с молекулами воды ион-дипольным и донорно-акцепторным взаимодействием. Донором выступают атомы кислорода, имеющие две неподеленные электронные пары, а акцептором — катионы со свободными квантовыми ячейками. При прочих равных условиях поляризующее действие катиона на молекулу H_2O тем выше, чем больше его заряд и чем меньше радиус. Поэтому катионы с небольшим зарядом и значительным радиусом (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}) дополнительной диссоциации молекул воды не вызывают и, таким образом, равновесия электролитической диссоциации $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ не смещают. Иное дело — катионы элементов побочных подгрупп, в особенности с высоким зарядом (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+}). Их атомные ядра не столь эффективно экранированы d -электронами, что способствует возникновению более сильных донорно-

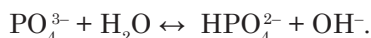
* Гидролиз (в переводе с греческого) — дословно, «разложение водой».

акцепторных и ион-дипольных взаимодействий. Такие катионы подвергаются заметному или даже очень сильному гидролизу, выделяя катионы водорода и смещая тем самым равновесие диссоциации воды; например,



При уменьшении заряда катиона его склонность к гидролизу падает. В частности, катионы Fe^{2+} гидролизуются заметно слабее катионов Fe^{3+} . Особенно ярко эта закономерность видна в ряду $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$.

Анионы обычно соединены с молекулами воды ион-дипольными силами и водородными связями. Если заряд аниона высок, а радиус мал, то его поляризующее действие на молекулу H_2O может быть достаточно сильным. В результате неизбежны отрыв и присоединение протона к аниону с одновременным выделением в раствор гидроксидной группы; например,



При невысоком поляризующем действии аниона на молекулу воды (Cl^- , Br^- , NO_3^-) гидролиз не происходит, и диссоциативное равновесие воды не смещается.

Как правило, соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, — это вещества, в наибольшей степени подверженные гидролизу. Действительно, в реакции (6.30) одновременно гидролизуются и катионы M^+ , и анионы A^- . Физико-химическая причина гидролиза состоит в том, что катионы M^+ и анионы A^- , обладая определенным химическим сродством к молекулам воды, вступают в обменные взаимодействия



и



Если бы вода не являлась электролитом ($K_w = 0$), процессы (6.31) и (6.32) стали бы термодинамически запрещенными, а вместе с ними был бы невозможен и собственно гидролиз. Одновременно при условии $K_w = 0$ все реакции нейтрализации оказались бы необратимыми и протекали до конца, вне зависимости от силы кислоты и основания.

Для реакции (6.30) константа химического равновесия имеет вид (концентрацию H_2O , как обычно, включаем в константу):

$$K_h = \frac{[\text{MOH}][\text{HA}]}{[\text{M}^+][\text{A}^-]}; \quad (6.33)$$

она называется *константой гидролиза соли* МА. Как и всякая константа химического равновесия, она дает информацию о том, насколько смещено равновесие в сторону продуктов взаимодействия.

Умножим числитель и знаменатель (6.33) на ионное произведение воды и выделим в полученном выражении три константы: $1/K_{\text{MOH}}$, $1/K_{\text{HA}}$ и K_w . В итоге получим

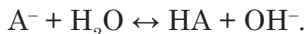
$$K_h = \frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^+][\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+][\text{A}^-]} \cdot [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

или

$$K_h = \frac{K_w}{K'_D K_D}. \quad (6.34)$$

Уравнение (6.34) показывает, что гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания тем сильнее, чем меньше константы диссоциации основания K'_D и кислоты K_D . Если бы вода была неэлектролитом, то гидролиз соли был бы невозможен: $K_h = 0$ при $K_w = 0$.

Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания заключается в гидролизе кислотного аниона A^- :



Константа гидролиза имеет вид:

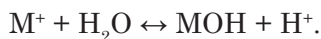
$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}.$$

Умножив числитель и знаменатель на $[H^+]$, приходим к уравнению:

$$K_h = \frac{K_w}{K_D}. \quad (6.35)$$

Чем слабее кислота HA , тем сильнее гидролиз ее соли MA . Уравнение процесса гидролиза A^- показывает, что раствор приобретает щелочную реакцию (при гидролизе выделяются ионы OH^-).

Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания заключается в гидролизе катиона M^+ :



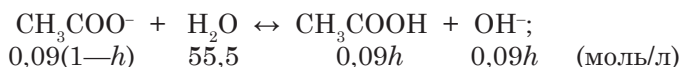
Раствор приобретает кислую реакцию, причем

$$K_h = \frac{K_w}{K'_D}. \quad (6.36)$$

Соли сильных кислот и сильных оснований не гидролизуются. Формально это утверждение следует из уравнений (6.35) и (6.36), если полагать $K_D \rightarrow \infty$ и $K'_D \rightarrow \infty$. Растворы таких солей нейтральны, в них концентрации ионов H^+ и OH^- остаются равными $\sqrt{K_w}$.

Пример 6.5. Рассчитать константу гидролиза и степень гидролиза соли в 0,09 М CH_3COONa (сильный электролит) при 0 °С и при 50 °С. Константы диссоциации CH_3COOH при указанных температурах соответственно равны $1,657 \cdot 10^{-5}$ и $1,633 \cdot 10^{-5}$. Что можно сказать о влиянии температуры на гидролиз CH_3COONa ?

Решение. Степень гидролиза вещества — это доля его молекул, подвергшихся гидролизу. Применительно к ацетату натрия:



h обозначает степень гидролиза. По (6.35) рассчитаем константу гидролиза при 0 °С:

$$K_h = \frac{0,114 \cdot 10^{-14}}{1,657 \cdot 10^{-5}} = 6,88 \cdot 10^{-11}.$$

Она невелика, поэтому и степень гидролиза соли тоже будет малой. Уравнение на h :

$$K_h = \frac{0,09h^2}{1-h} = 6,88 \cdot 10^{-11},$$

отсюда $h = 2,76 \cdot 10^{-5}$.

Константа диссоциации CH_3COOH при 50°C уменьшилась всего на 1,5 %. Однако ионное произведение воды с увеличением температуры возрастает очень круто (это связано с сильной эндотермичностью диссоциации). Поэтому константа гидролиза и степень гидролиза CH_3COONa тоже быстро растут с температурой. Выполним расчеты для 50°C и сравним их для 0°C :

$t = 0^\circ\text{C}$	$t = 50^\circ\text{C}$
$K_W = 0,114 \cdot 10^{-14}$	$K_W = 5,47 \cdot 10^{-14}$
$K_D = 1,657 \cdot 10^{-5}$	$K_D = 1,633 \cdot 10^{-5}$
$K_h = 6,88 \cdot 10^{-11}$	$K_h = 3,35 \cdot 10^{-9}$
$h = 2,76 \cdot 10^{-5}$	$h = 1,93 \cdot 10^{-4}$

При повышении температуры от 0 до 50°C константа гидролиза CH_3COONa возросла почти в 50 раз, а степень гидролиза (0,09 М) — в 7 раз! В этом состоит *общая закономерность*, касающаяся влияния температуры на гидролиз солей.

На рис. 6.1 изображены температурные зависимости констант диссоциации для четырех слабых органических кислот и для ионного произведения воды. Слабо выраженные зависимости K_D и, напротив, крутая зависимость K_W являются причиной столь же крутой температурной зависимости констант гидролиза и степеней гидролиза для натриевых, калиевых, бариевых и других солей.

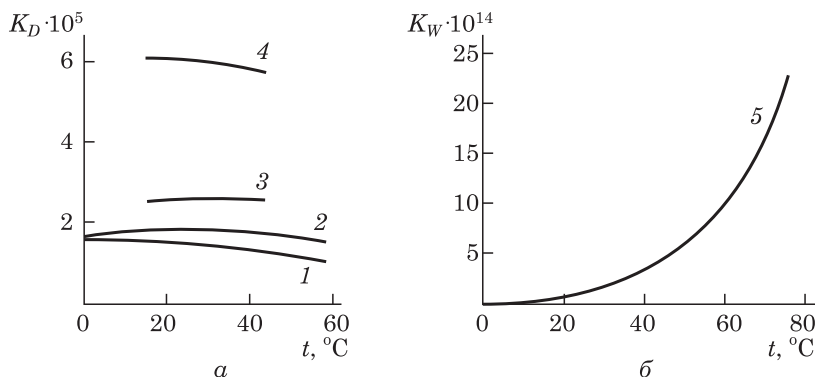
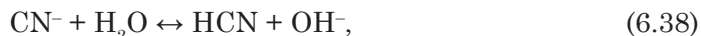
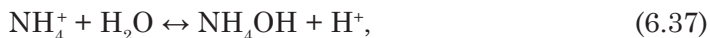


Рис. 6.1. Температурная зависимость констант диссоциации в водных растворах для масляной $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$ (1), уксусной CH_3COOH (2), n -оксибензойной $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (3), бензойной $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (4) кислот и для ионного произведения воды (5)

Этот вывод справедлив и для солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, а также для солей, полученных взаимодействием слабых кислот и слабых оснований.

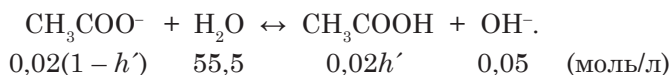
Записав несколько уравнений реакций гидролиза в ионной форме*, например,



станет ясно, что на положение гидролитического равновесия можно оказывать влияние не только изменением температуры, но и химическим связыванием одного из продуктов гидролиза либо его дополнительным введением в систему (принцип Ле Шателье). Так, если подкислить сильной кислотой раствор, где установилось равновесие (6.37), то гидролиз будет подавлен, а если ввести сильную щелочь (нейтрализовать ионы H^+), то гидролиз будет усилен. Для гидролитического равновесия (6.38) ситуация прямо противоположная.

Пример 6.6. Как изменится степень гидролиза соли в растворе 0,02 М CH_3COONa , если к одному литру раствора прибавить 0,05 моль NaOH ? Константа диссоциации CH_3COOH при 25 °С равна $1,754 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Константа гидролиза CH_3COONa равна $K_h = 5,70 \cdot 10^{-10}$, а степень гидролиза $h = 1,69 \cdot 10^{-4}$. Концентрация ионов OH^- в растворе практически определяется концентрацией самой добавки гидроксида натрия:



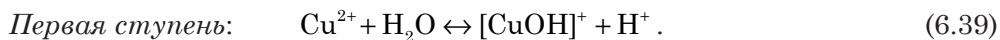
В этом случае

$$K_h = \frac{0,02h' \cdot 0,05}{0,02(1-h')} = 5,70 \cdot 10^{-10},$$

отсюда $h' = 1,14 \cdot 10^{-8}$. Прибавление сильной щелочи подавляет гидролиз. Степень гидролиза уменьшается почти в 15 тысяч раз!

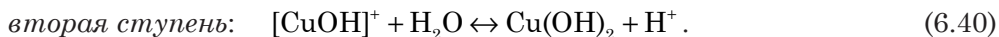
6.3.7. Ступенчатый гидролиз

Соли, образованные многозарядными катионами металлов (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др.) и анионами сильных кислот, тоже подвержены гидролизу. Гидролизуется, очевидно, катион. Например, в растворе CuSO_4 двухзарядный катион Cu^{2+} участвует в *ступенчатом гидролизе*. Этих ступеней две.



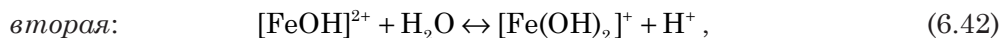
Катионы $[\text{CuOH}]^+$ связывают гидроксидные ионы. Образовавшаяся основная соль $[\text{CuOH}]_2\text{SO}_4$ может дальше взаимодействовать с водой:

* По теории Аррениуса—Бренстеда основание NH_3 должно быть записано как «гидроксид аммония» NH_4OH , т. к. основной принцип теории требует наличия в составе основания гидроксидной группы. В действительности вещества «гидроксид аммония» не существует.



Обе ступени приводят к появлению ионов H^+ , т. е. к подкислению раствора. Правда, вторая ступень гидролиза всегда выражена в меньшей степени.

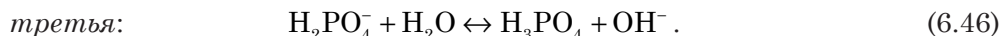
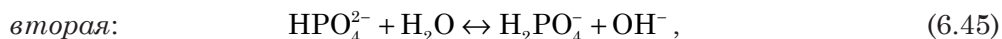
Ионы Fe^{3+} тоже гидролизуются, гидролитических ступеней три:



Наиболее полно протекает первая стадия. Среда будет кислая.

Как и в иных случаях, усиление гидролиза добиваются повышением температуры раствора, а подавление — понижением температуры и введением в раствор небольших количеств сильной кислоты. Избыток ионов H^+ смещает ионные равновесия (6.39)—(6.43) влево, исключая образование основных солей.

Ступенчатому гидролизу подвергаются и многозарядные анионы слабых кислот (S^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-}). Например, анион ортофосфорной кислоты* гидролизуеться по трем ступеням:



В результате гидролиза среда становится щелочной. Наиболее сильное взаимодействие с водой характерно для первой ступени. Аналогичные уравнения могут быть написаны для других многозарядных анионов.

Для каждой из ступеней (6.44)—(6.46) можно определить константы гидролиза K_{h1} , K_{h2} и K_{h3} :

$$K_{h1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{K_W}{K_{D3}}, \quad (6.47)$$

$$K_{h2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_W}{K_{D2}}, \quad (6.48)$$

$$K_{h3} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_W}{K_{D1}}; \quad (6.49)$$

здесь K_{D3} , K_{D2} , K_{D1} — константы диссоциации H_3PO_4 по третьей, второй и первой ступени. Смещение равновесий (6.44)—(6.46) влево может быть достигнуто введением в раствор NaOH . Константы гидролиза при этом, конечно, не изменяются.

Выражения, аналогичные (6.47)—(6.49), можно написать и для равновесий (6.39)—(6.43).

* Ортофосфорная кислота H_3PO_4 при диссоциации по первой ступени выступает как средняя по силе кислота, а по второй и третьей — как слабая.

Пример 6.7. Сравнить константы гидролиза K_{h1} , K_{h2} и K_{h3} для ортофосфата калия K_3PO_4 , если известно, что при 25 °С константы диссоциации H_3PO_4 по первой, второй и третьей ступени соответственно равны $7,52 \cdot 10^{-3}$; $6,31 \cdot 10^{-8}$; $1,26 \cdot 10^{-12}$.

Решение. По уравнениям (6.47)—(6.49) находим:

$$K_{h1} = \frac{K_W}{K_{D3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,26 \cdot 10^{-12}} = 7,94 \cdot 10^{-3},$$

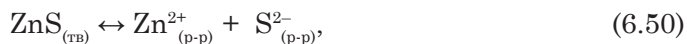
$$K_{h2} = \frac{K_W}{K_{D2}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,31 \cdot 10^{-8}} = 1,58 \cdot 10^{-7},$$

$$K_{h3} = \frac{K_W}{K_{D1}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,52 \cdot 10^{-3}} = 1,33 \cdot 10^{-12}.$$

Таким образом, $K_{h1} \gg K_{h2} \gg K_{h3}$. Главный продукт гидролиза ортофосфата — ионы HPO_4^{2-} (т. е. K_2HPO_4). Продуктов второй и тем более третьей ступени гидролиза очень мало — в расчетах их обычно не учитывают.

6.3.8. Произведение растворимости малорастворимых веществ

Рассмотрим в качестве примера насыщенный водный раствор малорастворимой соли ZnS . Из-за очень малой концентрации раствора степень диссоциации соли практически равна единице ($\alpha \rightarrow 1$), раствор ZnS будет представлен только ионами Zn^{2+} и S^{2-} . В насыщенном растворе устанавливается гетерогенное равновесие



для которого концентрационную константу равновесия можно записать как

$$K_c = [Zn^{2+}][S^{2-}].$$

Из выражения K_c исключена концентрация твердой фазы $ZnS_{(тв)}$. Опыт показывает, когда в гетерогенном равновесии участвует конденсированная (твердая или жидкая) фаза индивидуального химического вещества ($ZnS_{(тв)}$, $Ag_{(тв)}$, $Hg_{(ж)}$ и т. п.), то количество этой фазы никак не влияет на положение равновесия. Чисто формально можно считать такую концентрацию *постоянной* и не включать в закон действующих масс для равновесия. Строго этот вопрос решается в курсе физической химии.

Константа гетерогенного равновесия K_c называется произведением растворимости и обозначается символом PP :

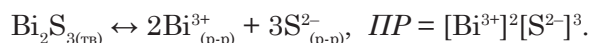
$$PP = [Zn^{2+}][S^{2-}]. \quad (6.51)$$

Произведение растворимости — это физико-химическая константа данного вещества, зависящая от его природы, природы растворителя и температуры, но не зависящая от количества твердой фазы, участвующей в гетерогенном равновесии (6.50).

Как прибавление к воде ионов H^+ или OH^- ведет к уменьшению степени диссоциации H_2O , так и введение в раствор веществ, имеющих общий ион с ионами малорастворимого вещества, вызывает уменьшение растворимости

последнего. Например, прибавление раствора ZnCl_2 к суспензии ZnS уменьшает растворимость ZnS , поскольку при этом возрастает концентрация ионов Zn^{2+} и соответственно уменьшается концентрация ионов S^{2-} . Но ионы S^{2-} поставляются в раствор только сульфидом цинка, поэтому его растворимость нужно определять по равновесной концентрации S^{2-} .

Для малорастворимых веществ более сложного стехиометрического состава запись PP должна учитывать стехиометрию гетерогенных равновесий, как этого требует термодинамический закон действующих масс. Например, для соединений $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и Bi_2S_3 :



В табл. 6.3 приведено несколько примеров произведения растворимости малорастворимых солей и оснований. Крайне малыми PP отличаются сульфиды тяжелых металлов. Например, для HgS произведение растворимости равно $1,4 \cdot 10^{-45}$. Концентрация этого вещества в насыщенном водном растворе составляет $\sqrt{1,4 \cdot 10^{-45}} = 3,7 \cdot 10^{-23}$ моль/л. В данном случае, из-за малости величины, понятие концентрации лишено смысла.

Таблица 6.3

Произведение растворимости малорастворимых веществ в воде при 25 °C

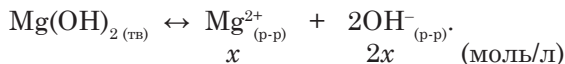
Вещество	PP	Вещество	PP
MgF_2	$6,4 \cdot 10^{-9}$	AgI	$2,3 \cdot 10^{-16}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$4,3 \cdot 10^{-15}$	Ag_2S	$7,2 \cdot 10^{-50}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$3,0 \cdot 10^{-16}$	$\text{ZnS}_{(\text{рекс})}$	$7,9 \cdot 10^{-24}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	CdS	$6,5 \cdot 10^{-28}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-25}$	PbS	$8,7 \cdot 10^{-29}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	Bi_2S_3	$8,9 \cdot 10^{-105}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	HgS	$1,4 \cdot 10^{-45}$

В пределах классической теории электролитической диссоциации Аррениуса практическое использование понятия произведения растворимости ограничено только малорастворимыми электролитами, полностью распадающимися на ионы ($\alpha = 1$). Если электролит имеет высокую растворимость, например, NaCl или CuSO_4 , то использовать понятие в том виде, в каком оно представлено выше, нельзя. Для таких электролитов величины PP сохраняют свое постоянство, если вместо концентраций ионов использовать их термодинамические активности. Однако определение ионных активностей в концентрированных средах, особенно с разнообразным ионным составом, — довольно сложная задача.

В заключение заметим, что непосредственное сравнение растворимостей малорастворимых веществ по значениям их PP возможно только при однотипных стехиометрических составах. Например, произведения растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и PbI_2 соответственно равны $6,8 \cdot 10^{-12}$ и $8,7 \cdot 10^{-9}$. Здесь, не проводя вычислений,

можно сказать, что растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ниже растворимости PbI_2 , поскольку $6,8 \cdot 10^{-12} < 8,7 \cdot 10^{-9}$.

Этот вывод следует из таких рассуждений. Пусть концентрации Mg^{2+} и OH^- в насыщенном растворе будут равны x и $2x$ моль/л соответственно:



Произведение растворимости основания

$$PP = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 6,8 \cdot 10^{-12},$$

откуда $x = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для вычисления растворимости PbI_2 потребуются точно такие же расчеты. При $PP = 8,7 \cdot 10^{-9}$ они дают результат: $x = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ меньше растворимости PbI_2 .

Однако при сравнении растворимостей веществ разного стехиометрического состава нужно быть осторожным. Так, произведения растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и AgI соответственно равны $1,0 \cdot 10^{-25}$ и $2,3 \cdot 10^{-16}$. Расчеты показывают, что растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ намного выше растворимости AgI . Читателю предлагается убедиться в этом самостоятельно. Вы должны получить значения $3,9 \cdot 10^{-6}$ и $1,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Приведем пример, иллюстрирующий использование понятия произведения растворимости в химической практике.

Пример 6.8. *Произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 25 °C равно $6,8 \cdot 10^{-12}$. Выразить растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ как функцию pH среды.*

Решение. Растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (в моль/л) будет совпадать с равновесной концентрацией ионов Mg^{2+} . Последняя может быть найдена из произведения растворимости основания:

$$PP = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 6,8 \cdot 10^{-12}.$$

Логарифмируя эту зависимость и учитывая, что $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$, а $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$, находим:

$$\lg[\text{Mg}^{2+}] = 16,83 - 2\text{pH}. \quad (6.52)$$

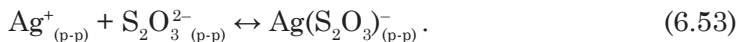
Уравнение (6.52) указывает на быстрое убывание растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с ростом pH среды. Например, при pH = 10 растворимость составляет $6,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а при pH = 12 — только $6,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Важность уравнения (6.52) заключается в том, что оно позволяет предсказывать условия, при которых ионы металлов устойчивы или же они образуют гидроксиды, выпадающие в осадок. Этой информацией широко пользуются в аналитической химии.

6.3.9. Произведение растворимости и комплексообразование в растворе

Растворимость малорастворимого вещества может быть значительно увеличена, если в растворе содержится комплексообразователь хотя бы с одним из ионов этого вещества. Рассмотрим пример комплексообразования ионов

Ag^+ с тиосульфат-ионами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В водных растворах при невысоких концентрациях $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ преимущественно реализуется первая ступень образования комплекса (с одним лигандом)*:



Константа равновесия этого гомогенного процесса имеет вид

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$

и называется *константой образования*, или *константой устойчивости, комплекса*. Ее достаточно высокое значение ($K_1 = 6,3 \cdot 10^8$) указывает на устойчивость комплексного соединения или, другими словами, на сильное смещение равновесия (6.53) вправо.

Представим, что к суспензии какой-нибудь малорастворимой соли серебра (например, AgCl) прибавлен раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Возникновение комплексных ионов $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ понизит концентрацию простых ионов Ag^+ , вследствие чего гетерогенное равновесие



нарушится. Его восстановление возможно путем дополнительного перехода $\text{AgCl}_{(\text{тв})}$ в растворимую форму $\text{Ag}^+_{(\text{p-p})} + \text{Cl}^-_{(\text{p-p})}$, что равнозначно увеличению растворимости AgCl в присутствии комплексообразователя.

Такой способ увеличения растворимости малорастворимых веществ хорошо известен во многих областях химической науки.

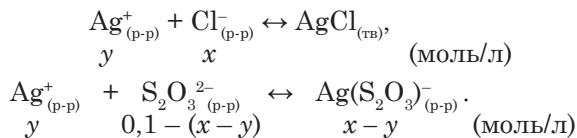
Подчеркнем, что в растворе с комплексообразователем произведение растворимости AgCl не изменяется. Однако оно выполняется только для пары ионов Ag^+ и Cl^- , а не для пары $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ и Cl^- .

Пример 6.9. Рассчитать растворимость AgCl в водном растворе, содержащем 0,1 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Произведение растворимости AgCl при 20 °C равно $1,8 \cdot 10^{-10}$, а константа образования комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ при той же температуре — $6,3 \cdot 10^8$.

Решение. В чистой воде растворимость AgCl определяется из условия $IP = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$, дополненного равенством концентраций Ag^+ и Cl^- . Поэтому $S_{\text{AgCl}} = \sqrt{K_S} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

При расчете растворимости в среде с комплексообразователем нужно учитывать наличие как простых, так и комплексных ионов серебра. Пусть растворимость AgCl равна x моль/л. Концентрация ионов Cl^- в насыщенном растворе тоже равна x моль/л. Если концентрация ионов Ag^+ составляет y моль/л, то концентрация ионов $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ определится разностью $(x - y)$ моль/л. Концентрация свободных ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ равна разности их общего содержания в растворе (0,1 моль/л) и концентрации связанных в комплекс ионов $((x - y)$ моль/л). Отметим эти значения на уравнениях ионных равновесий:

* С повышением концентрации ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ включается вторая ступень комплексообразования, продукт которой — ионы $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Мы ограничимся учетом только первой ступени.



Мы приходим к системе уравнений:

$$\begin{cases} PP = xy = 1,8 \cdot 10^{-10}, \\ K_1 = \frac{x - y}{y(0,1 - x + y)} = 6,3 \cdot 10^8. \end{cases}$$

Из системы находим $x = 0,064$ моль/л. Растворимость AgCl в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ возросла почти в 5 тысяч раз. Концентрация простых ионов Ag^+ очень мала: $y = 2,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Практически все растворенное серебро находится в виде комплексов $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$, поскольку $x - y \approx x = 0,064$ моль/л. Концентрация ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, не вступивших в реакцию, равна 0,036 моль/л.

Для увеличения растворимости AgCl можно повысить концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или использовать более сильный комплексообразователь (например, ионы CN^-).

6.3.10. Условия протекания реакций ионного обмена

В реакциях ионного обмена нет перехода электронов от одного реагента к другому и нет изменения степеней окисления атомов химических элементов. В них участвуют ионы, предварительно созданные процессами электролитической диссоциации. Поэтому условия протекания таких реакций достаточно просты, а иногда — вполне очевидны.

Как и любые химические процессы, реакции ионного обмена возможны тогда, когда их протекание сопровождается убылью энергии Гиббса (при постоянстве давления и температуры):

$$\Delta_r G_{p,T} < 0. \quad (6.54)$$

Введенные ранее константы равновесий K_{HA} , K_{MOH} , K_{W} , K_h , PP позволяют раскрыть (6.54) в более простой и конкретной форме.

В табл. 6.4 приведено несколько примеров реакций ионного обмена и указаны условия их протекания на основе общих положений теории химического равновесия (см. п. 4.13 и п. 4.14).

6.4. Недостатки теории электролитической диссоциации Аррениуса

Классическая теория электролитической диссоциации, предложенная С. Аррениусом, позволила дать качественное объяснение и количественное описание многим экспериментальным фактам, полученным при изучении свойств растворов электролитов. Однако она имеет ряд существенных недостатков.

Теория Аррениуса не вскрывала причин самой электролитической диссоциации. Факт диссоциации электролита на ионы принимался как исходный принцип, на основе которого формулировались все следствия теории. Но без учета химического взаимодействия ионов с молекулами растворителя

Таблица 6.4

Примеры реакций ионного обмена и условия их протекания

Вид взаимодействия	Примеры	Условия протекания
Диссоциация электролитов в растворе	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	В теории Аррениуса не раскрываются
Реакция нейтрализации	$\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HCN} + \text{KOH} \leftrightarrow \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$	Созданное в растворе произведение концентраций ионов H^+ и OH^- превосходит ионное произведение воды: $c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} > K_w$
Гидролиз солей	$\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{KOH}$	Образуется хотя бы один слабый электролит (HCN): $K_D \ll 1$
Подавление гидролиза соли	$\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{KOH}$ $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	Повышение pH среды в первом случае и понижение во втором случае прибавлением соответственно сильной щелочи и сильной кислоты
Обменная реакция, сопровождаемая образованием малорастворимого вещества	$\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{ZnS} \downarrow + 2\text{NaCl}$	Созданное в растворе произведение концентраций ионов Zn^{2+} и S^{2-} превосходит произведение растворимости малорастворимого вещества: $c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{S}^{2-}} > PP_{\text{ZnS}}$
Вытеснение слабого электролита более сильным электролитом	$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	Константа диссоциации H_2SO_4 гораздо выше константы диссоциации H_2S . Созданное в растворе отношение концентраций $(c_{\text{H}^+}^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}}) / c_{\text{H}_2\text{S}}$ превосходит константу диссоциации H_2S
Переход одного малорастворимого вещества в другое малорастворимое вещество	$\text{AgCl} + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KCl}$	Растворимость продукта реакции AgI ниже растворимости исходного вещества AgCl . При этом $c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{I}^-} > PP_{\text{AgI}}$
Растворение малорастворимого вещества в растворе, содержащем комплексообразователь	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	Образование растворимого комплекса хотя бы с одним из ионов малорастворимого вещества (AgCl). Растворение происходит, поскольку $c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} < PP_{\text{AgCl}}$

(без учета ионной сольватации), как будет показано ниже, образование ионов объяснить невозможно. Однако во времена Аррениуса концепция сольватации ионов находилась лишь в начале своего становления (Д. И. Менделеев, позднее — И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский, А. Вернер и др.). Поэтому она еще не могла оказать решающего влияния ни на сторонников, ни на противников Аррениуса.

Другой и не менее важный недостаток теории состоит в игнорировании межионного взаимодействия. В ней ионы рассматриваются как невзаимодействующие частицы, подобно молекулам идеального газа; они лишены сил кулоновского притяжения и отталкивания. С этим недостатком еще можно мириться в случае слабых электролитов небольшой концентрации, где концентрация самих положительных и отрицательных ионов очень мала. Но для сильных электролитов, когда содержание ионов в растворе высокое, кулоновское взаимодействие отбросить нельзя. Здесь количественные соотношения теории Аррениуса нарушаются. В частности, исследования растворов сильных электролитов показывают значительное снижение степени диссоциации α с ростом их концентрации, а в очень концентрированных растворах часто приводят к не имеющим физического смысла значениям $\alpha > 1$.

Таким образом, теория Аррениуса применима только для растворов слабых электролитов невысокой концентрации.

Еще один недостаток теории заключается в том, что она не может объяснить всего многообразия кислотно-основных свойств химических веществ. Обратимся, например, к аммиаку NH_3 . Какими свойствами — кислотными или основными — он будет обладать в водном растворе? Опыт показывает, что при растворении аммиака в воде концентрация ионов OH^- резко возрастает, хотя сам аммиак этих ионов в своем составе не содержит. Тот же вопрос уместен и в отношении диоксида серы SO_2 , увеличивающего в водном растворе концентрацию ионов H^+ , но не содержащего атомов водорода в своей молекуле.

Веществ, подобных SO_2 и NH_3 , известно очень много, однако теория Аррениуса их из класса кислот или оснований исключает.

6.5. Теория кислот и оснований Брэнстеда—Лоури

Более общая теория кислот и оснований предложена в 20-е годы XX века И. Брэнстедом* и Т. Лоури. Основа теории связана со способностью частиц раствора (молекул, ионов) отдавать и присоединять протон. Следовательно, в этой теории протон (ядро атома водорода H^+) играет ключевую роль вследствие его особых свойств, а сама теория получила название *протонной*, или *протолитической теории* кислот и оснований.

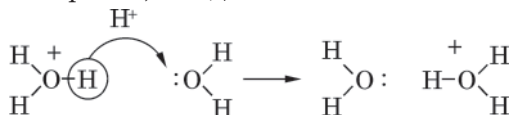
* Иоханнес-Николаус Брэнстед (1879—1947) — датский физикохимик. Труды в области химической кинетики, катализа, термодинамики растворов. Установил количественное соотношение между силой кислот и оснований и их каталитической активностью. Автор протолитической теории кислот и оснований (независимо от английского химика Т. М. Лоури).

6.5.1. Особые свойства протона

Среди всех ионов протон отличается минимальной массой и минимальными геометрическими размерами. Масса протона уступает массе других ионов от 7 (в сравнении с массой катиона Li^+) до многих десятков раз (в сравнении с массами ионов тяжелых металлов и органических ионов). Еще сильнее различия в размерах: диаметр протона в среднем в 10^5 раз меньше диаметра других ионов. Обладая положительным зарядом, протон предельно легко внедряется в электронные оболочки атомов, молекул и ионов. Ни в каких растворах протон не появляется в свободном виде.

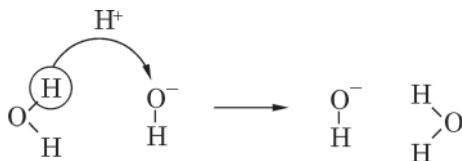
Протон обладает высоким химическим сродством к воде. При его гидратации связывается несколько молекул H_2O . Обычно образуемому комплексу приписывают формулу H_9O_4^+ , хотя есть и ионы более простого состава: H_7O_3^+ , H_5O_2^+ и H_3O^+ . В ионных уравнениях ион водорода, как правило, записывают простейшей формулой H_3O^+ и называют *ионом гидроксония*.

Среднее время жизни ионных образований $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{H}_9\text{O}_4^+$ очень мало, т. к. протон, обладая небольшой массой и ничтожными размерами, непрерывно перескакивает от одной молекулы воды к другой. Характерные времена перескока составляют $\sim 10^{-13}$ с. В этом состоит еще одна особенность протона, которая отличает его от других ионов (Na^+ , Fe^{3+} , NO_3^-). Перескок протона от молекулы к молекуле может совершаться эстафетным путем: молекула H_2O присоединяет «чужой» протон, а отдает «свой»:



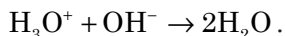
Скорость передачи эстафеты определяется скоростью ориентации принимающей молекулы, т. к. для присоединения H^+ молекуле H_2O необходима благоприятная ориентация. Вследствие эстафетного механизма переноса протон обладает в водном растворе аномально высокой подвижностью.

Перемещение эстафетным путем характерно и для гидроксидных ионов OH^- , поскольку группа атомов OH является фрагментом молекулы воды. Аномально высокая скорость движения, характерная для гидроксидных ионов, также объясняется перескоком протона от молекулы H_2O к иону OH^- :



Направление движения иона OH^- противоположно направлению движения протона. Другие ионы такой особенностью не обладают и в водных растворах перемещаются обычным путем.

Специфика протонных переходов проявляется в крайне высокой скорости реакции нейтрализации:



Эта реакция в водной среде считается самой быстрой из всех известных реакций.

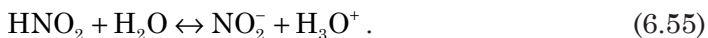
6.5.2. Основные положения теории Брёнстеда—Лоури

По Брёнстеду—Лоури понятие кислоты или основания связываются не со способностью вещества выделять ионы H^+ или OH^- , а со способностью переносить протоны от одной частицы к другой. Важно, что в этом процессе могут участвовать и молекулы растворителя. В теории Аррениуса участие растворителя в каких-либо взаимодействиях исключается.

Согласно протонной теории Брёнстеда—Лоури:

Кислота — это частица (молекула или ион), являющаяся донором протонов, а основание — частица (молекула или ион), являющаяся акцептором протонов.

В качестве примера рассмотрим отдачу/присоединение протона между HNO_2 и H_2O . Считать воду растворителем или реагентом — не имеет значения. Здесь донором протонов будет молекула HNO_2 (это кислота), а акцептором протонов — молекула H_2O (это основание):

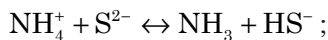


В свою очередь, кислота HNO_2 , передав протон основанию H_2O , превращается в основание NO_2^- , а основание H_2O , присоединив протон, становится кислотой H_3O^+ .

Обратим внимание на терминологию. Оба участника взаимодействия (6.55) — кислота и основание — называются *сопряженными*. Процесс передачи протона от кислоты к основанию называется *протолизом*, а равновесие (6.55), устанавливающееся в процессе передачи протона, — *протолитическим*, или *кислотно-основным*. Кислоты и основания, участвующие в передаче протона, называют *протолитами*.

В протолитическом равновесии (6.55) сопряженными парами «кислота—основание» являются молекулы и ионы: одна пара — $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$, другая пара — $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Само протолитическое равновесие вызвано конкуренцией кислотно-основных пар за обладание протоном. Действительно, пары сопряженных химических частиц отличаются друг от друга только наличием или отсутствием протона.

Взаимодействие катионов аммония NH_4^+ и сульфид-ионов S^{2-} в растворе (не обязательно водном) также ведет к установлению протолитического равновесия



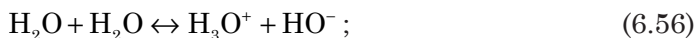
сопряженными парами «кислота—основание» будут $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ и $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$.

В чем же отличие теории Брёнстеда—Лоури от теории Аррениуса? Первая относит к кислотам и основаниям не только нейтральные частицы (HNO_2 , H_2O , NH_3), но и ионы (H_3O^+ , NO_2^- , NH_4^+ , S^{2-}). По Брёнстеду—Лоури принято выделять нейтральные кислоты (HCl , HClO_4 , HNO_2), катионные кислоты (H_3O^+ , NH_4^+), нейтральные основания (H_2O , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), анионные основания

(NO_2^- , OH^- , CN^-), катионные основания (катион гидразиния N_2H_5^+). Далее, в теории Брэнстеда—Лоури не делается принципиальных разграничений между растворителем и растворенным веществом: растворитель, как правило, — участник протолитического равновесия (см. процесс (6.55)).

Соответственно тем свойствам, которые проявляют растворители в кислотно-основных равновесиях, их подразделяют на *апротонные* и *протонные* (или *протолиты*). Апротонные растворители не способны отдавать или присоединять протоны (C_6H_{14} , C_6H_6 , CCl_4 , CS_2 и др.). Протонные растворители, напротив, могут отдавать или присоединять протоны, а в большинстве случаев обладать и теми, и другими свойствами. Иными словами, в зависимости от химической природы пары «растворенное вещество — растворитель» последний способен проявлять и свойства кислоты, и свойства основания. К протонным растворителям относятся HClO_4 , H_2SO_4 , HCOOH , CH_3COOH , HF , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , N_2H_4 , NH_3 и др. Очевидно, что сказанное в полной мере распространяется и на протонные вещества, оказавшиеся в роли растворенных.

В протолитических реакциях молекулы протонных растворителей способны передавать протон друг другу, например,



Процессы типа (6.56) и (6.57) называют *автопротолизом*. В зависимости от способности молекул протонного растворителя отдавать и присоединять протон автопротолитические равновесия в большей или в меньшей степени смещаются вправо. Константа равновесия такого процесса называется *константой автопротолиза*, или *ионным произведением растворителя*. Она обозначается K_s ; например, для равновесия (6.57)

$$K_s = [\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Для воды константу автопротолиза (6.56) записывают как

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C})$$

и называют *ионным произведением воды*.

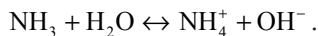
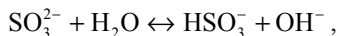
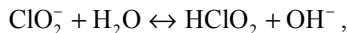
Как и в теории Аррениуса, здесь также используют понятие водородного показателя рН и гидроксидного показателя рОН:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+], \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]; \quad \text{при } 25^\circ\text{C} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

При 25°C в абсолютно чистой воде $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и потому $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. При $\text{pH} = 7$ раствор считается *нейтральным*. Если концентрация ионов H_3O^+ повышена, то $\text{pH} < 7$, и среда в таком растворе будет *кислотной*. Если же повышена концентрация ионов OH^- , то $\text{pH} > 7$; эта среда *щелочная*, или *основная*.

Пример 6.10. Определить сопряженные пары «кислота—основание» в водных растворах: а) ClO_2^- — H_2O ; б) SO_3^{2-} — H_2O ; в) NH_3 — H_2O .

Решение. Уравнения реакций протолиза:

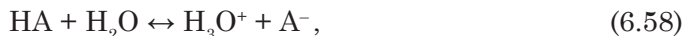


Сопряженные пары «кислота—основание»: $\text{HClO}_2 / \text{ClO}_2^-$ и $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$; $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$ и $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$; $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ и $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$.

6.5.3. Сила кислот и оснований

Теория Аррениуса сильным электролитом считает электролит, частицы которого в значительной степени подвержены электролитической диссоциации ($\alpha \sim 1$). В теории Брёнстеда—Лоури сила кислот и оснований трактуется иначе, чем в теории Аррениуса.

Согласно протолитической теории сила кислот и оснований определяется способностью сопряженных кислотно-основных пар конкурировать между собой за обладание протоном. Для протолитического равновесия в системе «НА (слабая кислота) — H_2O »,



закон действующих масс записывается так:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}. \quad (6.59)$$

Концентрация H_2O , как обычно, считается постоянной и в выражение K_a не включается. Константа равновесия (6.59) называется *константой кислотности* и обозначается K_a (от англ. *acid* — кислота). Чем больше K_a , тем более сильной кислотой будет протолит НА и тем менее сильным сопряженное с ним основание A^- . Действительно, большая K_a соответствует смещению равновесия (6.58) вправо, а это значит, что кислота НА легко отдает протон молекуле H_2O .

Сильные кислоты (H_3O^+ , HCl , HBr , HI , HClO_3 , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}[\text{BF}_4]$, CCl_3COOH и др.) в водных растворах передают протон молекуле воды *необратимо*. Поэтому для них $K_a \rightarrow \infty$, т. е. в неконцентрированном водном растворе они подвергаются практически полной электролитической диссоциации. Например, для разбавленных водных растворов HBr и HI известно, что K_a при 25°C равна $1 \cdot 10^9$ и $1 \cdot 10^{11}$ соответственно. Анионные же основания Br^- и I^- являются *непротолитами*, и в реакциях протоллиза не участвуют. Не будут участвовать и основания Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- и др.

Как и любая константа равновесия, константа кислотности зависит от температуры. С увеличением температуры K_a сначала возрастает, а затем убывает. Для каждой слабой кислоты существует характерная температура, при которой K_a достигает своего максимума. Чем слабее кислота, тем выше температура этого максимума.

По аналогии с константой кислотности для протоллиза слабого основания A^- ,



вводится понятие *константы основности*, которую обозначают символом K_b (от англ. *base* — основание):

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}. \quad (6.61)$$

Чем выше K_b , тем более полно протекает протолитиз (6.60) и тем более сильным будет основание A^- .

Сильными основаниями считают основания, которые *необратимо* получают протон от молекул воды. Для них $K_b \rightarrow \infty$, т. е. они выступают очень сильными акцепторами протонов. К сильным основаниям относятся NaOH , KOH , RbOH , TlOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, гидроксидные ионы OH^- , амид-ионы NH_2^- , алколят-ионы CH_3O^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ и др. Хорошо растворимые в воде основания называют *щелочами*.

В табл. 6.5 приведено несколько констант кислотности и констант основности кислотно-основных пар в водных растворах. Сравнивая их с данными табл. 6.1, легко заметить, что константы диссоциации K_D и константы кислотности K_a совпадают; совпадают также K_D и K_b для основания NH_3 . Нельзя однако забывать, что физико-химический смысл K_D и K_a или K_b существенно различается.

Таблица 6.5

Константы кислотности и константы основности кислотно-основных пар в водных растворах при 25 °С

Кислота	K_a	Основание	K_b
HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	CN^-	$1,3 \cdot 10^{-5}$
H_2S	$6 \cdot 10^{-8}$	HS^-	$1,7 \cdot 10^{-7}$
HS^-	$1 \cdot 10^{-14}$	S^{2-}	1
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	HCOO^-	$5,65 \cdot 10^{-11}$
CH_3COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$	CH_3COO^-	$5,747 \cdot 10^{-10}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,12 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$1,63 \cdot 10^{-10}$
NH_4^+	$5,63 \cdot 10^{-10}$	NH_3	$1,79 \cdot 10^{-5}$

В справочниках обычно приводят только константы кислотности K_a . Константы основности K_b связаны с K_a очень простым соотношением и легко рассчитываются из последних. Например, для сопряженной пары «кислота—основание» HA/A^- (см. протолитические уравнения (6.58) и (6.60)):

$$K_a K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w,$$

отсюда

$$K_b = K_w / K_a. \quad (6.62)$$

Из (6.62) легко видеть, что для сильной кислоты $K_a \rightarrow \infty$, но $K_b \rightarrow 0$. Это означает потерю анионной формой A^- протолитических свойств. Аналогично для сильного основания $K_b \rightarrow \infty$, но $K_a \rightarrow 0$, что в процессе (6.60) отвечает полному

превращению основания A^- в HA и OH^- . Полное превращение возможно из-за неспособности формы HA высвобождать протоны.

Помимо K_a , K_b и K_w , важным количественным показателем протолитических равновесий служит *степень протолитиза* α . Она представляет собой долю частиц, подвергшихся протолитизу. Например, для протолитиза слабой кислоты (6.58):

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c_0} = \frac{[A^-]}{c_0} \quad \text{и} \quad [H_3O^+] = [A^-] = \alpha c_0,$$

где c_0 — молярная концентрация HA в растворе. Поэтому

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{(1 - \alpha)c_0} \approx \alpha^2 c_0$$

и тогда

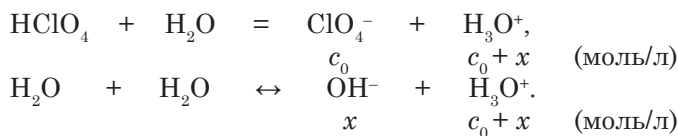
$$\alpha = \sqrt{K_a / c_0}. \quad (6.63)$$

Мы вновь получили *закон разбавления Оствальда*, но записанный в терминах теории Брёнстеда—Лоури. В (6.63) фигурирует не степень диссоциации и не константа диссоциации, а степень протолитиза и константа кислотности.

Пример 6.11. Определить pH водного раствора хлорной кислоты с концентрацией $c_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ моль/л при 25 °С.

Решение. В разбавленных растворах сильная кислота подвергается необратимому протолитизу: $HClO_4 + H_2O = ClO_4^- + H_3O^+$. Однако при столь малой ее концентрации необходим учет не только необратимого протолитиза, но и обратимого автопротолитиза воды. В противном случае будет получен парадоксальный результат, что в растворе кислоты $pH > 7$.

Запишем процессы протолитиза и автопротолитиза и укажем равновесные концентрации образующихся при этом ионов:



Концентрации H_3O^+ и OH^- подчиняются условию $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = (c_0 + x)x = K_w$.

Отсюда

$$x = -\frac{c_0}{2} + \sqrt{\frac{c_0^2}{4} + K_w} \quad \text{и} \quad [H_3O^+] = c_0 + x = \frac{c_0}{2} + \sqrt{\frac{c_0^2}{4} + K_w}.$$

Подставляя в последнюю формулу нужные значения c_0 и K_w , находим: $[H_3O^+] = 1,28 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $pH = -\lg[H_3O^+] = 6,89$.

Уравнение для расчета $[H_3O^+]$ дает общее решение задачи. При достаточно больших c_0 и при $c_0 \rightarrow 0$ приходим к уже известным результатам:

$$[H_3O^+] = c_0 \quad \text{и} \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_w}.$$

Силы сопряженных кислот и оснований, связанные друг с другом константами K_a и K_b , качественно интерпретируются схемой, где в верхней строке записаны кислотные, в нижней — основные формы нескольких сопряженных пар (для водных сред):

	Сила кислоты увеличивается							
	←							
<i>Кислота:</i>	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ O ⁺	HSO ₄ ⁻	HF	NH ₄ ⁺	HCN	H ₂ O
<i>Основание:</i>	Cl ⁻	HSO ₄ ⁻	H ₂ O	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NH ₃	CN ⁻	OH ⁻
	→							
	Сила основания увеличивается							

Сила кислот здесь увеличивается справа налево: в водном растворе среди указанных соединений самой сильной кислотой будет HCl, а самой слабой — H₂O. В полном соответствии с (6.62) сила сопряженных оснований изменяется в противоположном направлении: самое сильное основание — OH⁻, а самое слабое — Cl⁻.

6.5.4. Сродство к протону растворителя

Важнейшим понятием теории Брёнстеда—Лоури является сродство к протону растворителя.

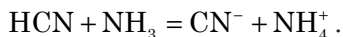
Сродство к протону растворителя — энергия, выделяющаяся при сольватации протона в данном растворителе.

Растворители, используемые в химии, можно расположить в порядке уменьшения их сродства к протону:

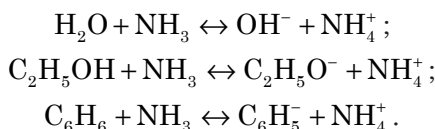


Чем выше сродство к протону, тем сильнее связываются протоны молекулами растворителя и тем сильнее выражены его основные свойства. Особенно высоким сродством к протону обладают жидкий аммиак NH₃ и гидразин N₂H₄ (вода в этом отношении им заметно уступает). Растворители с высоким протонным сродством легко присоединяют протоны и называются *протофильными*.

Вещества, которые в водных растворах ведут себя как слабые кислоты (CH₃COOH, HF, H₂S, HCN), в жидком аммиаке становятся сильными ($K_a \rightarrow \infty$):



В жидком аммиаке выраженные кислотные свойства приобретают вода, спирты и в незначительной степени — даже предельные и непредельные углеводороды:

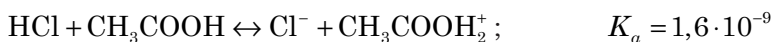
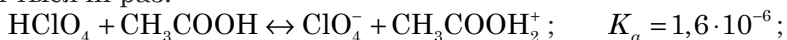


Кислоты, которые в водных растворах являются сильными (HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HNO_3), остаются таковыми и в аммиачной среде.

Многие кислоты, которые в водной среде значительно различаются по силе (HClO_4 , HNO_3 , HF , CH_3COOH , HCN и др.), в среде жидкого аммиака становятся только сильными. Из-за высокого сродства аммиака к протону различия в силе кислот выравниваются, сглаживаются.

Растворители, в которых сглаживаются или исчезают различия в силе кислот (оснований), называются нивелирующими.

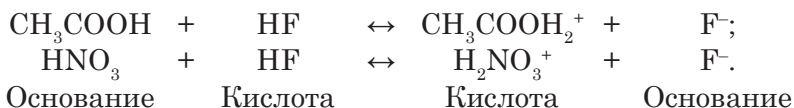
Однако в безводной уксусной кислоте, где сродство к протону очень невелико, переход H^+ от кислоты к молекуле CH_3COOH затруднен. Кислоты, почти одинаково сильные в нивелирующих растворителях, в уксусной кислоте становятся слабыми. Если судить по величинам K_a , их сила различается в сотни и тысячи раз:



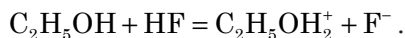
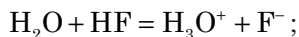
Из-за очень малого сродства уксусной кислоты к протону анионы сильных кислот ClO_4^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- и др. оказываются более сильными акцепторами протонов, чем CH_3COOH .

Растворители, в которых выявляются различия в силе кислот (оснований), называются дифференцирующими.

В дифференцирующих растворителях с малым сродством к протону могут возникнуть процессы, обратные процессам переноса протона от протоносодержащего вещества к растворителю. Например, безводный фтороводород HF отличается от CH_3COOH еще меньшим сродством к протону. В HF кислотные свойства теряют даже сильные кислоты, не говоря уже о слабых. Они, отбирая протон у HF , проявляют свойства оснований:



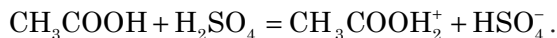
Исключение составляет только HClO_4 . Соединения с еще более выраженными основными свойствами (вода, спирты) во фтороводородной среде становятся сильными основаниями:



В двух последних примерах проявляется общая закономерность, характерная для протолитических равновесий:

Растворитель, являющийся дифференцирующим по отношению к кислотам, становится нивелирующими по отношению к основаниям.

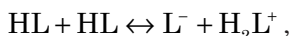
Типичные кислоты, такие, как HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , имеют минимальное сродство к протону, но легко его отщепляют. Их называют *протогенными* растворителями. В средах безводных сильных кислот никакие вещества не могут проявить кислотные свойства. Например, уксусная кислота в безводной серной кислоте приобретает свойства сильного основания:



Азотная кислота, как и в безводном фтороводороде, тоже оказывается слабым основанием:



Растворители, наделенные как акцепторными, так и донорными свойствами, называются *амфипротонными*, или *амфолитами*. Напомним, что в любом протонном растворителе всегда возникает равновесие



в котором первая молекула HL играет роль кислоты, а вторая — роль основания. Это *автопротолитическое равновесие*.

Анализ протолитических равновесий в растворах разного состава приводит к следующему выводу:

Растворенное вещество проявляет кислотные или основные свойства только тогда, когда сам растворитель обеспечивает перенос протона, участвуя в протонотранспортной реакции.

Поэтому кислотно-основная природа вещества, способного к присоединению и к отдаче протона, *не может быть раз и навсегда установленной*. Одно и то же вещество, в зависимости от природы растворителя, способно приобретать свойства и сильной кислоты, и слабой кислоты, и сильного основания, и слабого основания, и не проявлять ни кислотных, ни основных свойств.

6.5.5. Кислотно-основные буферные растворы

Кислотно-основный буферный раствор — это раствор, способный поддерживать постоянное значение pH. Оно мало меняется при введении в раствор небольших количеств кислоты или щелочи, разбавлении или концентрировании раствора. Наиболее распространенные кислотно-основные буферы представляют собой водные растворы слабой кислоты HA и сопряженного с ней основания A^- . Примером может служить ацетатная буферная смесь, состоящая из уксусной кислоты CH_3COOH и ее соли — ацетата натрия CH_3COONa . Здесь создается кислотно-основная пара $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

Такая смесь обладает способностью поддерживать постоянным pH среды. Протолитическое равновесие



в присутствии большого количества одноименных ионов CH_3COO^- будет сильно сдвинуто влево, т. к. содержание этих ионов в растворе определяется не протоллизом слабой кислоты, а диссоциацией сильного электролита:

$\text{CH}_3\text{COONa} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$. Константа кислотности для CH_3COOH , согласно (6.59), запишется так:

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

отсюда

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

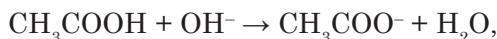
Стабилизируемое значение pH ацетатного буфера:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}. \quad (6.65)$$

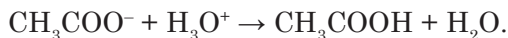
Здесь $\text{p}K_a = -\lg K_a$ — *показатель кислотности*. Эта величина введена по аналогии с водородным показателем.

В уравнении (6.65) равновесная концентрация молекул CH_3COOH практически совпадает с концентрацией кислоты, взятой для приготовления буфера, а равновесная концентрация CH_3COO^- — с концентрацией соли CH_3COONa . Если концентрации кислоты и соли достаточно высоки, pH раствора (при постоянной температуре) будет отличаться очень высокой стабильностью.

Действительно, прибавление к этой смеси небольшого количества щелочи приведет к реакции нейтрализации

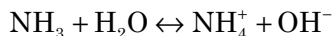


а следовательно, к небольшому уменьшению $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ и небольшому увеличению $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$. Логарифмический характер зависимости (6.65) «сглаживает» малые изменения концентраций, поэтому pH среды остается практически неизменным. Если же прибавить небольшое количество сильной кислоты, произойдет вытеснение слабой кислоты из ее соли:



Такие концентрационные изменения на pH среды тоже почти не скажутся.

Аммонийная буферная смесь $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ — это смесь слабого основания NH_3 и его соли NH_4Cl (кисотно-основная пара $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$). Здесь протолитическое равновесие



также сильно смещено влево благодаря высокой концентрации NH_4^+ , созданной диссоциацией сильного электролита: $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. Аналогичным образом легко показать, что стабилизируемое значение pH может быть вычислено по уравнению

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}, \quad (6.66)$$

где K_b — константа основности, а $\text{p}K_b = -\lg K_b$ — *показатель основности*.

Из анализа уравнений (6.65) и (6.66) нетрудно сделать вывод, что разбавление или концентрирование буферного раствора (в ограниченных пределах) тоже мало сказывается на стабилизируемом рН, т. к. отношение концентраций в сопряженных парах изменяется незначительно.

Буферными свойствами обладают и *концентрированные растворы сильных кислот и сильных оснований*. Их буферное действие основано просто на высокой концентрации ионов H_3O^+ или OH^- . Такие буферы используют, когда требуется стабилизировать рН на очень низком или на очень высоком уровне. Например, хорошо известная солянокислая буферная смесь имеет состав 0,15М HCl + 0,05М KCl и обеспечивает стабилизацию рН на уровне 1,0. В справочной литературе имеются подробные рецепты приготовления многих буферных растворов с различными рН.

Помимо стабилизируемого значения рН, важнейшим количественным показателем любого буферного раствора является его *буферная емкость*.

Буферная емкость определяется производной числа молей эквивалентов b сильной кислоты или сильной щелочи, прибавляемых в 1 л буферного раствора, по рН этого раствора:

$$\beta = \frac{db}{d\text{pH}} \quad (\text{моль/л}).$$

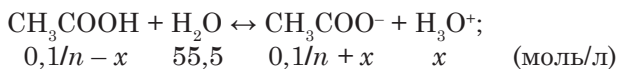
Физический смысл β может быть упрощенно определен как число молей эквивалентов сильной кислоты или сильной щелочи, необходимое для изменения рН буферного раствора на единицу (в расчете на 1 л). Буферная емкость рассчитывается теоретически и измеряется экспериментально. Чем выше буферная емкость, тем более устойчиво значение рН к добавкам кислоты или щелочи.

Буферной емкостью обладает любой раствор (не обязательно «буферный»). Например, абсолютно чистая вода при 25°C имеет ничтожную буферную емкость $\beta \approx 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Настоящие буферные растворы имеют буферную емкость на несколько порядков выше.

Пример 6.12. *Выразить зависимость рН ацетатного буфера при 25 °C от степени его разбавления абсолютно чистой водой. Начальные концентрации компонентов по 0,1 моль/л.*

Решение. Уравнение (6.65) для решения такой задачи не годится, т. к. при большом разбавлении раствора отношение концентраций сопряженных пар «кислота—основание» будет изменяться.

Запишем уравнение протолитического равновесия для ацетатного буфера и укажем равновесные концентрации всех веществ:



n — степень разбавления раствора. Выражение для константы кислотности:

$$\frac{\left(\frac{0,1}{n} + x\right)x}{\frac{0,1}{n} - x} = 1,754 \cdot 10^{-5}.$$

Из этого уравнения находим $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ и $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$x = -\left(\frac{0,05}{n} + 8,77 \cdot 10^{-6}\right) + \sqrt{\left(\frac{0,05}{n} + 8,77 \cdot 10^{-6}\right)^2 + \frac{1,754 \cdot 10^{-6}}{n}}.$$

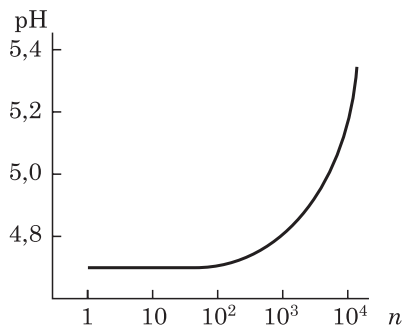


Рис. 6.2. Зависимость pH ацетатного буферного раствора от степени разбавления n

Результаты расчетов pH при разных n представлены на рис. 6.2. Влияние разбавления начинает сказываться только при $n > 10^2$. В пределах стократного разбавления pH изменяется максимум на 0,01. Когда разбавление очень велико ($n \rightarrow \infty$), полученная формула теряет смысл (она предсказывает снижение концентрации H_3O^+ до нуля). В действительности же при $n \rightarrow \infty$ включаются буферные свойства воды, и pH устанавливается на уровне 7. Поэтому вычисления по полученной формуле мы прекратили задолго до возникновения нейтральной среды.

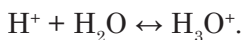
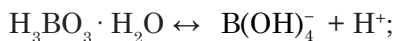
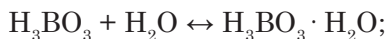
6.5.6. Значение теории Брэнстеда—Лоури

Теория кислот и оснований Брэнстеда—Лоури позволяет предсказать, какие свойства — кислотные или основные — будут присущи химическому соединению. Она дает правильную интерпретацию причинам возникновения кислотно-основных свойств веществ, часто не совместимую с трактовкой, исходящей из теории Аррениуса.

Обсудим в качестве примера кислотно-основные свойства борной кислоты. Борная кислота H_3BO_3 в водной среде проявляет слабые кислотные свойства. Поскольку в составе борной кислоты есть водородные атомы, с позиций теории Аррениуса подкисление раствора легко объяснить слабой электролитической диссоциацией, преимущественно по первой ступени:



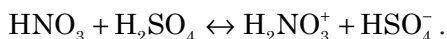
Однако ни первой ступени диссоциации, ни последующих в действительности не существует. Кислотные свойства борной кислоты проявляются благодаря присоединению молекулы H_2O к молекуле H_3BO_3 с последующим удалением и гидратацией протона:



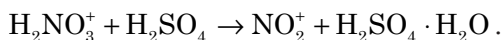
После сложения равновесий: $\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{V}(\text{OH})_4^- + \text{H}_3\text{O}^+.$

Поэтому борная кислота одноосновная, хотя по теории Аррениуса ее основность могла бы достигать трех.

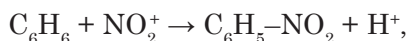
Протолитическая теория кислот и оснований позволяет правильно интерпретировать механизмы многих реакций с участием органических веществ. Например, реакция электрофильного замещения водорода бензольного кольца на нитрогруппу $-\text{NO}_2$ производится с помощью нитрующей смеси — раствора концентрированной азотной кислоты в безводной серной кислоте. В протогенном растворителе азотная кислота теряет кислотные свойства и принимает протон от серной кислоты:



Далее образовавшийся катион внутримолекулярно дегидратируется:



Выделяющиеся катионы нитроила NO_2^+ атакуют бензольное кольцо по схеме



образуя нитропроизводное.

Важнейшее значение имеет и то, что протолитическая теория способна прогнозировать кислотно-основные свойства веществ не только в водных, но и в неводных растворителях. Здесь главный принцип теории: кислотные или основные свойства любого протолита очень сильно зависят *от природы растворителя*. Поэтому теория является основой кислотно-основного титрометрического анализа, использующего методы титрования в неводных растворах. Применение широкого набора растворителей позволяет значительно расширить возможности этой области аналитической химии.

Изучение реакций в неводных средах позволило открыть совершенно новую область неорганического синтеза. Неводные растворители дали возможность получить огромное число неорганических веществ, совершенно не похожих на вещества, извлекаемые из водных растворов.

6.6. Термодинамика электролитической диссоциации

Теория Аррениуса причин электролитической диссоциации не объясняет. Теория Брёнстеда—Лоури ставит во главу угла идею химического взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, заменяя аррениусовское понятие электролитической диссоциации понятием протолиза, т. е. передачей протона от молекулы кислоты к молекуле основания. Согласно этой идее решающая роль в распаде электролита на ионы отводится природе растворителя. Неслучайно главные термины теории — «протофильный растворитель», «протогенный растворитель», «амфипротонный растворитель», «апротонный растворитель».

Обсудим процесс диссоциации (протолиза) с термодинамической точки зрения, не вникая в молекулярную картину явления. Выберем в качестве примера хлороводород, образующий в водном растворе сильную кислоту, и дадим объяснение процессу диссоциации очень прочных, малополярных молекул HCl на ионы H^+ и Cl^- .

1) В газовой фазе при комнатной температуре гомолитический разрыв связи $\text{H}-\text{Cl}$ с образованием свободных атомов H и Cl невозможен. Согласно термодинамическим данным реакция



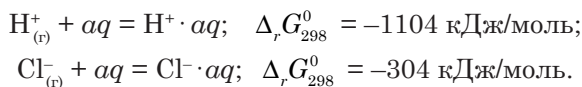
эндотермическая, сопровождающаяся сильным повышением энтальпии: $\Delta_r H_{298}^0 = +432$ кДж/моль. Как следствие, степень диссоциации HCl в процессе (6.67) составляет ничтожно малую величину $\alpha = 4,3 \cdot 10^{-36}$ (при давлении 1 бар). Заметная диссоциация HCl на атомы начинается только при 2500 К, здесь $\alpha = 0,02$.

2) Оценим возможность гетеролитического разрыва химической связи, приводящего к образованию газообразных ионов:



На гетеролитический разрыв дополнительно расходуется энергия переноса электронов от атомов H к атомам Cl , равная энергии ионизации $J_{\text{H}} = +1318$ кДж/моль, сложенной с электронным сродством $E_{\text{Cl}} = -355$ кДж/моль. Поэтому энтальпия реакции (6.68) представляет собой огромную величину: $\Delta_r H_{298}^0 = 432 + 1318 - 355 = +1395$ кДж/моль. Очень велика и ее энергия Гиббса: $\Delta_r G_{298}^0 = +1373$ кДж/моль. Ясно, что реакция (6.68) в газовой фазе исключена.

3) Гетеролитический разрыв связи может быть самопроизвольным, если найдется подходящий компенсирующий процесс, изменяющий знак $\Delta_r G_{298}^0$ с плюса на минус. В водном растворе этим процессом может быть только химическое взаимодействие ионов H^+ и Cl^- с молекулами H_2O , т. е. процесс *гидратации ионов*:



Символ aq обозначает нестехиометрическое количество воды. Указанные энергии гидратации ионов нужно сложить с энергией Гиббса для процесса (6.68). В таком случае $\Delta_r G_{298}^0 = -35$ кДж/моль. Отрицательный знак указывает на термодинамическую возможность образования гидратированных ионов $\text{H}^+ \cdot aq$ и $\text{Cl}^- \cdot aq$.

Вполне закономерный вопрос: а способна ли гидратация нейтральных атомов H и Cl выступить в роли компенсирующего процесса? Это может показаться возможным, если учесть, что диссоциация HCl на атомы не требует столь высоких затрат энергии, как диссоциация на ионы. И все же распад HCl на $\text{H} \cdot aq$ и $\text{Cl} \cdot aq$ невозможен. Энергия гидратации атомов, лишенных электрического заряда, не способна компенсировать энергию, затрачиваемую на гомолитический разрыв химической связи в $\text{H}-\text{Cl}$.

Мы приходим к важному выводу:

Двухкомпонентная система $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ находит энергетически выгодное состояние в виде гидратированных ионов $\text{H}^+ \cdot aq$ и $\text{Cl}^- \cdot aq$. Никакие иные способы ее существования ($\text{HCl} \cdot aq$, $\text{H} \cdot aq$, $\text{Cl} \cdot aq$ и др.) не соответствуют минимуму энергии Гиббса, а потому не реализуются.

Решающую роль при возникновении электролитической диссоциации любых веществ играют молекулы растворителя. Если они химически неактивны, растворенное вещество поведет себя как типичный неэлектролит. Известно, что в бензольном растворе хлороводород и многие другие вещества признаков электролитической диссоциации не обнаруживают. В теории Брёнстеда—Лоури такие растворители называются апротонными, и их молекулы к взаимодействию с протонами неспособны.

6.7. Сольватация (гидратация) ионов

Под термином сольватация понимают взаимодействие между разнородными частицами раствора*. Основой для создания представлений о сольватации молекул и ионов в растворах послужила химическая теория растворов Д. И. Менделеева.

Д. И. Менделеев считал водные растворы совокупностью неустойчивых, постоянно превращающихся друг в друга химических соединений, или гидратов. Позднее термин «гидрат» был заменен более общим термином «сольват», распространенный на растворы любого химического состава. Современные представления о строении растворов допускают существование как относительно устойчивых молекулярных групп (сольватов, гидратов), так и весьма неустойчивых. Например, в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ образуются молекулярные группы типа $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и др. Они являются достаточно устойчивыми и долгоживущими. Однако в системах типа $\text{C}_6\text{H}_6\text{—C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ или $\text{CCl}_4\text{—CBr}_4$ сольваты определенного стехиометрического состава не возникают.

Представления о гидратации ионов были введены И. А. Каблуковым**. Гидратация (в общем случае — сольватация) ионов в растворах сказывается на всем комплексе физических, физико-химических и химических свойств электролита. Прежде всего, она является причиной собственно электролитической диссоциации. Сольватация определяет растворимость и скорость растворения любых веществ (электролитов, неэлектролитов), скорость и механизм химических реакций в растворах, термодинамику химического взаимодействия и природу продуктов взаимодействия. Известно, например, что замена растворителя часто изменяет скорость реакции в тысячи раз или делает реакцию термодинамически запрещенной.

Один из самых важных элементов ионной сольватации — непосредственное химическое взаимодействие иона с молекулами растворителя. В простейшем случае оно имеет электростатическую природу, т. е. сводится к элект-

* Взаимодействие между однородными молекулами, приводящее к образованию достаточно устойчивых молекулярных комплексов, называется ассоциацией; например, $\text{HCOOH} + \text{HCOOH} \rightarrow (\text{HCOOH})_2$.

** Иван Алексеевич Каблуков (1857—1942) — русский физикохимик. Работы в области электрохимии неводных растворов, термохимии, истории химии. Положил начало сближению физической и химической теории растворов. Одновременно с В. А. Кистяковским ввел представление о сольватации ионов (1889—1891). Создатель большой школы физикохимиков в России.

ростатическому взаимодействию ионов с диполями молекул растворителя. При взаимодействии возникают ориентационный и индукционный эффекты, возмущаются электронные состояния иона и молекул растворителя — образуется химическая связь ион-дипольной природы. В итоге ближайшее окружение иона представляет собой соединения между растворенным веществом и растворителем. Такое взаимодействие характерно для ионов тетраалкиламмония ($\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ и др.) в полярных растворителях.

В более сложных случаях между ионом и молекулами растворителя образуются прочные ковалентные связи донорно-акцепторной природы. Они характерны для катионов переходных металлов, растворенных в воде, жидком аммиаке и других растворителях. Сами ионы имеют свободные d - и f -орбитали, а молекулы растворителя — неподеленные электронные пары. Здесь понятия сольватации (гидратации) и комплексобразования неразделимы. Результат донорно-акцепторного взаимодействия в принципе тот же, что и ион-дипольного. На рис. 6.3

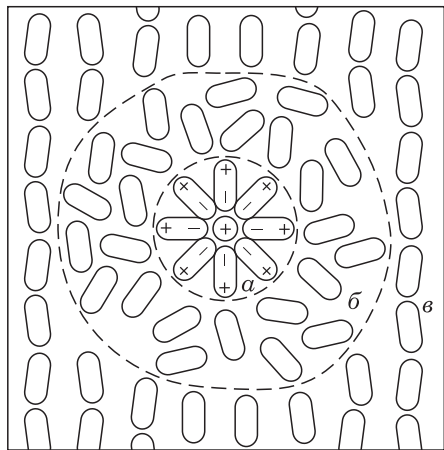


Рис. 6.3. Сольватация катиона в полярном растворителе: a — зона сольватированного иона; b — зона разрушенного растворителя; $в$ — собственная структура растворителя [20].

ближнее окружение иона очерчено пунктирной окружностью (зона a). Это зона сольватированного иона, т. е. иона, окруженного сольватной оболочкой.

При образовании зоны a выделяется энергия сольватации (в водных растворах — энергия гидратации), иногда очень большая. Энтальпия системы при этом понижается. Вследствие значительной упорядоченности вещества в зоне a уменьшается и энтропия. Если ион-дипольное или донорно-акцепторное взаимодействие достаточно сильное, молекулы растворителя в зоне сольватированного иона могут переходить в твердый электролит. Например, при кристаллизации солей из водных растворов выделяются кристаллогидраты $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др.

Другой важнейший элемент ионной сольватации — зона *разрушенного растворителя* (зона b на рис. 6.3). Ее образование вызвано взаимодействием ионов с молекулами растворителя дальнего окружения. В этой зоне молекулы растворителя подвержены преимущественно ориентационной перестройке, в которой растворитель теряет собственную структуру, но приобретает структуру ближайшего окружения иона. Перестройку вызывает силовое электрическое поле иона, а также межмолекулярные силы, действующие со стороны как молекул зоны a , так и молекул собственной структуры растворителя — зоны $в$.

Образование зоны b — эндотермический процесс, требующий затрат энергии, поскольку межмолекулярные взаимодействия в растворителе при этом

нарушаются. Из-за частичного разрушения собственной структуры растворителя увеличивается энтропия системы. Молекулы растворителя в сольватной оболочке непрерывно обмениваются с молекулами растворителя в зоне \bar{b} , а те, в свою очередь, — с молекулами зоны \bar{v} . Поэтому координационное число сольватации n всегда переменное. Целочисленность n понимается так, что среднее время жизни, например, катионного комплекса $(KL_n)^{z+}$ намного выше среднего времени жизни комплексов $(KL_{n-2})^{z+}$, $(KL_{n-1})^{z+}$, $(KL_{n+1})^{z+}$, ...; здесь L — молекула растворителя, играющая роль лиганда.

Итак, образование зон a и \bar{b} сопровождается энтальпийными эффектами разного знака. То же относится к изменениям энтропии. Учтем, что разрыв химических связей в растворяемом веществе требует энергетических затрат и вызывает рост энтропии (разрушается структура вещества). Отсюда становится ясным, что при растворении электролита идут одновременно процессы и с увеличением, и с уменьшением как энтальпии, так и энтропии системы. Суммарное изменение величин определяется природой растворяемого вещества и растворителя, а также концентрацией образующегося раствора и температурой.

В концентрированных растворах электролитов важен еще один элемент сольватации — межионное взаимодействие, о котором речь пойдет в п. 6.8. Таким образом, ионная сольватация — сложный физико-химический процесс, включающий в себя многие виды взаимодействия.

6.8. Сильные электролиты. Межионные взаимодействия

Разделение электролитов на слабые и сильные основано на их склонности к электролитической диссоциации. Разница в поведении растворов сильных и слабых электролитов (как правило, значительная) определяет константа диссоциации. Условно считается, что для слабых электролитов $K_D \leq 10^{-5}$, а для сильных — $K_D \geq 10^{-2}$. Константы диссоциации электролитов средней силы лежат в промежутке между 10^{-5} и 10^{-2} . Установленные границы K_D относительны и никакими физико-химическими условиями не регламентированы.

В не слишком разбавленных растворах ($c_0 \geq 0,01M$) степень диссоциации слабых электролитов значительно меньше единицы, тогда как сильные электролиты диссоциируют более чем на 50 %, а часто намного больше. Примеры сильных электролитов: большинство растворимых неорганических солей; кислоты HCl , HBr , HI , $HClO_3$, $HClO_4$, HNO_3 , H_2SO_4 , $H[BF_4]$, CCl_3COOH и др.; щелочи $NaOH$, KOH , $RbOH$, $Ba(OH)_2$ и др.

Диссоциация сильного электролита создает в растворах высокую ионную концентрацию, что обуславливает сильное *межионное взаимодействие*. Оно имеет электростатическую природу и усиливается с уменьшением расстояния между ионами, т. е. с ростом концентрации раствора. Каждый ион в растворе преимущественно окружен ионами противоположного знака, а ионы одноименного знака стремятся от него отдалиться.

Межионное взаимодействие проявляется на многих физических и физико-химических свойствах растворов электролитов.

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа для растворов бинарных солей типа $NaCl$, KNO_3 , $KClO_4$ заметно больше единицы, но все же меньше

двух. Однако известно, что эти вещества практически полностью распадаются на ионы. Еще большее несоответствие с экспериментом показывают растворы, содержащие бинарный электролит с большим зарядом ионов: MgSO_4 , CaSO_4 и др. Только в очень разбавленных растворах значение коэффициента приближается к двум.

Удельная электрическая проводимость растворов электролитов в широком интервале напряженности электрического поля остается постоянной.

Иными словами, между силой тока и напряженностью поля в растворе соблюдается пропорциональность (выполняется закон Ома). Пропорциональность свидетельствует о наличии свободных носителей зарядов, существующих и в отсутствие электрического поля.

В разбавленных растворах удельная проводимость к сильным электролитам растет пропорционально концентрации c_0 (рис. 6.4). Далее ее рост замедляется, зависимость проходит через максимум, а затем становится убывающей.

Пока концентрация мала, межионные взаимодействия не проявляются, и сопротивление движению сольватированным ионам создает только вязкость растворителя. Поэтому κ растет пропорционально концентрации носителей заряда. Возникающие с повышением концентрации раствора межионные взаимодействия начинают тормозить движение ионов, приводя к отклонению зависимости $\kappa - c_0$ от линейности.

Рис. 6.4. Зависимость удельной электрической проводимости водных растворов электролитов от концентрации

Закон действующих масс для растворов сильных электролитов имеет важные особенности. Концентрационные константы диссоциации, определяемые по (6.12) или (6.13), оправдывают свое название только для слабых электролитов. Для сильных электролитов K_D могут изменяться в десятки раз. Это не значит, что для сильных электролитов закон действующих масс теряет силу. Он остается справедливым в растворах с любой концентрацией ионов, но при подстановке в него не термодинамически равновесных концентраций ионов, а их *термодинамических активностей*.

Термодинамическая активность ионов i -го вида связана с их концентрацией c_i очень простым соотношением (см. п. 5.7):

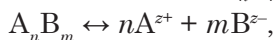
$$a_i = \gamma_i c_i, \quad (6.69)$$

где γ_i — коэффициент активности ионов. Коэффициент активности зависит от многих факторов: природы иона и растворителя, температуры, concentra-

ции раствора и, как следствие, энергии межионных взаимодействий. В предельно разбавленных растворах, где силы взаимодействия между ионами исчезают, $\gamma_i = 1$ и $a_i = c_i$.

Введение понятия активности не раскрывает характера ионных взаимодействий, а является лишь удобным приемом, позволяющим использовать известные термодинамические уравнения в общепринятом виде, но с обязательной заменой всех c_i на a_i .

Для диссоциации сильного электролита $A_n B_m$ любой концентрации,

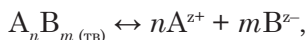


термодинамическая константа диссоциации записывается так:

$$K_D^0 = \frac{a_A^n \cdot a_B^m}{a_{A_n B_m}}, \quad (6.70)$$

где a_A и a_B — активности ионов A^{z+} и B^{z-} электролита, $a_{A_n B_m}$ — активность недиссоциированной (молекулярной) формы электролита.

Для гетерогенного равновесия «твердое тело — раствор сильного электролита»,



термодинамическое произведение растворимости — это величина

$$K_S^0 = a_A^n a_B^m, \quad (6.71)$$

где a_A и a_B — активности ионов A^{z+} и B^{z-} в насыщенном растворе $A_n B_m$.

При постоянстве температуры термодинамические константы K_D^0 и K_S^0 остаются постоянными, если для каждого иона в уравнениях (6.70) и (6.71) будут использованы не равновесные концентрации $[A^{z+}]$ и $[B^{z-}]$, а соответствующие термодинамические активности (6.69).

В табл. 6.6 представлено несколько термодинамических констант диссоциации сильных электролитов и термодинамических произведений растворимости для сильных электролитов.

В концентрированных водных растворах даже такие сильные кислоты как HNO_3 и HClO_4 частично находятся в недиссоциированном состоянии. Это является очевидным следствием уравнения (6.70). При высоких концентрациях сильных электролитов возможна даже ассоциация ионов. Так, в водных растворах хлоридов установлено образование ионов состава BaCl^+ , AgCl_2^- , LiCl_2^- и др., которые диссоциируют при разбавлении раствора. В неводных растворах с малой диэлектрической проницаемостью возможна ассоциация молекулярных форм электролита. Например, для раствора AgNO_3 в пиридине $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ характерно образование комплексного соединения-димера $(\text{AgNO}_3)_2$, обладающего свойствами сильного электролита:



Подобные равновесия приводят к аномальному поведению концентрационной зависимости электропроводности, что составляет предмет изучения в электрохимии растворов.

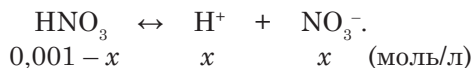
Таблица 6.6

Термодинамические константы диссоциации K_D^0 и термодинамические произведения растворимости K_S^0 для хорошо растворимых сильных электролитов в водных растворах при 25 °С

Электролит	K_D^0	Электролит	K_S^0
HNO_3	43,6	AgNO_3	1,44
H_2SO_4	$1 \cdot 10^3$ $1,2 \cdot 10^{-2}$	AgClO_4	$3,55 \cdot 10^3$
		NaCl	38,02
HCl	$1 \cdot 10^7$	NaClO_4	537,03
HBr	$1 \cdot 10^9$	KCl	8,13
HI	$1 \cdot 10^{11}$	KClO_3	0,132
LiOH	0,675	KClO_4	$1,1 \cdot 10^{-2}$
NaOH	5,9	KNO_3	0,832

Пример 6.13. Рассчитать число недиссоциированных молекул в 1 л раствора 0,001 М HNO_3 при 25 °С. Термодинамическая константа диссоциации $K_D^0 = 43,6$.

Решение. При концентрации электролита 0,001 М можно считать $\gamma_i = 1$ и в соответствии с (6.69) использовать концентрации ионов вместо термодинамических активностей. Запишем процесс диссоциации и укажем равновесные концентрации HNO_3 , H^+ и NO_3^- :



По закону действующих масс:

$$K_D^0 = \frac{x^2}{0,001 - x} = 43,6.$$

Решение уравнения дает $0,001 - x = 2,30 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Умножив полученное число на постоянную Авогадро, найдем $N = 1,38 \cdot 10^{16}$ л⁻¹.

Упражнения

6.1. Вещество массой 0,500 г, имеющее молекулярную формулу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, растворили в 100 мл воды. Температура замерзания такого раствора равна -0,124 °С. К какому классу — электролитов или неэлектролитов — относится это вещество? Криоскопическая постоянная воды 1,84 (кг·К)/моль.

Ответ: неэлектролит или слабый электролит.

6.2. Водный раствор некоторого вещества, концентрация которого 0,011 моль/л, при 20 °С показывает осмотическое давление 0,50 атм. К какому классу — электролитов или неэлектролитов — относится это вещество?

Ответ: сильный электролит; $i = 1,89$.

6.3. Определите значения изотонических коэффициентов для предельно разбавленных водных растворов солей: CuSO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KHSO_4 ; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$; $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$.

Ответ: 2; 3; 3; 3; 5.

6.4. Рассчитайте pH водного раствора 0,0025 М HCOOH при 25 °С. Данные о K_D возьмите из табл. 6.1.

Ответ: 3,23.

6.5. Рассчитайте pH водного раствора 0,0025 М H_3PO_4 при 25 °С, учитывая только первую ступень диссоциации кислоты. Данные о K_D возьмите из табл. 6.1. Чем объяснить, что pH этого раствора значительно ниже, чем pH раствора HCOOH той же концентрации?

Ответ: 2,12.

6.6*. Растворимость диоксида углерода при 25 °С и давлении 1 атм составляет 0,868 его объемов в единице объема воды. Каков pH насыщенного раствора CO_2 при заданных условиях? Для расчета используйте кажущуюся константу диссоциации H_2CO_3 для первой ступени (табл. 6.1).

Ответ: 3,91.

6.7. Как изменится степень диссоциации водного раствора 0,01 М HCN при 25 °С, если в этот раствор дополнительно ввести $6 \cdot 10^{-3}$ М HCl ?

Ответ: $\alpha_1 = 2,81 \cdot 10^{-5}$; $\alpha_2 = 1,32 \cdot 10^{-7}$.

6.8. Рассчитайте степень диссоциации уксусной кислоты в растворе 0,05 М CH_3COOH и в растворе 0,15 М CH_3COOH . Сделайте аналогичные вычисления для раствора, полученного смешением равных объемов таких растворов.

Ответ: $\alpha_1 = 1,86 \cdot 10^{-2}$; $\alpha_2 = 1,08 \cdot 10^{-2}$; $\alpha_3 = 1,32 \cdot 10^{-2}$.

6.9*. Покажите, что pH раствора, полученного смешением (в любых отношениях) двух разбавленных растворов разной концентрации одной и той же слабой кислоты, находится в промежутке между значениями pH исходных растворов.

6.10*. Известно, что 0,1 М раствор некоторой слабой одноосновной кислоты при 25 °С имеет pH = 3,00. Каково значение ΔG^0 процесса диссоциации этой кислоты?

Ответ: 28,5 кДж/моль.

6.11. Связь констант химического равновесия K_1 и K_2 , соответствующих температурам T_1 и T_2 , описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2},$$

где ΔH — энтальпия процесса в интервале температур от T_1 до T_2 . Пользуясь данными табл. 6.2, рассчитайте энтальпию диссоциации воды при комнатной температуре.

Ответ: +57,0 кДж/моль в интервале от 20 до 25 °С.

6.12. Рассчитайте степень диссоциации воды при 75 °С. Как изменится степень диссоциации, если в воду добавить: а) 0,01М HCl ; б) 0,01М KOH ?

Ответ: $8,2 \cdot 10^{-9}$; $3,7 \cdot 10^{-13}$; $3,7 \cdot 10^{-13}$.

6.13. Рассчитайте pH раствора $1 \cdot 10^{-7}$ М КОН при 25 °С.

Ответ: 7,21.

6.14*. Рассчитайте степень диссоциации синильной кислоты HCN в предельно разбавленном растворе ($c_0 \rightarrow 0$) при 25 °С. Всегда ли справедливо утверждение, что в предельно разбавленных растворах степень диссоциации слабых электролитов обращается в единицу? Почему?

Ответ: $7,84 \cdot 10^{-3}$.

6.15. Рассчитайте константу диссоциации одноосновной кислоты, которая в предельно разбавленном водном растворе при 25 °С диссоциирует на 95 %.

Ответ: $1,9 \cdot 10^{-6}$.

6.16. К раствору 0,024 М HCN прибавили равный объем раствора 0,024 М КОН. Какая доля молекул HCN не вступит в реакцию нейтрализации?

Ответ: 3,20 %.

6.17. К 1 л раствора 0,1 М HCOOH + 0,1 М C_6H_5OH прибавили 4,00 г NaOH. Какая соль — формиат натрия или фенолят натрия — присутствует в растворе?

6.18. Рассчитайте pH и степень гидролиза соли в растворе 0,012 М KCN при 25 °С.

Ответ: 10,6; 3,20 %.

6.19. Как изменится степень гидролиза цианида калия в 0,012 М KCN (см. задачу 6.18), если раствор будет содержать 0,04 М КОН?

Ответ: уменьшится в 100 раз.

6.20. Как изменится степень гидролиза цианида калия в 0,012 М KCN (см. задачу 6.18), если в раствор дополнительно ввести 0,04 М HCN?

Ответ: уменьшится в 100 раз.

6.21. Рассчитайте концентрацию MgF_2 в насыщенном водном растворе при 25 °С. Необходимые данные возьмите из табл. 6.3.

Ответ: $2,84 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

6.22. Рассчитайте растворимость $Mg(OH)_2$ при 25 °С в чистой воде и в растворе 0,05 М $MgSO_4$. Почему во втором случае она намного ниже первой? Необходимые данные возьмите из табл. 6.3.

Ответ: $5,40 \cdot 10^{-4}$ и $5,62 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

6.23. Рассчитайте концентрацию ионов железа Fe^{2+} в насыщенном растворе $Fe(OH)_2$, pH которого поддерживается на уровне 9,25. Необходимые данные возьмите из табл. 6.3.

Ответ: $4,14 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

6.24*. Сравните растворимость хлорида серебра в растворе 0,02 М NaCl: а) учитывая только произведение растворимости AgCl, равное $1,8 \cdot 10^{-10}$; б) принимая во внимание способность ионов Ag^+ к образованию комплексных ионов $AgCl_2^-$. Константа образования комплекса равна $1,15 \cdot 10^2$.

Ответ: $9,0 \cdot 10^{-9}$ и $9,4 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

6.25. Обоснуйте термодинамическую возможность реакций ионного обмена в водном растворе при комнатной температуре:

- а) $\text{HCl (0,1M)} + \text{KOH (0,1M)} \rightarrow \dots$;
- б) $\text{HCOOH (0,1M)} + \text{KOH (0,1M)} \rightarrow \dots$;
- в) $\text{Mg(OH)}_{2(\text{тв})} + 2\text{HNO}_3 (0,5 \text{ M}) \rightarrow \dots$;
- г) $\text{Mg(OH)}_{2(\text{тв})} + 2\text{HCOOH (0,5 M)} \rightarrow \dots$;
- д) $\text{AgCl}_{(\text{тв})} + \text{KBr (0,5 M)} \rightarrow \dots$

Необходимые количественные данные возьмите из табл. 6.1—6.3.

6.26. Обоснуйте термодинамическую возможность реакции ионного обмена в водном растворе при комнатной температуре:

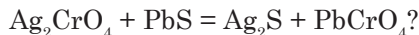


Произведение растворимости гидроксида меди равно $5,6 \cdot 10^{-20}$. Гидролизом сульфида натрия пренебречь.

6.27. Рассчитайте концентрацию раствора KBr, ниже которой взаимодействие твердого AgCl с KBr станет термодинамически невозможным (см. задачу 6.25, д). Изменится ли результат расчета, если вместо раствора KBr взять раствор KI? Почему?

Ответ: $3,7 \cdot 10^{-8}$; $1,7 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

6.28*. В чистой воде приготовлена суспензия двух малорастворимых веществ: Ag_2CrO_4 и PbS. Возможна ли между этими веществами реакция ионного обмена:



Произведения растворимости Ag_2CrO_4 , PbS, Ag_2S и PbCrO_4 соответственно равны $1,2 \cdot 10^{-12}$; $8,7 \cdot 10^{-29}$; $7,2 \cdot 10^{-50}$ и $2,8 \cdot 10^{-13}$. Будет ли это взаимодействие столь же быстрым, как, например, реакция, возникающая при смешении растворов AgNO_3 и NaCl? Почему?

Ответ: реакция возможна.

6.29. Определите в уравнениях реакций протолиза сопряженные пары «кислота—основание»:

- а) $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$;
- б) $\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$;
- в) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$;
- г) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$;
- д) $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HClO} + \text{OH}^-$;
- е) $\text{B(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B(OH)}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$;
- ж) $\text{HSO}_4^- + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$;
- з) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{Cl}^-$;
- и) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HF} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{F}^-$.

6.30. Почему приведенные в табл. 6.5 константы кислотности K_a и константы основности K_b численно совпадают с константами диссоциации K_D кислот и оснований (см. табл. 6.1), хотя физико-химический смысл этих констант различен?

6.31. На основе табл. 6.1 рассчитайте константы основности K_b для водных растворов следующих оснований: NO_2^- , HCOO^- , $\text{CH}_2\text{F-COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$.

Ответ: $1,95 \cdot 10^{-11}$; $5,65 \cdot 10^{-11}$; $3,83 \cdot 10^{-12}$; $1 \cdot 10^{-4}$.

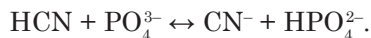
6.32. Рассчитайте степень протолиза следующих кислот в водных растворах: 0,45 М HNO_2 ; 0,02 М HCN ; 0,2 М $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; 0,01 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Необходимые для расчета данные найдите в табл. 6.1 и 6.5.

Ответ: $3,32 \cdot 10^{-2}$; $2,0 \cdot 10^{-4}$; $8,15 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4}$.

6.33. Рассчитайте константу протолитического равновесия для взаимодействия в водном растворе азотистой кислоты HNO_2 и ацетат-ионов CH_3COO^- при 25 °С.

Ответ: 29,2.

6.34. Рассчитайте константу протолитического равновесия для взаимодействия в водном растворе при 25 °С:



Ответ: $6,3 \cdot 10^2$.

6.35. Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего 0,03 М HCOOH и 0,02 М HCOONa . Как изменится pH этого раствора, если его разбавить водой в 50 раз?

Ответ: 3,59 и 3,83.

6.36*. Буферный раствор приготовлен смешением равных объемов растворов 0,09 М CH_3COONa и 0,05 М HCl . Каков pH раствора? Как изменится pH этого раствора, если на каждый литр его добавить 0,40 г твердого NaOH ?

Ответ: 4,66; 5,06.

6.37. Сравните степени диссоциации уксусной кислоты ($K_D = 1,754 \cdot 10^{-5}$) и азотной кислоты (термодинамическая $K_D^0 = 43,6$) в предельно разбавленных водных растворах при 25 °С.

Ответ: 0,994 и $(1-2,3 \cdot 10^{-9})$.

6.38*. Рассчитайте степени диссоциации серной кислоты по первой и по второй ступени в предельно разбавленном водном растворе при 25 °С. Сведения о термодинамических константах диссоциации H_2SO_4 даны в табл. 6.6.

Ответ: $(1-8,3 \cdot 10^{-16})$ и $(1-8,3 \cdot 10^{-6})$.

Глава 7

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика заполняет тот пробел, который существует в термодинамике равновесных процессов. Она принимает во внимание *фактор времени*, определяющий скорость протекания процесса. Действительно, химическая термодинамика рассматривает лишь возможность химической реакции, которая выражается условием $\Delta_r G < 0$. Но скорость прихода системы в состояние равновесия не зависит от $\Delta_r G$. Даже если $\Delta_r G$ — сильно отрицательная величина, то из этого еще не следует, что данная реакция пойдет с заметной скоростью. Дело в том, что скорость реакции зависит от других, кинетических, факторов.

Химическая кинетика изучает скорость химических реакций и механизм их протекания, т. е. реакционный путь, по которому система переходит из начального состояния в конечное.

Химическая кинетика анализирует различные теоретические варианты взаимодействия реагентов и сравнивает их с экспериментальными данными. Это сравнение, как будет показано ниже, позволяет лишь утверждать, что предполагаемый реакционный путь реакции (ее механизм) не противоречит эксперименту. Однако абсолютно строгое теоретическое доказательство выбранного механизма, к сожалению, дать невозможно.

7.1. Скорость химической реакции

Почему химические реакции протекают с различной скоростью? Для ответа на этот вопрос необходимо дать определение скорости реакции и рассмотреть методы ее расчета. Нужно также выяснить, что происходит на реакционном пути от исходных веществ до продуктов реакции, т. е. определить среднее звено цепочки: *исходные вещества (реагенты) → промежуточные вещества (интермедиаты) → продукты реакции*.

Скорость реакции определяется числом элементарных стадий химического взаимодействия в единицу времени: для гомогенных

реакций — в единице объема, для гетерогенных — на единице поверхности раздела фаз.

Под элементарной стадией (элементарным актом) взаимодействия понимается активное столкновение частиц — атомов, молекул, ионов, радикалов, — приводящее к образованию промежуточного вещества или продукта реакции.

Скорость протекания реакции обычно изучают, наблюдая за изменением концентраций исходных веществ или продуктов реакции. Например, в гомогенной реакции синтеза аммиака из водорода и азота



протекающей при постоянном объеме, скорость можно определить по временному изменению концентрации любого из трех веществ (см. рис. 4.16, а). Из рисунка следует, что скорости расходования H_2 и N_2 и образования NH_3 различны: на 3 моль H_2 расходуется 1 моль N_2 и образуется 2 моль NH_3 . Поэтому крутизна этих кривых различна, и скорости, определенные по этим трем реагентам, должны быть связаны между собой стехиометрическими коэффициентами уравнения (7.1).

Возьмем в качестве примера зависимость концентрации пероксида водорода от времени в соответствии с уравнением реакции разложения:



При переходе реакционной системы из точки 1 кривой в точку 2 за временной интервал $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ концентрация H_2O_2 уменьшилась на величину $\Delta c = c_2 - c_1$ (рис. 7.1, а). Тогда *средняя скорость* может быть выражена отношением

$$v = -(c_2 - c_1)/(\tau_2 - \tau_1) = -\Delta c/\Delta\tau.$$

Знак «минус» перед дробью поставлен с той целью, чтобы скорость была положительной величиной.

Однако за время $\Delta\tau$ наклон кривой уменьшился. Это значит, что истинная скорость реакции в точке 2 меньше, чем в точке 1. Для определения *истинной скорости* в заданной точке с, τ -кривой, например, в точке 1 (рис. 7.1, б), необходимо уменьшить интервал времени $\Delta\tau$, максимально приблизив его к точке 1 (показано изогнутой стрелкой). В пределе $\Delta\tau$ превращается в бесконечно малую величину $d\tau$, а изменение концентрации — в бесконечно малую величину dc . Тогда при постоянном объеме реакционной системы V:

$$v = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta c}{\Delta\tau} \right)_V = -\left(\frac{dc}{d\tau} \right)_V. \quad (7.2)$$

В этом частном случае истинная скорость реакции равна первой производной концентрации исходного вещества по времени, взятой с противоположным знаком*.

* Математически выражение (7.2) читается так: «истинная скорость химической реакции в данный момент времени равна пределу отношения $\Delta c/\Delta\tau$ при $\Delta\tau$, стремящемся к нулю».

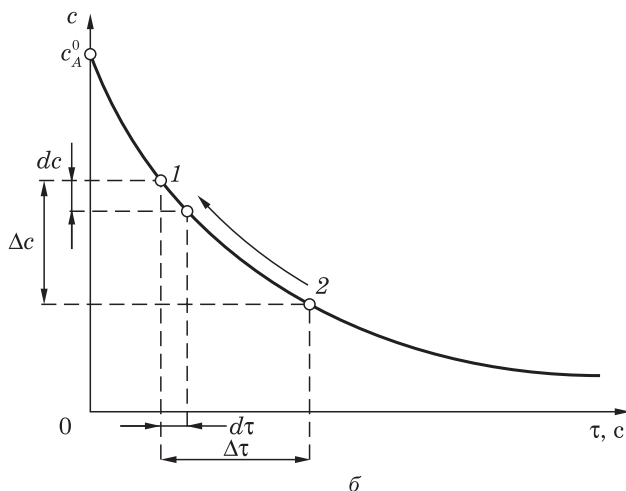
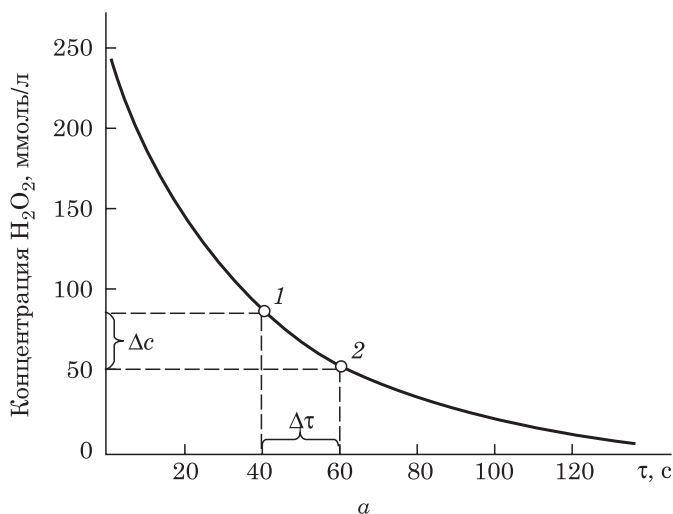


Рис. 7.1. Определение средней скорости реакции по зависимости концентрации H_2O_2 от времени (а) и истинной скорости реакции с переходом к производной концентрации по времени (б)

Обратимся снова к уравнению реакции (7.1). Поскольку при образовании двух молекул NH_3 расходуются три молекулы H_2 и одна молекула N_2 , то скорости, определенные по этим веществам, связаны соотношениями

$$v = -\frac{1}{3} \frac{dc_{\text{H}_2}}{d\tau} = -\frac{dc_{\text{N}_2}}{d\tau} = +\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{NH}_3}}{d\tau}. \quad (7.3)$$

Из (7.3) следует, что все три скорости будут равны друг другу, если скорость по водороду уменьшить в три раза, а по аммиаку — в два раза.

Цепочка равенств (7.3) лежит в основе определения скорости любого *гомогенного* химического процесса.

Скорость гомогенной химической реакции, протекающей при постоянстве объема V реакционной системы, определяется как

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \left(\frac{dc_i}{d\tau} \right)_V, \quad (7.4)$$

где c_i — концентрация i -го участника (исходного вещества или продукта) в момент времени τ .

В определении (7.4) стехиометрический коэффициент ν_i считается отрицательным для исходного вещества и положительным для продукта реакции. В таком случае скорость реакции — всегда положительная величина. Действительно, для любого исходного вещества $dc_i/dt < 0$ (концентрация со временем убывает), но и $\nu_i < 0$; для любого продукта реакции $dc_i/dt > 0$ (концентрация со временем возрастает), однако $\nu_i > 0$.

Геометрически первую производную концентрации по времени можно определить, проведя касательную к кривой $c = f(\tau)$ в заданной точке и найдя тангенс угла ее наклона к оси времени.

Пример 7.1. В химическом реакторе постоянного объема производили синтез аммиака: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$. В процессе взаимодействия регистрировали концентрации H_2 и NH_3 . Зависимости $c_i = f(\tau)$ изображены на рис. 7.2. Найдите скорость реакции в момент времени $\tau = 110$ с на основе графических данных.

Решение. Проведем касательные к обоим кривым в точке $\tau = 110$ с и рассчитаем тангенс угла наклона касательной к оси времени. Для этого в образовавшихся прямоугольных треугольниках находим отношение катета Δc_i (с учетом размерности) и катета $\Delta \tau$ (с учетом размерности)*.

Тангенс угла наклона касательной на рис. 7.2, а, взятый с противоположным знаком, есть скорость реакции по водороду:

$$\text{tg } \alpha = \frac{dc_{\text{H}_2}}{d\tau} = - \frac{\text{Длина катета } OA}{\text{Длина катета } OB} = - \frac{0,230 \text{ моль / л}}{225 \text{ с}} = -1,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль / (л} \cdot \text{с)},$$

отсюда $v_{\text{H}_2} = -\text{tg } \alpha = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль / (л} \cdot \text{с)}$.

Тангенс угла наклона касательной на рис. 7.2, б, взятый с собственным знаком, есть скорость реакции по аммиаку:

$$\text{tg } \alpha = \frac{dc_{\text{NH}_3}}{d\tau} = \frac{\text{Длина катета } O'A'}{\text{Длина катета } B'O'} = \frac{0,116 \text{ моль / л}}{170 \text{ с}} = 0,68 \cdot 10^{-3} \text{ моль / (л} \cdot \text{с)},$$

отсюда $v_{\text{NH}_3} = \text{tg } \alpha = 0,68 \cdot 10^{-3} \text{ моль / (л} \cdot \text{с)}$.

Значения v_{H_2} и v_{NH_3} различаются, что является следствием разных стехиометрических коэффициентов (-3 у H_2 и $+2$ у NH_3). Однако, определяя скорость реакции как (7.4), получим единственное значение, не зависящее от выбора участника реакции:

$$v = \frac{1}{-3} \cdot \frac{dc_{\text{H}_2}}{d\tau} = \frac{1}{+2} \cdot \frac{dc_{\text{NH}_3}}{d\tau} = 3,40 \cdot 10^{-4} \text{ моль / (л} \cdot \text{с)}.$$

* Необходимо предостеречь от распространенной грубой ошибки, заключающейся в нахождении $\text{tg } \alpha$ (см. рис. 7.2) путем измерения угла α в градусах (по транспортиру) с последующим переходом к тригонометрической функции.

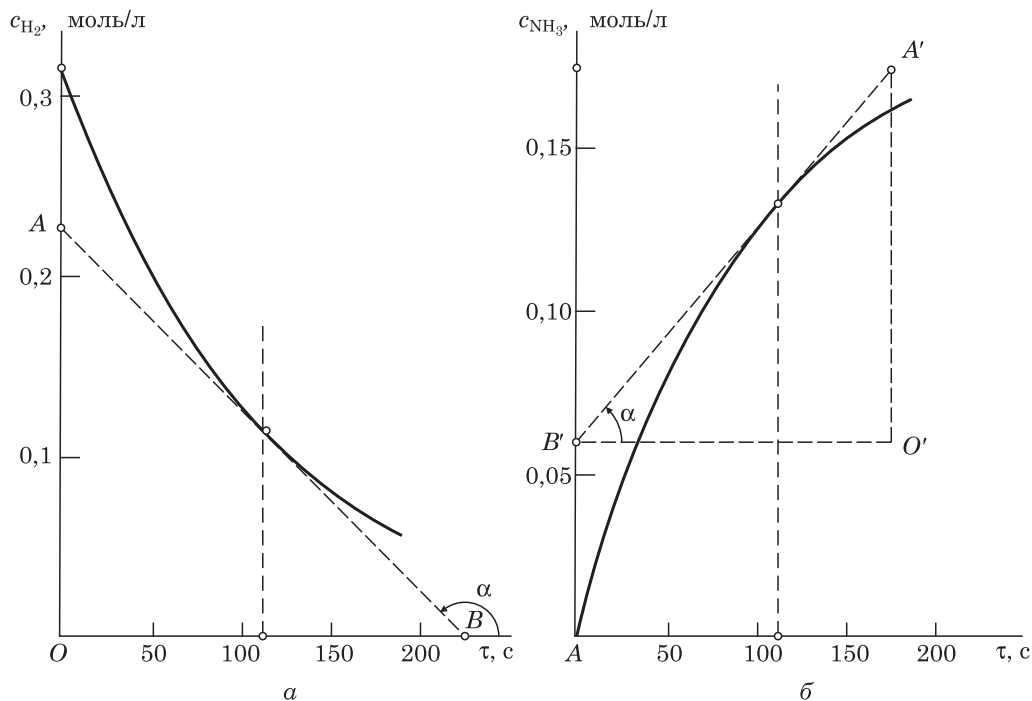


Рис. 7.2. Определение скорости реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ по водороду (а) и по аммиаку (б) методом графического дифференцирования

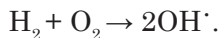
7.2. Основные понятия химической кинетики

Стехиометрические уравнения, с помощью которых принято изображать химические реакции, очень редко отражают реальный путь перехода исходных веществ в продукты взаимодействия. Почти всегда исходные вещества вначале превращаются в *промежуточные вещества (интермедиаты)*. Это неустойчивые или относительно устойчивые вещества, которые далее реагируют или друг с другом, или с самими реагентами, или распадаются на какие-нибудь новые частицы. В итоге многоступенчатых превращений образуются продукты реакции.

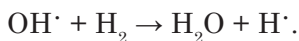
Химическая реакция называется *простой*, или *элементарной*, если превращение исходных веществ в конечные продукты осуществляется в одну элементарную стадию. Если же стехиометрическое уравнение реакции реализуется более чем одной элементарной стадией, такая реакция называется *сложной*, или *многостадийной* (см. п. 7.3). В многостадийном случае говорят о *механизме химической реакции*.

Механизм химической реакции — это совокупность всех элементарных стадий (элементарных актов), в результате которых реализуется стехиометрическое превращение исходных веществ в конечные продукты.

У каждой сложной реакции природа интермедиатов, их количество, время жизни, дальнейшие пути превращения — разные. Например, элементарный акт, с которого начинается реакция окисления водорода кислородом, выглядит так:



Гидроксидные свободные радикалы* $\text{OH}\cdot$ участвуют в последующих элементарных стадиях:



Время осуществления элементарной стадии очень мало: $\sim 10^{-13}$ с.

Стехиометрическое уравнение элементарной стадии всегда реально отражает данный акт превращения. Например, в последней записи указаны исходные частицы ($\text{OH}\cdot$ и H_2) и продукты их взаимодействия (H_2O и $\text{H}\cdot$). Появление каких-либо иных частиц, кроме указанных, здесь невозможно.

Главная характеристика элементарной стадии — ее *молекулярность*.

Молекулярность элементарной стадии — минимальное число частиц, необходимое для ее реализации.

Различают *мономолекулярные*, *бимолекулярные* и *тримолекулярные* элементарные стадии. Тетрамолекулярные стадии, вследствие крайне малой вероятности одновременного столкновения четырех частиц, неизвестны. Пример элементарных стадий разной молекулярности:



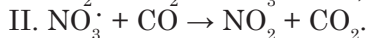
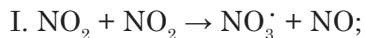
В последнем примере X — это частица, уносящая избыток энергии водородных атомов, объединяющихся в молекулу. В роли частицы X обычно выступают молекулы примесей, содержащихся в реакционной системе.

Понятие молекулярности реакции применимо только к одностадийным реакциям. Для многостадийных реакций это понятие лишено смысла.

Как сказано выше, подавляющее большинство реакций протекает в несколько стадий (чаще всего моно- или бимолекулярных). В качестве примера рассмотрим взаимодействие диоксида азота и монооксида углерода в газовой фазе. Стехиометрическое уравнение этой реакции:



Установлено, что реакция протекает в две стадии:



* Свободный радикал — частица (как правило, неустойчивая), содержащая один или несколько неспаренных электронов на внешней электронной оболочке; например, $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\cdot\text{O}$. Неспаренные электроны отмечают точками. Свободные радикалы могут иметь и электрический заряд.

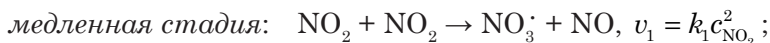
Каждую из этих стадий можно назвать бимолекулярной элементарной реакцией. На первой стадии происходит столкновение двух молекул NO_2 , в результате чего атом кислорода переходит от одной молекулы NO_2 к другой. На второй стадии образовавшийся интермедиат NO_3 передает атом кислорода молекуле CO . Интермедиат NO_3 не входит в число реагентов и продуктов реакции: он образуется в одной элементарной стадии и поглощается в другой. Алгебраическое суммирование отдельных стадий I и II приводит к общему стехиометрическому уравнению реакции (7.5).

Для выяснения механизма и расчета скорости реакции очень важно понятие *порядка реакции*.

Порядок реакции $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow \text{Продукты}$ **определяется суммой показателей степеней в кинетическом уравнении** $v = k c_{\text{A}}^m c_{\text{B}}^n$, **т. е. суммой** $m + n$.

Различают общий (суммарный) порядок реакции и порядок по каждому из взаимодействующих веществ, если определяют один из показателей степени (m или n).

Для экспериментального определения порядка реакции необходимо установить *лимитирующую (контролирующую, скоростьопределяющую, самую медленную)* стадию, которая и будет задавать общую скорость процесса. Например, в реакции (7.5) двум элементарным стадиям соответствуют следующие кинетические уравнения:



Реакция (7.5) является реакцией второго порядка по реагенту NO_2 и нулевого порядка по реагенту CO (он участвует лишь в быстрой стадии). Интермедиаты типа NO_3 часто образуются в очень низких, экспериментально не обнаруживаемых, концентрациях и не входят в общее выражение скорости процесса.

7.3. Классификация сложных реакций

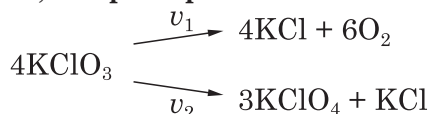
Итак, химическая реакция, представленная более чем одной элементарной стадией, называется сложной. Сложные реакции могут быть обратимыми, параллельными, последовательными, цепными.

Обратимыми реакциями называют реакции, в которых превращение исходных веществ в продукты взаимодействия сопровождается одновременным превращением продуктов взаимодействия в исходные вещества:



Каждый из таких процессов характеризуется собственным набором кинетических параметров. Обратимые реакции прекращаются, когда в реакционной системе присутствуют непрореагировавшие исходные вещества — наступает химическое равновесие.

Параллельными реакциями называют связанную систему реакций, имеющих одни и те же исходные вещества, но различные конечные продукты, например:



Скорость системы параллельных реакций равна сумме скоростей отдельных стадий: $v = v_1 + v_2$. Общая скорость параллельных реакций определяется скоростью *самой быстрой стадии*. Например, при термическом разложении KClO_3 в присутствии катализатора MnO_2 предпочтителен первый путь ($v_1 \gg v_2$). В данном случае скорость превращения KClO_3 практически определяется скоростью v_1 .

Последовательными реакциями называют связанную систему отдельных стадий процесса, протекающих последовательно, одна за другой, причем продукты предшествующей стадии являются исходными веществами в последующей стадии: $\text{A} \xrightarrow{v_1} \text{B}$ и $\text{B} \xrightarrow{v_2} \text{C}$.

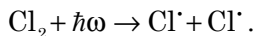
Общая скорость такого сложного процесса определяется *самой медленной (лимитирующей) стадией**.

Особой разновидностью последовательных реакций являются *цепные реакции*.

Цепными реакциями называются реакции, где периодически повторяется несколько элементарных стадий, в которых расходуются и вновь возникают химически активные частицы (чаще всего — это свободные радикалы).

Основными стадиями цепных реакций являются *стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепи*.

Зарождение цепи — это стадия, в которой из молекул образуются свободные радикалы. Например, при синтезе HCl из водорода и хлора под воздействием кванта света разрывается связь в молекуле Cl_2 с образованием одноатомных свободных радикалов $\text{Cl}\cdot$:



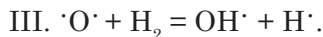
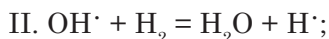
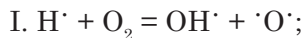
Далее следует продолжение цепи:



В данном случае элементарные стадии не увеличивают числа свободных радикалов: из одного радикала возникает один.

Однако разветвление цепи протекает с увеличением числа свободных радикалов. Примером служит окисление водорода кислородом, фрагмент цепочки элементарных стадий выглядит так:

* Здесь уместна аналогия с движением потока автомобилей в одну колонну через туннель. Общая скорость движения всего потока определяется скоростью самого медленного автомобиля.



Стадии I и III из одного свободного радикала образуют два. Они начинают разветвление цепи, которое может привести к лавинообразному процессу и даже к взрыву. Схема разветвленной цепной реакции приведена на рис. 7.3.

Наконец, обрыв цепи — это элементарная стадия цепной реакции, приводящая к исчезновению радикалов; например, $\text{H}^\cdot + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{HCl}$.

Большой вклад в развитие учения о цепных реакциях сделал советский ученый Н. Н. Семенов*.

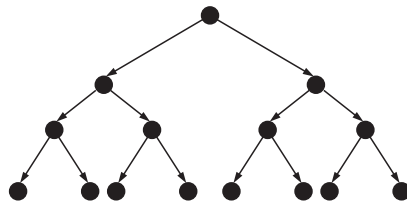


Рис. 7.3. Схема разветвленной цепной реакции

7.4. Закон действующих масс

Закон действующих масс для скорости реакции, или *основной постулат химической кинетики* устанавливает зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Он был открыт норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге (1864).

В современной формулировке закон действующих масс для скорости реакции утверждает:

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, определяемые механизмом данного процесса.

К примеру, выражение закона действующих масс для прямой реакции синтеза аммиака $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ запишется так:

$$\bar{v} = \bar{k} c_{\text{H}_2}^m \cdot c_{\text{N}_2}^n.$$

Коэффициент пропорциональности \bar{k} представляет собой важнейшую физико-химическую величину, которая называется *константой скорости химической реакции*. В данном случае — это константа скорости прямой реакции.

Константа скорости имеет простой физический смысл. Она численно равна скорости данной реакции, когда концентрации всех реагирующих веществ *равны единице* (например, когда $c_{\text{H}_2} = c_{\text{N}_2} = 1$ моль/л). Константа скорости зависит от природы химической реакции (т. е. от природы реагентов, продуктов

* Николай Николаевич Семенов (1896—1986) — крупнейший советский физикохимик, один из основоположников химической физики. Труды в области теории цепных реакций, теории теплового взрыва, горения газов, управления химическими реакциями. Ему принадлежит открытие явления энергетического разветвления цепей в химических реакциях. Нобелевская премия (1956).

взаимодействия, растворителя) и от температуры. От концентрации реагирующих веществ константа скорости не зависит.

Если химический процесс обратим, как в случае синтеза аммиака, то закон действующих масс будет выполняться и для обратной реакции:

$$\bar{v} = \bar{k} c_{\text{NH}_3}^q.$$

Константа скорости обратной реакции \bar{k} наделена теми же свойствами, что и k . Однако константы скорости прямой и обратной реакции не равны друг другу.

Недопустимо смешивать понятие скоростей v , \bar{v} и v . Вычисляемая по временному изменению концентраций веществ (уравнение (7.4)) скорость v фактически представляет собой разность скоростей прямой и обратной реакции:

$$v = \bar{v} - \bar{v}.$$

Но когда скорость прямой реакции значительно превалирует над скоростью обратной ($\bar{v} \gg \bar{v}$), скорости v и v практически совпадают: $v \approx \bar{v}$. Напомним, что в состоянии химического равновесия $\bar{v} = \bar{v}$, а $v = \bar{v} - \bar{v} = 0$; однако при этом $\bar{v} \neq 0$ и $v \neq 0$.

В элементарных руководствах по химии часто встречается неверное положение о том, что показатели степеней m , n и q равны стехиометрическим коэффициентам реакции:

$$\bar{v} = \bar{k} c_{\text{H}_2}^3 c_{\text{N}_2} \quad \text{и} \quad \bar{v} = \bar{k} c_{\text{NH}_3}^2.$$

Это положение справедливо только тогда, когда рассматриваемый химический процесс протекает в одну стадию. Однако почти все химические реакции многостадийны, и для них показатели m , n , q , ..., как сказано в формулировке закона действующих масс, будут определяться не стехиометрией процесса, а его механизмом.

Обоснование закона действующих масс для элементарной реакции может быть сделано на основе общих положений теории вероятностей.

Для осуществления элементарного акта реакции



необходимо столкновение молекул реагентов А и В. Вероятность того, что молекула А окажется в некоторой точке реакционного пространства, пропорциональна концентрации вещества А, т. е. $w_A = k_A c_A$. Вероятность того, что молекула В окажется в этой же точке, пропорциональна концентрации вещества В, т. е. $w_B = k_B c_B$. Молекулы движутся независимо друг от друга; следовательно, вероятность их одновременного попадания в одну и ту же точку пространства равна произведению вероятностей независимых событий:

$$w_{AB} = w_A w_B = k_A k_B c_A c_B.$$

Скорость реакции (7.6) пропорциональна вероятности столкновения молекул реагентов: $\bar{v} = k \cdot w_{AB} = k \cdot k_A k_B c_A c_B$.

Заменив произведение трех коэффициентов пропорциональности коэффициентом \bar{k} , получим математическое выражение закона действующих масс для прямой реакции второго порядка:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot c_A c_B.$$

Коэффициент \bar{k} имеет смысл константы скорости.

7.5. Кинетика гомогенных реакций разного порядка

Рассмотрим кинетические закономерности гомогенных реакций различного порядка, считая, что превращение исходного вещества А в продукт (или набор продуктов) взаимодействия R представляет собой необратимый процесс: $\bar{v} \gg \bar{v}$.

Реакции нулевого порядка ($n = 0$). Скорость химической реакции



не зависит от концентрации реагента А. Поэтому в течение всего процесса скорость остается постоянной. Это происходит оттого, что концентрация c_A возводится в нулевую степень, и скорость реакции равна константе скорости:

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^0 = k. \quad (7.7)$$

К примеру, скорость гетерогенного разложения некоторых химических соединений на поверхности твердого тела не зависит (до определенного момента) от их концентрации в объеме реакционной системы.

Уравнение (7.7) представляет собой *дифференциальную форму* кинетического уравнения для реакций нулевого порядка. Однако порядок реакции определяется более точно и быстро на основе кинетических уравнений $c_A = f(\tau)$, записанных в *интегральной форме*. Чтобы перейти к интегральной форме, нужно в (7.7) разделить переменные:

$$-dc_A = k d\tau.$$

Далее проводится неопределенное интегрирование обеих частей уравнения:

$$-\int dc_A = \int k d\tau.$$

Отсюда

$$-c_A = k\tau + b, \quad (7.8)$$

где b — произвольная постоянная интегрирования. Для ее нахождения учтем начальные условия химического процесса. В начальный момент наблюдения за реакцией ($\tau = 0$) концентрация реагента А равна исходному значению c_A^0 . Поэтому из (7.8) находим $b = -c_A^0$ и тогда

$$c_A = c_A^0 - k\tau. \quad (7.9)$$

Уравнение (7.9) — это кинетическое уравнение в интегральной форме для реакции нулевого порядка. Оно представляет собой уравнение прямой линии $y = ax + b$, где $c_A = y$, $k = a$, $\tau = x$, $c_A^0 = b$. В таких реакциях текущая концентрация c_A линейно уменьшается со временем (рис. 7.4).

Константу скорости k определяют по тангенсу угла наклона прямой в координатах $c_A - \tau$ (т. е. $k = -\tan \alpha$) или вычисляют по формуле (7.9): $k = 1/\tau(c_A^0 - c_A)$. Константа скорости реакции нулевого порядка имеет размерность моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$.

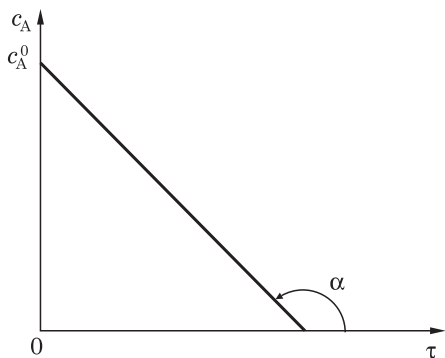


Рис. 7.4. Зависимость концентрации реагента А от времени для реакций нулевого порядка

Для кинетической характеристики реакций часто пользуются величиной времени полупревращения $\tau_{1/2}$. *Время полупревращения — это промежуток времени, в течение которого исходная концентрация реагента уменьшается вдвое.* Время полупревращения также позволяет оценить порядок реакции. Подставляя в уравнение (7.9) $\tau = \tau_{1/2}$ и $c_A = c_A^0 / 2$, находим

$$c_A^0 / 2 = c_A^0 - k\tau_{1/2},$$

откуда $\tau_{1/2} = c_A^0 / 2k$. Следовательно, в реакциях нулевого порядка время полупревращения пропорционально начальной концентрации исходного вещества.

Реакции первого порядка ($n = 1$). Скорость химической реакции



пропорциональна текущей концентрации вещества А. Дифференциальная форма кинетического уравнения имеет вид

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A.$$

После разделения переменных и интегрирования,

$$-\frac{dc_A}{c_A} = k d\tau, \quad -\int \frac{dc_A}{c_A} = \int k d\tau,$$

получаем

$$-\ln c_A = k\tau + b,$$

где b — произвольная постоянная интегрирования. Но если $\tau = 0$, то $c_A = c_A^0$ и $b = -\ln c_A^0$. Кинетическое уравнение в интегральной форме:

$$\ln c_A = \ln c_A^0 - k\tau. \quad (7.10)$$

Для реакций первого порядка, согласно (7.10), характерна линейная зависимость логарифма концентрации от времени (рис. 7.5). Константа скорости также определяется по тангенсу угла наклона прямой ($k = -\operatorname{tg} \alpha$) или вычисляется по формуле

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_A^0}{c_A}.$$

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность s^{-1} .

Время полупревращения для реакций первого порядка находим тем же путем. При $\tau = \tau_{1/2}$ и $c_A = c_A^0 / 2$

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{c_A^0}{c_A^0 / 2} = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln 2,$$

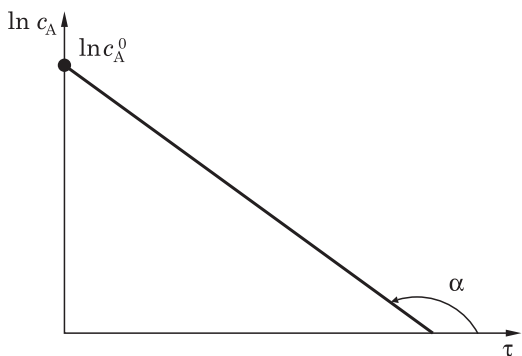


Рис. 7.5. Зависимость концентрации реагента А от времени для реакций первого порядка

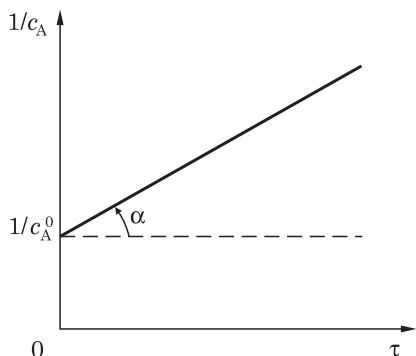


Рис. 7.6. Зависимость концентрации реагента А от времени для реакций второго порядка

откуда

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}.$$

Для реакций первого порядка период полупревращения не зависит от начальной концентрации исходного вещества и обратно пропорционален константе скорости.

Реакции второго порядка ($n = 2$). Скорость односубстратной реакции*



пропорциональна квадрату текущей концентрации вещества А. Дифференциальная форма кинетического уравнения:

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2.$$

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$\frac{dc_A}{c_A^2} = -kd\tau; \int \frac{dc_A}{c_A^2} = -\int kd\tau; \frac{1}{c_A} = k\tau + b,$$

где b — произвольная константа интегрирования. Но если $\tau = 0$, то $c_A = c_A^0$ и $b = \frac{1}{c_A^0}$. Кинетическое уравнение в интегральной форме:

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + k\tau. \quad (7.11)$$

Для односубстратных реакций второго порядка наблюдается линейная зависимость обратной концентрации реагента А от времени (рис. 7.6).

* Здесь рассматривается простой случай, когда в реакции второго порядка участвует одно вещество А (односубстратная реакция). Двухсубстратная реакция « $A + B \rightarrow R$ » в кинетическом отношении сложнее.

Константа скорости односубстратных реакций второго порядка определяется по наклону прямой в координатах $1/c_A - \tau$ (т. е. $k = -\operatorname{tg} \alpha$) или вычисляется по формуле

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^0} \right)$$

и измеряется в $\text{л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Время полупревращения при $\tau = \tau_{1/2}$ и $c_A = c_A^0 / 2$ для реакций второго порядка записывается следующим образом:

$$\frac{1}{c_A^0 / 2} = \frac{1}{c_A^0} + k\tau_{1/2}; \text{ оно равно } \tau_{1/2} = \frac{1}{kc_A^0}.$$

В отличие от реакций первого порядка, время полупревращения для односубстратных реакций второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации исходного вещества.

Реакции третьего порядка ($n = 3$). Для очень редко встречающихся односубстратных реакций третьего порядка $A \rightarrow R$ аналогичные преобразования дают следующий результат:

$$v = -\frac{dv_A}{d\tau} = kc_A^3; \quad \frac{dc_A}{c_A^3} = -kd\tau; \quad \int \frac{dc_A}{c_A^3} = -\int kd\tau; \quad \frac{1}{2c_A^2} = k\tau + b.$$

Если $\tau = 0$, то $c_A = c_A^0$ и тогда $b = \frac{1}{2(c_A^0)^2}$. Кинетическое уравнение в интегральной форме:

$$\frac{1}{c_A^2} = \frac{1}{(c_A^0)^2} + 2k\tau. \quad (7.12)$$

Для односубстратных реакций третьего порядка наблюдается линейная зависимость обратного квадрата текущей концентрации А от времени (рис. 7.7). Константа скорости вычисляется по формуле

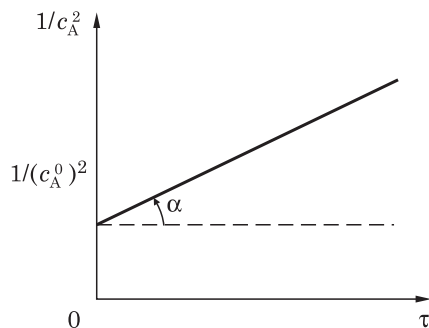


Рис. 7.7. Зависимость концентрации реагента А от времени для реакций третьего порядка

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{(c_A^0)^2} \right]$$

и измеряется в $\text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2}$. Время полупревращения находится из условия

$$\frac{1}{(c_A^0 / 2)^2} = \frac{1}{(c_A^0)^2} + 2k\tau_{1/2};$$

оно равно

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k(c_A^0)^2}.$$

Время полупревращения обратно пропорционально квадрату начальной концентрации исходного вещества.

В табл. 7.1 сведены кинетические уравнения реакций различного порядка и соответствующие им координаты, в которых зависимости $c_A = f(\tau)$ линейны.

Т а б л и ц а 7.1

Кинетические уравнения для реакций различного порядка

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Координаты графиков линейной зависимости $c_A = f(\tau)$
0	$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = k$	$c_A - \tau$
1	$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A$	$\ln c_A - \tau$
2	$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2$	$\frac{1}{c_A} - \tau$
3	$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^3$	$\frac{1}{c_A^2} - \tau$

7.6. Экспериментальное определение порядка реакции

Рассмотрим наиболее простой пример определения порядка необратимой реакции, в которой превращается единственное исходное вещество (односубстратная реакция):



Поскольку реакция необратима, природа продуктов R и Q для нас не имеет значения.

По одному из способов определения порядка регистрируют зависимость концентрации реагирующего вещества A от времени: $c_A = f(\tau)$. Далее используют *метод графического дифференцирования*. К кривой $c_A = f(\tau)$ проводят серию касательных в нескольких выбранных точках (рис. 7.8, а). Тангенс угла наклона касательной ($\operatorname{tg} \alpha$), как известно, равен производной $dc_A/d\tau$ в выбранной точке. Но угол α — тупой, поэтому производная отрицательная: $\operatorname{tg} \alpha = dc_A/d\tau < 0$. Для перехода к положительной (по определению) скорости реакции делают замену знака производной, т. е. берут ее модуль:

$$v_A = -\operatorname{tg} \alpha = -dc_A/d\tau = |dc_A/d\tau| > 0.$$

Затем переходят к графику зависимости вычисленных скоростей $v_A = |dc_A/d\tau|$ от концентрации реагента c_A (рис. 7.8, б). Если при таком построении пришли к прямой линии $v = kc_A$, значит имеем дело с реакцией первого порядка. Константу скорости можно определить по наклону прямой на рис. 7.8, б: $k = dv_A/dc_A = \operatorname{tg} \alpha$. Если же зависимость $v = kc_A$ окажется нелинейной, нужно сделать испытание на реакцию второго порядка, выбрав координаты v_A — c_A^{-2} . На второй порядок также

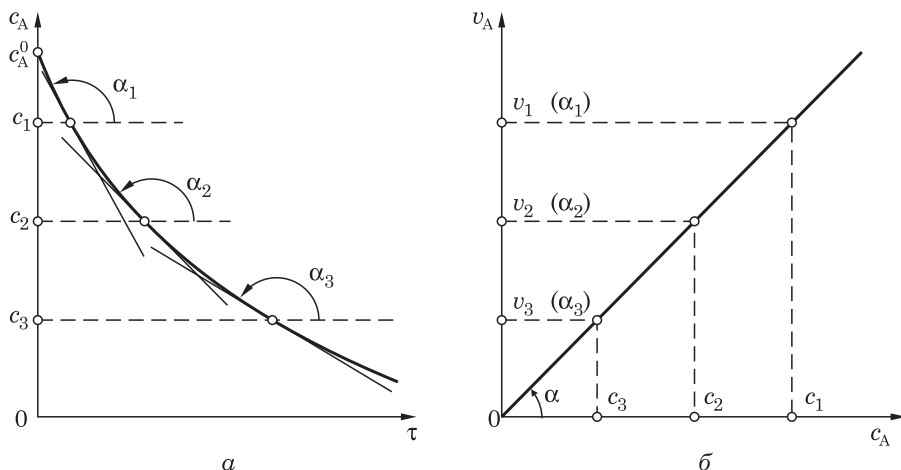


Рис. 7.8. Иллюстрация к экспериментальному определению порядка реакции методом графического дифференцирования: а) графическое дифференцирование зависимости $c_A = f(\tau)$; б) характер зависимости скорости реакции первого порядка от концентрации реагента

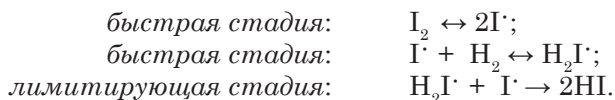
укажет прямая линия. В противном случае предполагают реакцию третьего порядка и переходят к координатам $v_A - c_A^2$.

Порядок реакции определяют более точно и быстро на основе интегральных кинетических уравнений (7.9)—(7.12). Ориентируясь на них, подбирают для экспериментальной зависимости $c_A = f(\tau)$ специальные координаты, в которых эта зависимость приобретет линейный характер (см. табл. 7.1).

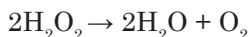
Более сложные методы определения порядка реакций излагаются в курсах химической кинетики.

Найденный порядок имеет прямое отношение к механизму изучаемой реакции. Однако необходимо отметить, что установленный на основе вычисленного порядка механизм реакции является лишь *одним из возможных* вариантов и может быть в дальнейшем заменён другим механизмом.

Сказанное подтверждается примером определения механизма газофазной реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, которая имеет второй порядок: $v = k c_{H_2} c_{I_2}$. На основании экспериментально полученного кинетического уравнения долгое время считалось, что эта реакция является одностадийной бимолекулярной реакцией. Однако более подробное ее изучение показало, что она включает в себя три последовательных стадии:



Примечательно, что новый механизм тоже подтверждает кинетическое уравнение $v = k c_{H_2} c_{I_2}$. И хотя в настоящее время этот механизм является общепринятым, нельзя быть уверенным, что в дальнейшем он не может быть опровергнут новыми экспериментальными результатами.

Пример 7.2. Разложение пероксида водорода в водном растворе

является реакцией первого порядка. Приготовлен раствор 0,020 М H_2O_2 . За 15 мин процесса концентрация уменьшилась до 0,014 М H_2O_2 . Рассчитайте константу скорости реакции разложения, время полупревращения и время, необходимое для разложения 90 % H_2O_2 .

Решение. Для расчета константы скорости воспользуемся уравнением (7.10):

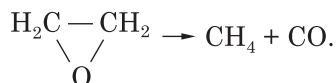
$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_A^0}{c_A} = \frac{1}{15} \ln \frac{0,020}{0,014} = 0,0238 \text{ мин}^{-1} = 3,96 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Время полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} = 1750 \text{ с} = 29 \text{ мин } 10 \text{ с}.$$

Время, необходимое для разложения 90 % H_2O_2 , найдем из (7.10):

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{c_A^0}{0,1c_A^0} = 5815 \text{ с} = 96 \text{ мин } 55 \text{ с}.$$

Пример 7.3. Оксид этилена разлагается по схеме

Измерение концентраций оксида этилена во времени дало следующие результаты:

Время, мин	0	5	9	15	25	40
c , ммоль/л	4,00	3,85	3,74	3,57	3,32	2,96
$\ln c$, ммоль/л	1,39	1,35	1,32	1,27	1,20	1,085

Определите константу скорости и порядок реакции.

Решение. Предположим, что исследуемая реакция нулевого порядка. Тогда зависимость в координатах $c - \tau$ будет линейной (см. рис. 7.4). Если построить эту зависимость, прямой линии не получится (рис. 7.9, а). Поэтому реакция не имеет нулевого порядка.

Испытаем реакцию на ее принадлежность к первому порядку, для чего прологарифмируем заданные концентрации и построим зависимость в координатах $\ln c - \tau$, как это показано на рис. 7.5. Все экспериментальные точки расположились на прямой (рис. 7.9, б). Следовательно, изучаемая реакция — это реакция первого порядка. Константа скорости реакции определяется по наклону полученной прямой:

$$k = -\text{tg } \alpha = \frac{\text{Катет } EF}{\text{Катет } EG} = \frac{0,30}{40 \text{ мин}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Читателю рекомендуется сделать испытание на принадлежность реакции ко второму и к третьему порядку.

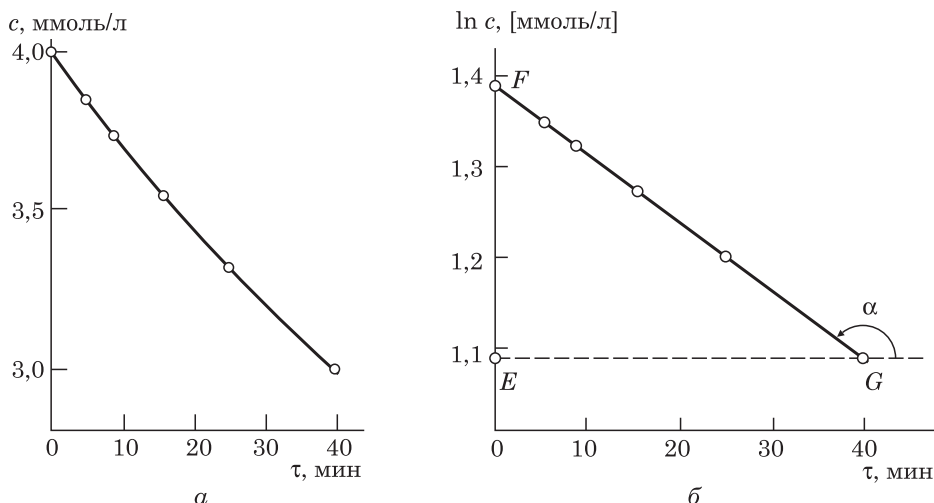


Рис. 7.9. Испытание реакции на принадлежность к нулевому порядку (а) и к первому порядку (б)

7.7. Влияние температуры на скорость реакции

Скорость химического взаимодействия растет с повышением температуры, о чем свидетельствует эмпирическое правило Вант-Гоффа:

При повышении температуры на каждые 10 К скорость гомогенной реакции увеличивается в два—четыре раза.

При анализе этого правила возникает два вопроса.

1) Почему повышение температуры вызывает такое резкое повышение скорости реакций?

2) Почему правило Вант-Гоффа является приближенным: «в два—четыре раза»?

Можно предположить, что с повышением температуры резко возрастает число столкновений между молекулами. Но расчеты показывают, что при нагревании газов на 10 К вблизи комнатной температуры скорость движения молекул (а значит, и вероятность их столкновений) увеличивается всего на 1—2 %. Следовательно, увеличение числа столкновений не может объяснить столь крутой рост скорости с температурой.

Известно, что к акту химического взаимодействия приводит совсем ничтожная доля столкновений. Остальные столкновения являются упругими (столкнулись—разлетелись), поскольку соударяющиеся частицы не обладают достаточной энергией. Эта необходимая для взаимодействия энергия носит название *энергии активации* данной реакции.

Энергия активации — это энергетический барьер, который должны преодолевать взаимодействующие частицы реакции для ее осуществления.

Другими словами, энергия активации — это та минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие частицы для преодоления энергетичес-

кого барьера. Экспериментально установлено, что энергия активации химических реакций в большинстве случаев колеблется от 40 до 400 кДж/моль.

Чтобы ответить на вопрос о причине резкой зависимости скорости реакции от температуры, обратимся к *закону Максвелла—Больцмана* о распределении молекул идеального газа по кинетическим энергиям. В результате непрерывного столкновения молекул происходит постоянный обмен кинетической энергией: одни молекулы энергию теряют, другие — приобретают. В равновесном состоянии газа при постоянстве температуры распределение молекул по энергиям не зависит от времени и может быть изображено графически (рис. 7.10). На рис. 7.10, *а* кинетическая энергия поделена на равные отрезки ΔE . Высота прямоугольников определяет долю молекул $\Delta N/\Delta E$, попадающих в каждый интервал энергии. Площадь каждого прямоугольника равна числу молекул, имеющих энергию в пределах ΔE .

Более точное распределение изображено на рис. 7.10, *б*. При последовательном уменьшении энергетического интервала ($\Delta E \rightarrow 0$) ступенчатый гра-

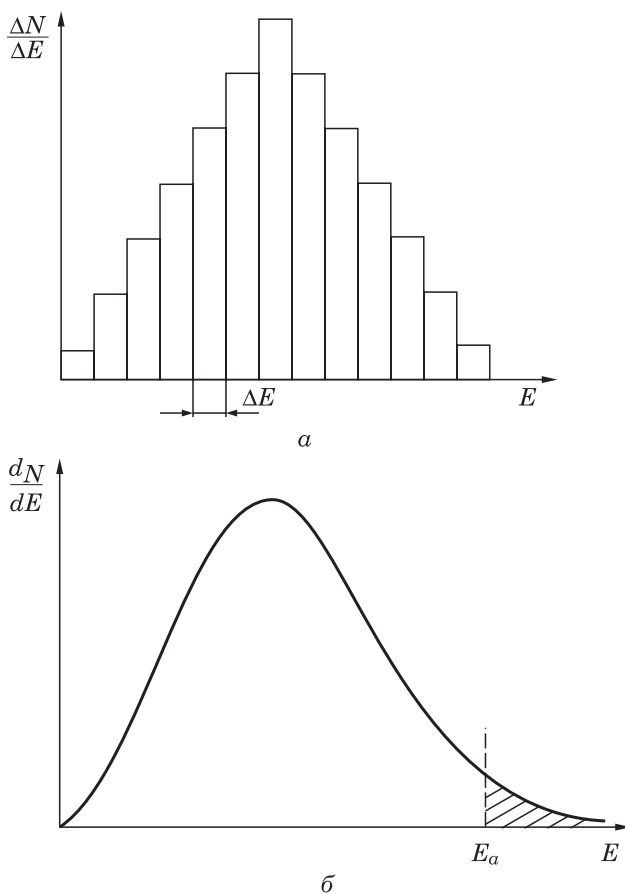


Рис. 7.10. Распределение молекул идеального газа по энергии согласно закону Максвелла—Больцмана

фик постепенно превращается в гладкую кривую, имеющую вид несимметричного холма. По оси ординат вместо $\Delta N/\Delta E$ отложена производная dN/dE . Площадь под кривой на рис. 7.10, б равна общему числу молекул в системе:

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

На графике отмечена энергия активации реакции — пороговая величина E_a , начиная с которой молекулы становятся реакционноспособными. Заштрихованная площадь под кривой распределения при $E > E_a$ равна числу *реакционноспособных молекул* и определяется интегралом:

$$\int_{E_a}^{\infty} \frac{dN}{dE} dE = N_a.$$

Отношение заштрихованной площади к общей площади под кривой равно доле активных молекул N_a/N , которая характеризует реакционную способность взаимодействующих газообразных веществ.

При повышении температуры вид кривых распределения меняется (рис. 7.11). Сами холмы становятся все ниже и ниже, зато они приобретают более длинные «хвосты», из-за чего доля активных молекул увеличивается (заштрихованные площадки). Чем выше энергия активации реакции, тем более крутым будет рост ее скорости. Например, для E'_a — увеличение примерно в два раза, а для E''_a — минимум втрое. Такими рассуждениями объясняется приближенность правила Вант-Гоффа.

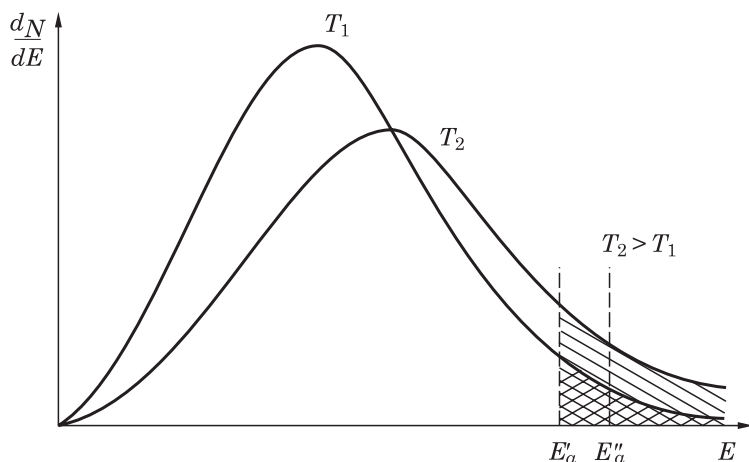


Рис. 7.11. Распределение молекул идеального газа по энергии при разных температурах

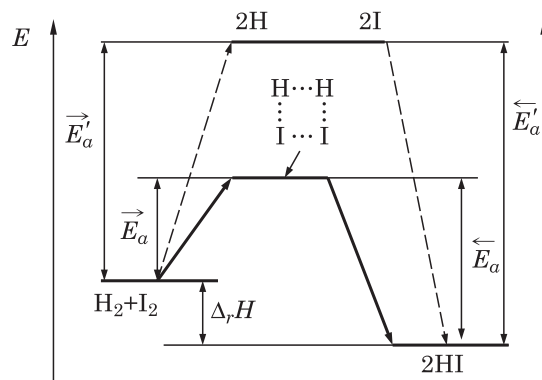
Следовательно, чем выше энергетический барьер, тем меньшая доля молекул способна его преодолеть, тем меньше будет скорость*. Но с другой

* Как будет показано ниже (см. п. 7.10), скорость реакции определяется не только энергией активации, но и так называемым *стерическим* фактором. Однозначная зависимость скорости процесса от E_a наблюдается только для однотипных реакций.

стороны, чем выше энергия активации реакции, тем круче температурное влияние на скорость.

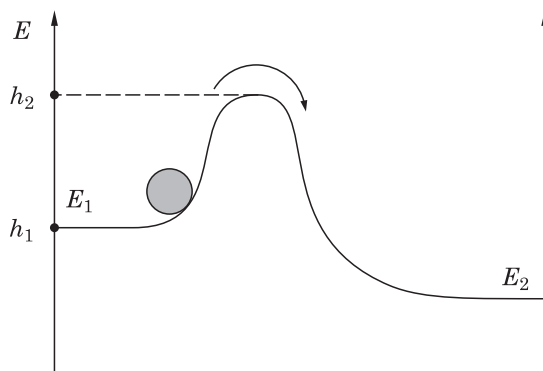
7.8. Активированный комплекс

На рис. 7.12, *а* приведена упрощенная энергетическая диаграмма реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ в предположении одностадийного взаимодействия. Энергии (энтальпии) исходных веществ и продукта реакции здесь представлены двумя горизонтальными линиями, положение которых свидетельствует об экзотермическом протекании прямой реакции ($\Delta_r H < 0$). На реакционном пути существует энергетический барьер, который молекулам необходимо преодолеть. Это могут сделать только *активные* молекулы, имеющие определенный запас энергии. На рис. 7.12, *б* представлен механический аналог химического процесса в виде шарика, преодолевающего холмик высотой $h_2 - h_1$.



Путь реакции

а



Путь шара через барьер →

б

Рис. 7.12. Энергетическая диаграмма химической реакции (*а*) и ее механический аналог (*б*)

Ясно, что шарик преодолевает барьер только при получении определенного толчка в виде необходимой кинетической энергии.

Применительно к химическим процессам высота энергетического барьера будет сильно зависеть от возможного реакционного пути. Поясним это на примере реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$. Умозрительно можно представить два различных пути.

Первый путь: реагирующие молекулы H_2 и I_2 образуют переходное состояние в виде свободных атомов 2H и 2I , которые, соединяясь, образуют продукты реакции — две молекулы HI . Здесь исходным веществам требуется очень большой запас энергии для разрыва связей $\text{H}-\text{H}$ и $\text{I}-\text{I}$. На рис. 7.12, а энергия активации этого пути обозначена как \bar{E}'_a . Она отвечает расстоянию от энергии исходных веществ до вершины барьера, соответствующего полному разрыву химических связей в молекулах. Такой реакционный путь можно назвать «революционным» (сначала разрушить, потом создавать), он обозначен на графике пунктирной линией.

Второй путь: реагирующие молекулы H_2 и I_2 образуют переходное состояние в виде *активированного комплекса*, в котором еще сохранились ослабленные связи $\text{H}-\text{H}$ и $\text{I}-\text{I}$ и частично образовались две новые связи $\text{H}-\text{I}$. Заканчивается этот путь полным разрывом старых и возникновением новых связей, образуя две молекулы HI . Соответствующая этому пути энергия активации на рис. 7.12, а обозначена \bar{E}_a и равна расстоянию от энергии исходных веществ до вершины барьера с активированным комплексом. Такой путь можно назвать «эволюционным». Он обозначен на графике сплошной линией. На вершине энергетического барьера приведен активированный комплекс, в котором и старые, и новые связи отмечены пунктиром.

Реакция всегда предпочтет более выгодный в энергетическом отношении путь, а это путь с меньшей энергией активации:



По рис. 7.12, а энергия активации обратной реакции E_a больше энергии активации прямой реакции \bar{E}_a . Можно ожидать, что обратная реакция будет протекать с меньшей скоростью. Разность энергий активации $\bar{E}_a - \bar{E}'_a$, как и разность $\bar{E}'_a - \bar{E}_a$, равна изменению энтальпии реакции $\Delta_r H$. Такой вывод прямо следует из закона Гесса, по которому тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса. *Термодинамически оба реакционных пути равновесны, но кинетически более выгоден процесс с образованием активированного комплекса.* Он требует меньшего запаса энергии для преодоления энергетического барьера.

На самом деле рассматриваемая реакция, протекает не в одну, а в три последовательные стадии (см. п. 7.6). Это делает ее еще более легкой, т. к. отдельные стадии имеют меньшую энергию активации по сравнению с энергией активации одностадийного превращения. На рис. 7.13 быстрым стадиям $\text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{I}$ и $\text{I} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{I}$ отвечают низкие энергии активации \bar{E}'_a и \bar{E}''_a . Третья, лимитирующая стадия $\text{H}_2\text{I} + \text{I} \rightarrow 2\text{HI}$ имеет значительно большую

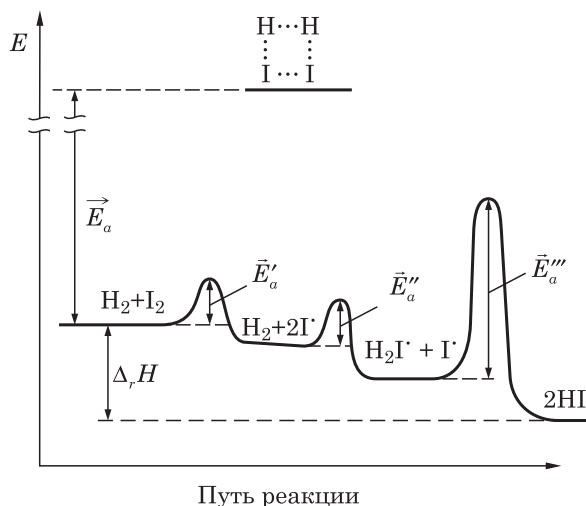


Рис. 7.13. Энергетическая диаграмма трехстадийной реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ в сравнении с одностадийным превращением (энергия активации E_a)

энергию активации \bar{E}_a''' . Однако \bar{E}_a' , \bar{E}_a'' и \bar{E}_a''' меньше энергии активации \bar{E}_a одностадийного процесса. Таким образом, многостадийный механизм облегчает преодоление энергетического барьера.

7.9. Уравнение Аррениуса

Энергия активации во многом определяет скорость реакции и входит в уравнение зависимости скорости реакции от температуры.

Из графика распределения молекул по энергиям (см. рис. 7.11) следует, что доля активных молекул резко возрастает с повышением температуры. Эта зависимость выражается экспонентой

$$a = \frac{N_a}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где R — газовая постоянная. Константа скорости пропорциональна доле активных молекул в реакционной системе:

$$k \sim \frac{N_a}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Введя коэффициент пропорциональности A , получим

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (7.13)$$

Мы пришли к *уравнению Аррениуса*, выражающему зависимость константы скорости от температуры*. Оно содержит важнейший кинетический параметр реакции — энергию активации E_a и предсказывает крутую (экспоненциальную) температурную зависимость константы скорости (рис. 7.14).

* В уравнении Аррениуса вместо скорости фигурирует константа скорости, которая не зависит от концентрации реагирующих веществ, но сама скорость — зависит.

Чем больше E_a , тем меньшая доля молекул способна преодолеть энергетический барьер, тем ниже константа скорости, а значит, и скорость реакции.

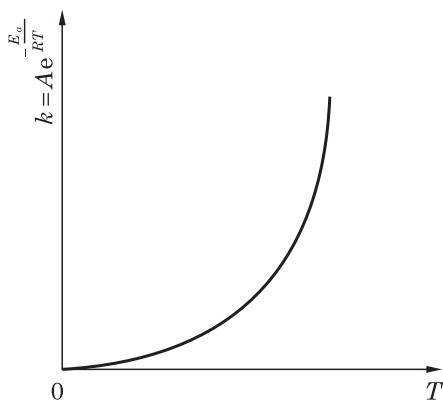


Рис. 7.14. Экспоненциальный рост константы скорости реакции с температурой реакционной системы

Постоянная A в уравнении (7.13) называется *предэкспоненциальным множителем* и определяет максимально возможную величину константы скорости реакции при нулевой энергии активации (все частицы активны) или при бесконечно большой температуре. Тогда уравнению (7.13) можно придать следующий вид:

$$k = k_{\max} e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Доля молекул, обладающих необходимой энергией активации, равна

$$\alpha = \frac{N_a}{N} = \frac{k}{k_{\max}} = e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (7.14)$$

Расчет по (7.14) показывает: при $E_a = 200$ кДж/моль и $T = 600$ К доля активных молекул составляет $\alpha \approx 3,9 \cdot 10^{-18}$. Даже если температуру повысить до 1000 К, доля активных молекул останется ничтожно малой: $\alpha \approx 3,6 \cdot 10^{-11}$.

Имея экспериментально полученную зависимость константы скорости от температуры, можно рассчитать энергию активации данной реакции. Для этого необходимо линеаризировать* экспоненциальную зависимость, логарифмируя уравнение (7.13):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (7.15)$$

В результате получаем линейную зависимость $\ln k$ от обратной температуры $1/T$ (см. Пример 7.6). Из логарифмической формы (7.15) нетрудно установить способ нахождения E_a :

$$\operatorname{tg} \alpha = -E_a/R \text{ и } E_a = -R \operatorname{tg} \alpha. \quad (7.16)$$

В заключение отметим, что экспериментально найденная из (7.16) энергия активации называется *истинной*, если она определена для одностадийной реакции. Для многостадийных реакций параметр E_a обычно представляет собой лишь сложную комбинацию нескольких величин, зависящих от температуры. В таком случае аррениусовскую энергию активации называют *кажущейся* (*эффективной*, *наблюдаемой*) и понимают ее просто как подгоночный параметр.

Пример 7.5. Константа скорости некоторой реакции увеличивается в 13 раз при изменении температуры от 20 до 50 °С. Какова энергия активации реакции?

* Линеаризация — метод анализа нелинейных систем, позволяющий с помощью определенных приемов рассматривать их как линейные. В нашем случае линейная зависимость получается способом преобразования координат.

Решение. Запишем уравнение Аррениуса для $T_1 = 293$ К и $T_2 = 323$ К:

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{и} \quad k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}.$$

Поделив одно уравнение на другое, получим

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}.$$

После логарифмирования выразим E_a в явном виде:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Вычисление по представленной формуле дает $E_a = 67,3$ кДж/моль.

Пример 7.6. Термическое разложение диоксида азота в газовой фазе — реакция второго порядка. Измерения константы скорости реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ при разных температурах дали такие результаты:

$t, ^\circ\text{C}$	320	360	400	420	440
$k, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	0,097	0,450	1,75	3,24	5,82

Рассчитайте энергию активации реакции разложения NO_2 .

Решение. Для расчета энергии активации по серии представленных данных необходим график в координатах $\ln k$ — $1/T$ (рис. 7.15). По графику найдем $\tan \alpha$ с учетом того, что по горизонтальной оси отложена не $1/T$, а $10^3/T$ (это сделано для удобства построения): $\tan \alpha = -1,49 \cdot 10^4$ К. Энергия активации, согласно (7.16): $E_a = -R \tan \alpha = 124$ кДж/моль.

7.10. Стерический фактор и скорость реакции

Множитель A в уравнении (7.13) по смыслу соответствует общему числу столкновений реагирующих частиц в единицу времени. Однако экспериментально установлено, что вывод о зависимости скорости реакции только от энергии активации далеко не всегда верен.

Скорость взаимодействия определяется не только энергией активации, но и взаимной ориентацией молекул при совершении элементарного акта. Даже при столкновении довольно простых по пространственной конфигурации молекул H_2O и CO_2 наиболее выгодным является вариант, представленный на рис. 7.16. Только в этом случае образуется химическая связь между атомом углерода молекулы CO_2 и атомом кислорода молекулы H_2O . Все другие варианты столкновений резко снижают вероятность взаимодей-

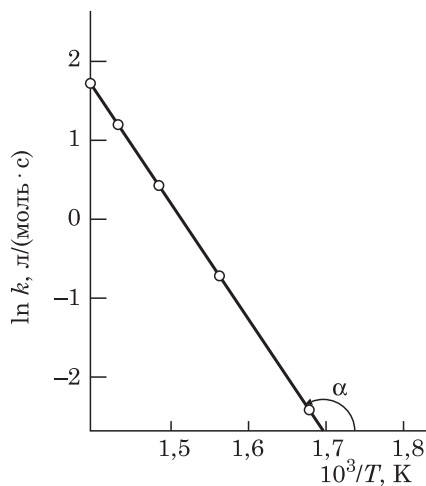


Рис. 7.15. Определение энергии активации графическим методом

ствия. Следовательно, пространственные (стерические) факторы могут сильно влиять на скорость реакции.

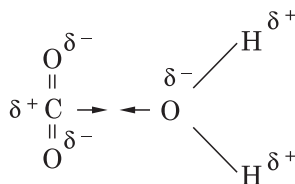


Рис. 7.16. Пространственно благоприятная ориентация при столкновении молекул CO_2 и H_2O

Для количественного учета надлежащей ориентации молекул при их взаимодействии необходимо определить вероятность такой ориентации W :

$$W = \frac{\text{Число благоприятных способов ориентации}}{\text{Общее число способов ориентации}}.$$

Эта величина, определяющая вероятность необходимой пространственной ориентации молекул, называется *стерическим фактором* (*стерическим множителем*, *фактором вероятности*).

Стерический фактор входит в выражение энтропии активации: $\Delta S_a = R \ln W$, или $W = e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$. Константа скорости (и сама скорость) пропорциональна стерическому множителю. Поэтому полное уравнение Аррениуса приобретает вид:

$$k = Z \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (7.17)$$

Сравнивая (7.17) с уравнением Аррениуса (7.13), легко видеть, что предэкспоненциальный множитель A равен произведению двух сомножителей:

$$A = Z e^{\frac{\Delta S_a}{R}}.$$

Коэффициент Z отражает общее число столкновений реагирующих частиц в единицу времени, а перспективу химического взаимодействия имеет только благоприятно сориентированная часть столкновений. Она равна стерическому фактору $P = e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$.

Предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса определяет число стерически благоприятных столкновений реагирующих частиц в единицу времени.

Очевидно, что из всех стерически благоприятных столкновений химическим взаимодействием заканчивается та их часть, которая способна преодолеть энергию активации (множитель $e^{-E_a/RT}$).

Стерический фактор обычно принимает значения от 1 до 10^{-9} . В первом случае скорость не зависит от взаимной ориентации молекул (например, столкновение шарообразных ионов в растворе). В другом крайнем случае именно стерический фактор будет определять скорость реакции. Действительно, когда энтропия активации ΔS_a сильно отрицательна, стерический фактор близок к нулю, и доля стерически благоприятных столкновений молекул ничтожна.

7.11. Элементы теории катализа

Открытие явления катализа — величайшее достижение химической науки. Термин «катализ» введен Й. Берцелиусом* (1835), который систематизировал все известные к тому времени сведения об ускорении химических реакций под действием катализаторов, хотя о катализе имели представление алхимики эпохи Возрождения. Возможно, явление катализа сыграло решающую роль в процессе возникновения жизни.

Катализ (от греч. *καταλύειν* — разрушение) — явление изменения скорости реакции под воздействием определенных веществ (катализаторов), которые в процессе взаимодействия не расходуются.

Катализатор способен ускорять лишь термодинамически возможную реакцию. Он одинаково ускоряет и прямую, и обратную реакции и поэтому *не влияет на положение равновесия*, а лишь приближает его достижение.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. Первый протекает в гомогенной системе, где катализатор не имеет собственной фазы. Второй происходит на границе раздела двух фаз, причем одну из фаз непременно образует сам катализатор. Примером гомогенного катализа может служить окисление SO_2 молекулярным кислородом в присутствии NO (гомогенная газовая система). Пример гетерогенного катализа — процесс $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} = 2\text{HI}_{(\text{r})}$, катализируемый поверхностью твердой платины.

Существуют реакции, в которых катализатором выступает один из ее продуктов. Такие реакции называются *автокаталитическими*. Например, очень медленное взаимодействие оксидов металлов с фтороводородом ускоряется при накоплении воды:



Следовательно, один из продуктов реакции (вода) — катализатор этой же реакции.

Эффективность действия катализаторов увеличивается в присутствии некоторых веществ, называемых *промоторами*. Например, оксиды калия и алюминия усиливают действие железного катализатора в синтезе аммиака. С другой стороны, существуют вещества, снижающие эффективность катализатора. Это *каталитические яды*. При взаимодействии с катализатором они образуют малоактивные продукты, выводящие из строя катализатор. Само явление называется *отравлением катализатора*.

* Йёнс Якоб Берцелиус (1779—1848) — шведский химик. Оказал существенное влияние на выработку теоретических представлений химии. Им дано экспериментальное доказательство закона постоянства состава, закона кратных отношений, создана система атомных масс химических элементов, предложено современное обозначение химических элементов и формул химических соединений, рассчитаны атомные массы 45 элементов, введены термины «органическая химия», «катализ», «аллотропия», «изомерия», предложена электрохимическая теория родства. Берцелиусом открыты элементы Ce, Se, Th, получены в чистом виде Si, Ti, Ta, Zr, исследован состав более 2000 соединений. Автор пятитомного «Учебника химии».

Часто возникает необходимость уменьшить скорость химического процесса. Для этого используют вещества, называемые *ингибиторами*, или *отрицательными катализаторами*. Действие ингибиторов иногда связывают с повышением энергии активации какой-либо промежуточной стадии реакции. Но на самом деле ингибитор не повышает энергию активации. Обычно ингибиторы вступают в химическое взаимодействие с промежуточными веществами в многостадийном процессе и удаляют их из реакционной зоны.

7.11.1. Гомогенный катализ

Механизм гомогенного катализа объясняется *уменьшением энергии активации* процесса в присутствии катализатора. При этом меняется реакционный путь. На рис. 7.17 пунктиром показан реакционный путь без участия катализатора ($A + B = AB$), чему соответствует большая энергия активации E_a . В присутствии катализатора реакция протекает в несколько стадий:

- I. $A + K = AK$ (энергия активации E'_k);
- II. $AK + B = AB + K$ (энергия активации E''_k).

Каждая из этих стадий имеет небольшой энергетический барьер E'_k и E''_k , что и обеспечивает ускорение взаимодействия.

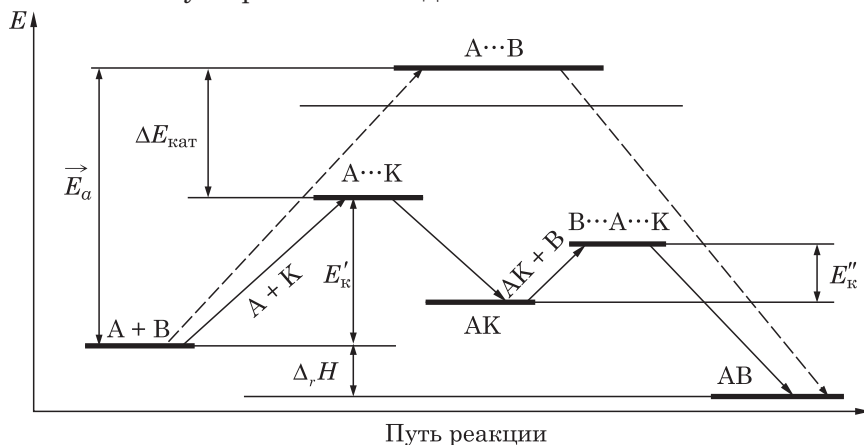


Рис. 7.17. Энергетическая диаграмма реакции с участием катализатора

На том же рисунке показано уменьшение энергии активации $\Delta E_{\text{кат}}$, равное разности энергии активированного комплекса некаталитического процесса ($A \cdots B$) и энергии активированного комплекса первой стадии с участием катализатора ($A \cdots K$). Даже очень небольшое уменьшение энергии активации приводит к заметному ускорению процесса.

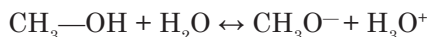
Допустим, что катализатор снижает энергию активации с 70 до 30 кДж/моль. Тогда по (7.13) при $T = 298$ К соотношение констант скорости процессов с катализатором и без него будет равно

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{e^{\frac{E_{\text{кат}}}{RT}}}{e^{\frac{E_a}{RT}}}.$$

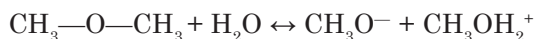
Вычисления показывают, что при заданных значениях $E_{\text{кат}}$ и E_a отношение констант скорости составляет 10 миллионов.

Большее значение имеет гомогенный катализ с участием кислот. При диссоциации кислот образуются протоны H^+ , которые обладают чрезвычайно малыми размерами. Протоны способны проходить сквозь *стерические препятствия*, созданные плотными группировками атомов.

Сказанное иллюстрирует рис. 7.18, где показано взаимодействие воды с молекулой метанола (а) и с диметиловым эфиром (б). Обратимая ионизация метанола



завершается очень быстро, т. к. малый размер протона гидроксидной группы метанола открыт для взаимодействия с молекулой воды. Однако аналогичная реакция ионизации диметилового эфира



практически не идет. Место протона занимает метильная группа —CH_3 с прочными связями, которая препятствует сближению и взаимодействию молекул.

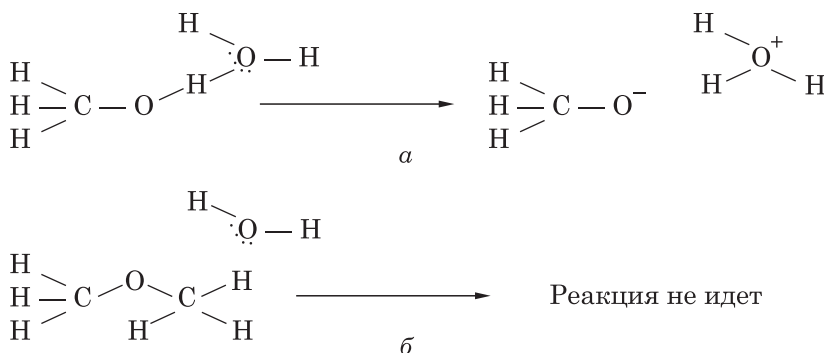


Рис. 7.18. Две реакции, иллюстрирующие влияние стерического препятствия при взаимодействии молекул

Если некоторая химическая реакция $\text{S} + \text{R} = \text{SR}$ катализируется протонами, то участие последних можно представить промежуточными стадиями:



Первая стадия обычно протекает быстро (остается равновесной). Во второй стадии катализатор H^+ регенерируется. Катализаторами таких процессов могут служить сильные кислоты, являющиеся источниками ионов водорода. Например, присутствие сильных кислот увеличивает скорость омыления сложного эфира $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ в сотни раз.

Ускоряющее действие катализатора может заключаться не только в понижении энергетического барьера реакции. Иногда катализатор обеспечивает необходимую для взаимодействия ориентацию молекул, повышая энтропию активации. Особенно это ярко проявляется в гетерогенном катализе.

7.11.2. Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ наиболее изучен на поверхности раздела твердой и газообразной фаз. Здесь решающую роль играет адсорбция с последующей хемосорбцией* реагирующих молекул на поверхности катализатора.

Обычно различают пять стадий гетерогенного катализа (рис. 7.19). Рассмотрим их на примере каталитического гидрирования этилена на поверхности частиц никелевого порошка:

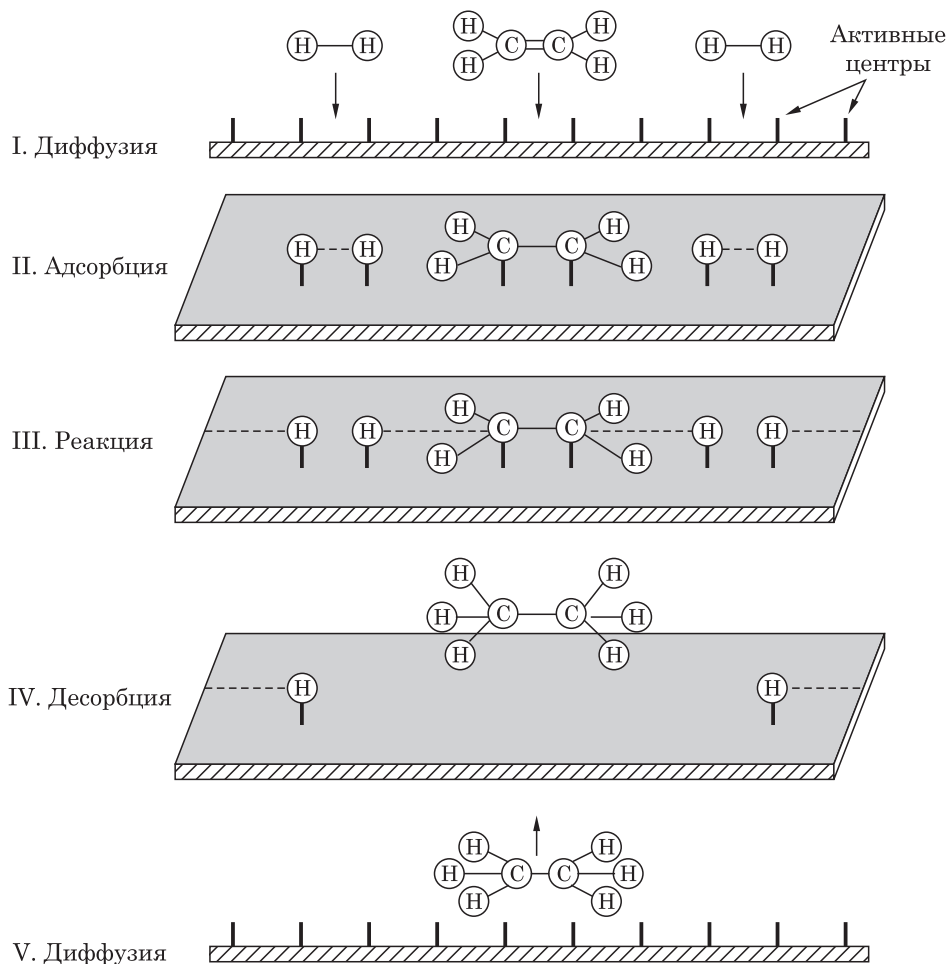
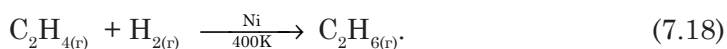


Рис. 7.19. Пять стадий гетерогенного катализа [27]

* Хемосорбция — поглощение вещества поверхностью какого-либо тела (хемосорбента) благодаря образованию химических связей между молекулами поглощаемого вещества и хемосорбента. В отличие от хемосорбции, адсорбция возникает вследствие образования более слабых ван-дер-ваальсовых сил, без химического взаимодействия.

На стадии I реагирующие молекулы диффундируют из объема реакционной системы к поверхности твердого катализатора, на которой всегда присутствуют так называемые *активные центры* — ненасыщенные (оборванные) химические связи поверхностных атомов. На активных центрах происходит адсорбция молекул C_2H_4 и H_2 , переходящая в хемосорбцию с образованием поверхностных комплексов (стадия II). Под влиянием силовых полей активных центров химические связи хемосорбированных молекул становятся ослабленными. Это благоприятствует повышению реакционной способности молекул из-за снижения энергии активации. На стадии III хемосорбированные молекулы взаимодействуют, образуя продукт реакции — адсорбированные молекулы C_2H_6 . Благодаря возникновению в продукте реакции новых связей, связи с активными центрами разрываются — на стадии IV происходит десорбция молекул C_2H_6 . Наконец, продукт реакции диффузионным путем покидает поверхность катализатора (стадия V).

Стадийный реакционный путь гетерогенного каталитического процесса схематически изображен на рис. 7.20. Энергия исходных веществ (например, для 1 моль $C_{2H_{4(r)}}$ + 1 моль $H_{2(r)}$) отмечена уровнем 1. Хемосорбированным молекулам C_2H_4 и H_2 на поверхности катализатора отвечает энергетический уровень 2, причем переход молекул из положения 1 в положение 2 требует энергии активации E'_a . Стадии химического взаимодействия отвечает энергия активации E''_a , а адсорбированным молекулам C_2H_6 соответствует уровень 3. Десорбция продукта C_2H_6 протекает с энергией активации E'''_a . Конечное состояние реакционной системы представлено 1 моль $C_{2H_{6(r)}}$, которое отмечено энергетическим уровнем 4. Энергетический уровень I^* — это уровень активированного комплекса процесса, протекающего без катализатора.

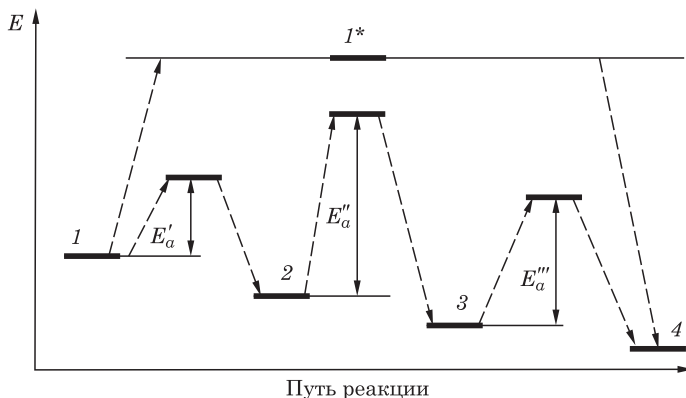


Рис. 7.20. Реакционный путь при гетерогенном катализе. Изображены уровни энергии, соответствующие: 1 — исходным веществам в объеме реакционной системы; 2 — хемосорбированным исходным веществам; 3 — адсорбированным продуктам реакции; 4 — продуктам реакции в объеме реакционной системы

Таким образом, и в гетерогенном катализе ускорение реакции также связано с *понижением ее энергии активации*.

В гетерогенном катализе важную роль играет и *энтропийный фактор* — геометрическое соответствие между структурой адсорбируемых молекул и расположением активных центров на поверхности катализатора. Чем больше это соответствие, тем активнее катализатор. Активность катализатора увеличивается с числом активных центров, что напрямую связано с площадью поверхности катализатора. Поэтому катализатор обычно используется в тонко измельченном виде.

В заключение отметим, что единая теория гетерогенного катализа в настоящее время отсутствует.

Упражнения*

7.1. В гомогенной реакции $3A + 2B \rightarrow A_2B + AB$ концентрация реагента В понизилась с 0,30 до 0,28 моль/л за 100 с. Каковы средние скорости взаимодействия по каждому из четырех веществ?

Ответ: $3,0 \cdot 10^{-4}$; $2,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$ и $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).

7.2. Мгновенная скорость гомогенной реакции $4HCl + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Cl_2$ в некоторый момент времени равна $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Каковы мгновенные скорости этой реакции, выраженные по каждому веществу?

Ответ: $4,8 \cdot 10^{-5}$; $1,2 \cdot 10^{-5}$; $2,4 \cdot 10^{-5}$ и $2,4 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с).

7.3. Какова скорость одностадийной гомогенной реакции $2A + B \rightarrow A_2B$, если концентрации реагентов А и В равны 0,10 и 0,080 моль/л соответственно, а константа скорости $\bar{k} = 1,35$ л²/(моль²·с)? Константа скорости обратной реакции очень мала.

Ответ: $1,08 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с).

7.4. В реакторе постоянного объема смешали газообразные вещества А и В. Концентрация каждого из них по 0,36 моль/л. В момент смешения скорость одностадийной реакции $2A + B \rightarrow A_2B$ равна $6,4 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Какой будет скорость реакции, когда концентрация реагента А уменьшится втрое? Скоростью обратной реакции пренебречь.

Ответ: $4,74 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с).

7.5. В растворе протекает одностадийная гомогенная реакция $A + B \rightarrow AB$. Начальные концентрации реагентов А и В составляют по 0,220 моль/л, а концентрация продукта АВ — 0,040 моль/л. Константы скорости прямой и обратной реакции соответственно равны $3,16 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с) и $1,12 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Установите состав равновесной реакционной системы.

Ответ: 0,174; 0,174 и 0,0857 моль/л.

7.6. В растворе протекает одностадийная гомогенная реакция $A + B \rightarrow AB$. Начальные концентрации реагентов А и В соответственно равны 0,200 и 0,150 моль/л, а концентрация продукта АВ — 0,300 моль/л. Константы скорости: $\bar{k} = 2,50 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с) и $\bar{k} = 2,05 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Установите состав равновесной реакционной системы.

Ответ: 0,362; 0,312 и 0,138 моль/л (реакция протекала в обратном направлении).

* Упражнения заимствованы из [9].

7.7. Радиоактивный распад нестабильных атомных ядер — это процесс, подчиняющийся закону превращения вещества по первому порядку, причем константа скорости и период полураспада не зависят от температуры.

Активность некоторого радиоизотопа за 60 суток понизилась на 17,25 %. Определите константу скорости распада и период полураспада изотопа.

Ответ: $3,156 \cdot 10^{-3} \text{ сут}^{-1}$; 219,6 сут.

7.8. При гидролизе монохлоруксусной кислоты образуется гликолевая кислота:
 $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + \text{HCl}$.

В разбавленных растворах (при большом избытке воды) реакция протекает по первому порядку. Определите константу скорости реакции и время, необходимое для превращения монохлоруксусной кислоты на 65 %, если за 30 часов процесса ее концентрация в растворе уменьшилась в 2,25 раза?

Ответ: $0,0225 \text{ час}^{-1}$; 46,7 час.

7.9. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, — 29,7 лет. Какая доля этого изотопа останется в природе через 1000 лет?

Ответ: $7,32 \cdot 10^{-11}$.

7.10. В растворе протекает реакция второго порядка $2\text{A} \rightarrow \text{B}$. Когда начальная концентрация А равна 0,100 М, реакция завершается на 35 % за 74,2 мин. За сколько минут эта реакция завершится на 70 %, если начальная концентрация А будет равна 0,200 М ?

Ответ: 161 мин.

7.11. Химик-экспериментатор, изучая кинетику реакции второго порядка $2\text{A} \rightarrow \text{B}$, идущую в растворе, забыл записать начальную концентрацию вещества А. Через 30 мин после начала процесса он определил концентрацию А, которая оказалась равной 0,145 М, а еще через 40 мин она стала 0,100 М. Какова была начальная концентрация А?

Ответ: 0,219 М.

7.12*. В сосуде постоянного объема создана концентрация c_0 газообразного N_2O_5 , который разлагается по первому порядку,



с константой скорости k . Установите закон изменения давления в сосуде со временем.

Ответ: $p_0 = \frac{c_0 RT}{2} (5 - 3e^{kt})$.

7.13. Гидролиз сахарозы протекает по уравнению: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (фруктоза). При изучении кинетики этого процесса получили следующие результаты:

τ , мин	0	25	60	90	180
$c_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$, М	0,220	0,200	0,174	0,155	0,109

Определите порядок реакции, константу скорости и время полупревращения сахарозы.

Ответ: первый; $k = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 178 \text{ мин}$.

7.14*. Гидролиз сахарозы протекает по уравнению: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{t^0} C_6H_{12}O_6(\text{глюкоза}) + C_6H_{12}O_6(\text{фруктоза})$. При изучении кинетики этого процесса следили за изменением концентрации глюкозы во времени:

τ , мин	0	30	65	100	200
$c_{C_6H_{12}O_6}$, М	0	0,0287	0,0582	0,0840	0,141

Определите порядок реакции, константу скорости и начальную концентрацию сахарозы.

Ответ: первый; $k = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $c_{C_{12}H_{22}O_{11}}^0 = 0,260 \text{ М}$.

7.15. Цианат аммония в водном растворе изомеризуется в карбамид: $NH_4CNO \rightarrow (NH_2)_2CO$. Концентрация цианата аммония изменялась следующим образом:

τ , мин	0	20	40	80	140
c_{NH_4CNO} , М	0,300	0,221	0,174	0,123	0,0852

Определите порядок реакции, константу скорости и время после начала реакции, когда концентрация цианата аммония была равна 0,100 М.

Ответ: второй; $k = 0,060 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$; $\tau = 111 \text{ мин}$.

7.16. Реакция первого порядка имеет предэкспоненциальный множитель $A = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и время полупревращения вещества при 300 К, равное 100 мин. Какова энергия активации этой реакции?

Ответ: 101,3 кДж/моль.

7.17. При нагревании некоторой реакционной системы от 0 до 10 °С скорость реакции увеличивается в 3 раза. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если температуру повысить от 40 до 50 °С?

Ответ: в 2,32 раза.

7.18. Энергия активации одной реакции 60 кДж/моль, а другой — 100 кДж/моль. Во сколько раз увеличение константы скорости второй реакции превзойдет увеличение константы скорости первой реакции, если реакционную систему нагреть от 20 до 70 °С? Считать, что предэкспоненциальные множители у констант скоростей той и другой реакции одинаковы.

Ответ: в 11 раз.

7.19. В реакции первого порядка при 100 °С за 60 мин превратилось 75 % исходного вещества, а при 50 °С для достижения того же результата потребовалось 32 часа. Определите константы скорости и энергию активации этой реакции.

Ответ: 1,39 час⁻¹; 0,0433 час⁻¹; 69,4 кДж/моль.

7.20. Для реакции второго порядка получены следующие данные:

t , °С	0	15	30	50	80
k , л/(моль · с)	0,245	1,09	4,17	20,6	161

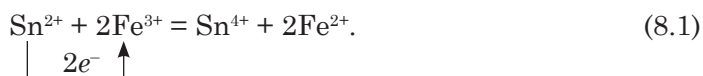
Найдите энергию активации этой реакции.

Ответ: 65 кДж/моль.

Глава 8

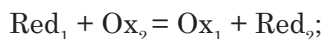
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Окислительно-восстановительные реакции в некотором отношении аналогичны процессам протолиза. Для осуществления протолиза требуется наличие двух частиц. Одна из них (кислота) передает протон другой частице (основанию). Первая, утратив протон, превращается в сопряженное с ней основание; вторая, приобретя протон, становится сопряженной с ней кислотой. В окислительно-восстановительных взаимодействиях тоже участвует пара веществ: восстановитель Red и окислитель Ox, но обмениваются они не протонами, а электронами. Например, взаимодействие ионов Sn^{2+} с ионами Fe^{3+} в водном растворе сводится к передаче электронов от первого иона ко второму:



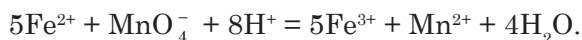
Здесь тоже возникают *сопряженные окислительно-восстановительные пары* $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, которые записывают при помощи косой или вертикальной черты, указывая перед чертой окисленную, а за чертой — восстановленную форму вещества.

В общем случае окислительно-восстановительный процесс можно записать так:



соответствующие сопряженные окислительно-восстановительные пары — Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2 .

Взаимодействие (8.1) происходит между одноатомными ионами. В более сложных окислительно-восстановительных реакциях возможно участие и других компонентов раствора (H_2O , H^+ , OH^-); например,



Среди окислительно-восстановительных процессов нетрудно указать процессы, подобные автопротолизу (это реакции диспропорционирования), или вещества, подобные амфолитам (наделенные и окислительными, и восстановительными свойствами), или соединения, подобные веществам с функциональными группами разной кислотно-основной природы (способные к внутримолекулярным окислительно-восстановительным превращениям).

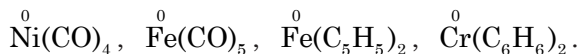
Современная теория окислительно-восстановительных реакций способна к предсказанию и интерпретации очень многих явлений: взаимодействий в растворах, в газах, в биологических тканях, в гальванических элементах, в процессах коррозии металлов и металлических сплавов.

8.1. Степень окисления атомов и окислительно-восстановительные реакции

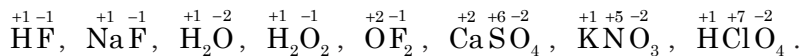
Степень окисления (окислительное число, состояние окисления) — важнейшее понятие химии, которое используется при описании свойств неорганических веществ, при классификации неорганических веществ и химических реакций между ними, при подборе стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Определение степени окисления атома в химическом веществе основано на предположении, что валентные электроны полностью переходят от менее электроотрицательных атомов к более электроотрицательным.

Иначе говоря, при вычислении степени окисления полагают, что вещество имеет *ионное строение*. Если вещество построено из одинаковых атомов (простое), степень окисления всех атомов обычно считают равной нулю. Нулевые степени окисления атомов могут быть и в сложных веществах. Например, атомы металлов в карбонильных и «сэндвичевых» соединениях имеют степень окисления нуль:

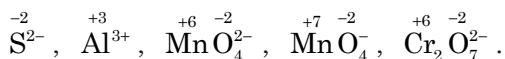


Степени окисления обозначают цифрами со знаком «—» или «+». В формулах веществ цифры записывают над атомами, а знак ставят перед цифрой; например,



У электрически нейтральных частиц (молекул, свободных радикалов, не имеющих заряда) алгебраическая сумма всех степеней окисления всегда равна нулю. При перераспределении электронов между атомами электрические заряды не создаются и не исчезают, поэтому электронейтральная частица заряда не приобретает. Если речь идет о степенях окисления атомов в электрически заряженных частицах (ионах, радикалах, имеющих заряд), то алгебраическая сумма по тем же причинам должна быть равна заряду иона*:

* Заряды ионов обозначают надстрочным символом: цифра, а за ней знак «—» или «+».



Несмотря на очевидный формализм в определении понятия (предполагается полный переход валентных электронов от одних атомов к другим даже в случае малополярных химических связей), тем не менее «степень окисления» лежит в основе одного из принципов классификации химических реакций.

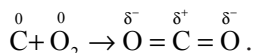
Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

Все остальные реакции, где степени окисления атомов не изменяются, окислительно-восстановительными не считаются. С некоторыми из них — реакциями ионного обмена — мы имели дело в главе 6. Окислительно-восстановительные реакции — наиболее распространенный тип реакций, известный в различных отраслях химии и других естественных науках.

Когда в реакции степень окисления атома повышается, это значит, что атом отдает электрон (электроны) другим атомам. Процесс отдачи электронов называется *окислением*. При этом воображаемый или реальный заряд отдающего атома изменяется в положительную сторону, а принимающих атомов — в отрицательную. Атомы, ионы, молекулы, которые в химических процессах отдают электроны, называются *восстановителями*; во время реакции сами они *окисляются*. Понижение степени окисления атома обусловлено присоединением электрона (электронов), которое сопровождается изменением его заряда в отрицательную сторону. Процесс присоединения электронов называется *восстановлением*. Атомы, ионы, молекулы, которые в химических процессах присоединяют электроны, называются *окислителями*. Эти частицы в реакции *восстанавливаются*.

В любых физических, физико-химических и химических процессах всегда выполняется фундаментальный закон природы — *закон сохранения электрического заряда*. Применительно к окислительно-восстановительным взаимодействиям он гласит, что *окисление и восстановление всегда протекают одновременно*: если один атом теряет электрон, то другой его приобретает, и наоборот. Число отданных и присоединенных атомами электронов всегда одинаково, причем не имеет значения, происходит ли в действительности полный переход электронов от атома к атому или электроны только частично оттягиваются от одних атомов к другим.

Полный переход электронов происходит, например, в реакции (8.1). Ионы Sn^{2+} играют роль восстановителя (окисляются), а ионы Fe^{3+} — роль окислителя (восстанавливаются). Направление полного перехода электронов указано стрелкой. Однако при горении углерода в образующихся молекулах CO_2 электроны лишь частично смещаются от углеродного атома к кислородным:



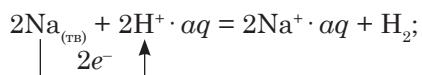
Углерод окисляется (он восстановитель), а кислород восстанавливается (он окислитель). Незначительное смещение электронной плотности в молекуле

CO₂ отмечено символами, принятыми для эффективного электрического заряда. Однако определение степени окисления требует предположения о полном переходе четырех валентных электронов атома углерода к двум атомам кислорода: $\overset{-2}{\text{O}} = \overset{+4}{\text{C}} = \overset{-2}{\text{O}}$.

Полный переход электронов всегда происходит в процессах, идущих в электрохимических системах: электролизерах, химических источниках тока (см. п. 8.9 и п. 8.10).

8.2. Типичные восстановители и окислители

Среди простых веществ сильнейшими восстановителями выделяются металлы IА-группы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr. Имея на внешнем электронном *s*-подуровне один валентный электрон, слабо связанный с атомным остовом*, атомы легко передают его даже самым слабым окислителям. Они переходят в однозарядные ионы, отличающиеся высочайшей химической инертностью. Например, при взаимодействии натрия с водными растворами кислот образуются гидратированные ионы:

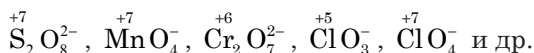


aq — нестехиометрическое количество воды.

Обратное присоединение электронов к ионам $\text{Na}^+ \cdot aq$ крайне затруднено. Как следствие, практически в любых реакциях, протекающих в водных средах, ионы $\text{Na}^+ \cdot aq$ не восстанавливаются.

Сильнейшие восстановители, не уступающие металлам IА-группы, — щелочноземельные металлы: Ca, Sr, Ba. В водных растворах их гидратированные ионы — $\text{Ca}^{2+} \cdot aq$, $\text{Sr}^{2+} \cdot aq$, $\text{Ba}^{2+} \cdot aq$ — столь же инертны, как и ионы щелочных металлов. Металлы Mg, Al, Mn, Zn — менее сильные восстановители, а их гидратированные ионы — $\text{Mg}^{2+} \cdot aq$, $\text{Al}^{3+} \cdot aq$, $\text{Mn}^{2+} \cdot aq$, $\text{Zn}^{2+} \cdot aq$ — тоже инертные частицы, хотя и в меньшей степени, чем названные выше. Восстановительными свойствами обладают водород H₂, углерод С (уголь), большинство переходных металлов. В числе сложных веществ — это H₂S, SO₂, CO, NO, NH₃, N₂H₄ (гидразин), альдегиды и др. Ниже будет показано (см. п. 8.9), что сильнейшими восстановительными свойствами обладает катод электролизера. Благородные металлы Au, Pt, Os, Ir восстановителями не являются — для них более характерно восстановленное (металлическое) состояние, а не окисленное.

Простые вещества с выраженными окислительными свойствами — это галогены (F₂, Cl₂, Br₂, I₂), озон O₃, кислород O₂, в меньшей степени — сера S₈. Сильными окислительными свойствами обладают ионы благородных металлов в водных растворах: Au⁺ *aq*, Au³⁺ *aq* и др. Двухэлементные ионы — тоже сильные окислители, если один из элементов (металл или неметалл) имеет высокую степень окисления:



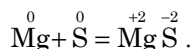
* Слабая связь электрона с атомным остовом количественно выражается небольшим значением первой энергии ионизации (см. п. 1.3.2). У атома Li она равна 513,3, а у атома Cs — 375,7 кДж/моль.

В химической практике используют и другие окислители: H_2SO_4 (конц.), HNO_3 , MnO_2 , PbO_2 , Ag_2O .

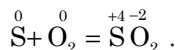
Самый сильный окислитель-неметалл — фтор F_2 , однако в восстановленном состоянии F^- — весьма инертная частица. В реакциях, идущих в водных растворах, ионы F^- аq, как правило, своей природы не изменяют. Наконец, отметим сильнейшие окислительные свойства анода электролизера (см. п. 8.9).

Окислительная способность простых веществ-окислителей резко возрастает, если они находятся в атомарном состоянии: F, Cl, O. Атомам не требуется затраты энергии для предварительного разрыва химических связей. Аналогично, при очень сильном измельчении, а тем более при испарении, металлы становятся намного более сильными восстановителями.

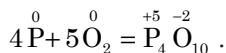
Атомы в высшей степени окисления могут проявлять только окислительные свойства (присоединять электроны), а в низшей степени окисления — только восстановительные свойства (отдавать электроны). Однако химические соединения, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, могут быть и окислителями, и восстановителями. Все зависит от того, с каким партнером вещество вступает в реакцию. Например, элементарная сера с активными металлами легко обнаруживает окислительные свойства:



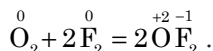
Но при взаимодействии с кислородом она приобретает свойства восстановителя:



В первом примере степень окисления серы понижается от 0 до -2 , а во втором — повышается от 0 до $+4$. Другой пример — молекулярный кислород O_2 , выступающий в подавляющем большинстве взаимодействий окислителем:

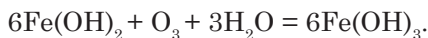


Однако при взаимодействии с еще более сильным окислителем — фтором F_2 — кислороду навязывается функция восстановителя:

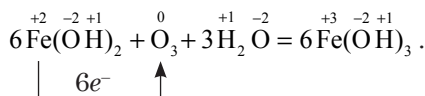


Образующееся соединение кислорода и фтора носит название «фторид кислорода», но не «оксид фтора», т. к. в оксидах кислород имеет степень окисления -2 .

Пример 8.1. *Определить окислитель и восстановитель в реакции*

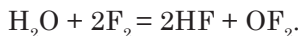


Решение. В гидроксидных соединениях и в молекуле воды степень окисления водорода и кислорода равна $+1$ и -2 соответственно, в молекуле озона степень окисления всех атомов кислорода равна нулю. В $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ степень окисления атомов железа $+2$ и $+3$, при этом алгебраическая сумма зарядов той и другой частицы равна нулю. Уравнение реакции с указанием степени окисления атомов:

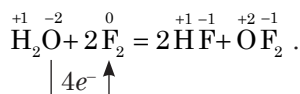


Стрелкой показан переход электронов от атомов железа к атомам кислорода молекулы O_3 , откуда легко заключить, что окислитель — O_3 , а восстановитель — $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Пример 8.2. Определить окислитель и восстановитель в реакции



Решение. Степени окисления атомов в исходных веществах и в продуктах:

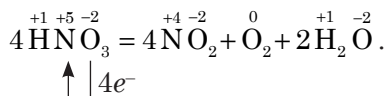


Здесь окислитель — F_2 , а восстановитель — H_2O .

8.3. Типы окислительно-восстановительных реакций

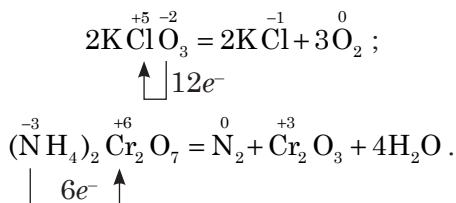
Основные типы окислительно-восстановительных реакций — это реакции внутримолекулярного и межмолекулярного окисления-восстановления.

Во *внутримолекулярных реакциях* переход электронов происходит в пределах одних и тех же молекул (или иных формульных единиц). К внутримолекулярным окислительно-восстановительным реакциям относятся процессы разложения некоторых сложных веществ. Например, в реакции распада паров азотной кислоты участвуют реальные молекулы HNO_3 :



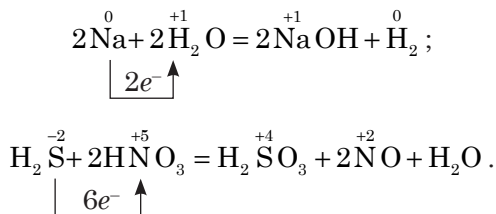
Атомы азота выступают в роли окислителя, а атомы кислорода — в роли восстановителя. Обратим внимание, что здесь восстанавливаются все атомы азота, но из атомов кислорода окисляется только их шестая часть.

Для рассмотрения окислительно-восстановительного разложения веществ немолькулярного строения необходимо выделить формульную единицу, которая отражала бы валовой состав вещества:

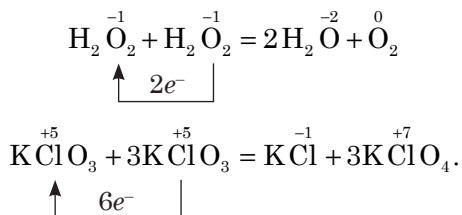


В двух последних примерах указана степень окисления только тех атомов, которые окисляются или восстанавливаются.

В *межмолекулярных реакциях* окислителями и восстановителями выступают атомы разных по природе молекул. Переход электронов происходит от атома одной молекулы к атому другой молекулы; например,



Промежуточным типом окислительно-восстановительных реакций являются *реакции диспропорционирования*, или, как их еще называют, *реакции самоокисления-самовосстановления*. В них принимает участие только одно вещество (как во внутримолекулярных реакциях), но переход электронов происходит в пределах двух или нескольких молекул (как в межмолекулярных реакциях). В реакциях диспропорционирования атомы одного и того же элемента играют противоположные роли: и роль окислителя, и роль восстановителя. Но чтобы обладать такой способностью, они должны находиться в *промежуточных значениях степеней окисления*, т. е. иметь не самую низкую и не самую высокую степень окисления из всех возможных. Только тогда они смогут и повышать, и понижать свои степени окисления; например:



Напомним о формальности понятия «степень окисления» в связи с тем, что представленные выше примеры реакций могут создать иллюзию, будто бы механизм окислительно-восстановительного взаимодействия сводится к переходу нескольких электронов между атомами. Тщательное изучение некоторых окислительно-восстановительных реакций показывает, что истинный механизм процесса может не иметь ничего общего с простой потерей и присоединением электронов. В окислительно-восстановительные реакции часто вступают малополярные (O_3 , NO , CO) или неполярные (O_2 , Cl_2 , Br_2) молекулы, где изменение степеней окисления атомов — результат незначительного перераспределения электронной плотности, но никак не полного электронного перехода.

Сказанное не относится к реакциям в электрохимических системах (гальванический элемент, электролизер). Там переход электронов от катода к окислителю и от восстановителя к аноду всегда полный.

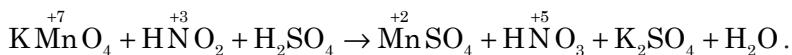
8.4. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

В любой окислительно-восстановительной реакции общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Приписав атомам исходных веществ и атомам продуктов реакции определенные степени окисления (электрические заряды),

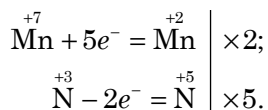
можно проследить за переходом электронов от восстановителя к окислителю и на этом основании подобрать стехиометрические коэффициенты реакции. В химической практике используются два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: *метод электронного баланса* и *метод полуреакций*.

8.4.1. Метод электронного баланса

Это простой метод с ограниченными возможностями. Его сущность покажем на примере реакции окисления азотистой кислоты подкисленным раствором перманганата калия. Запишем схему взаимодействия и укажем степени окисления атомов-окислителей и атомов-восстановителей:



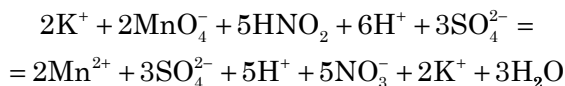
Здесь изменяют степень окисления только атомы Mn (+7 → +2) и атомы N (+3 → +5). Составим электронные уравнения, отображающие присоединение и потерю электронов:



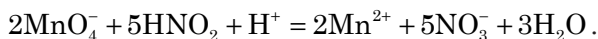
Подберем минимальные коэффициенты для каждого процесса, которые бы не нарушали баланса электронов (записаны справа от уравнений). Из электронных уравнений следует, что на 2 моль KMnO_4 должно быть взято 5 моль HNO_2 . Баланс остальных атомов подсчитывается, исходя из требования равенства общего числа атомов каждого элемента в левой и правой части уравнения:



Эта же реакция в ионной форме:



(слабые электролиты HNO_2 и H_2O записываем в молекулярной форме). Сократив одинаковые ионы в левой и правой части, получим окончательно:



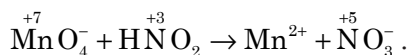
Правильно подобранные коэффициенты не нарушают ни баланса атомов, ни баланса электрического заряда.

8.4.2. Метод полуреакций

В методе полуреакций (электронно-ионного баланса) процессы восстановления и окисления записывают с *реальными*, а не с гипотетическими участниками взаимодействия. Снова обратимся к реакции окисления азотистой кислоты перманганатом калия в кислой среде. В водном растворе присут-

ствуют ионы MnO_4^- , а не фиктивные частицы Mn^{7+} ; там же находятся молекулы HNO_2 (слабый электролит), но не N^{3+} . Поэтому электронно-ионный баланс будет представлен с учетом MnO_4^- и HNO_2 .

Для практического использования метода достаточно записать схему окислительно-восстановительного взаимодействия, т. е. указать окислитель и восстановитель (слева) и восстановленную и окисленную форму (справа):



Остальные участники реакции обнаружатся сами собой.

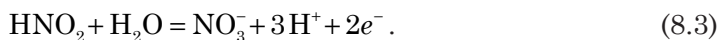
Определив по изменению степеней окисления атомов окислитель (MnO_4^-) и восстановитель (HNO_2), записывают *восстановительную и окислительную полуреакции*.

При составлении восстановительной полуреакции учтем, что кислородо-содержащие ионы MnO_4^- вместе с ионами H^+ (кислая среда) образуют воду:



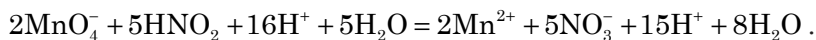
Пять электронов обеспечивают процесс восстановления и сохранение баланса электрического заряда. В правильно составленной полуреакции балансируют и атомы каждого химического элемента, и электрические заряды.

В окислительной полуреакции для превращения HNO_2 требуется один атом кислорода. Его забирают у растворителя (воды):

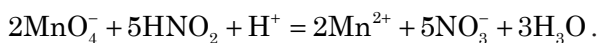


Здесь такие же требования к балансу атомов и заряда.

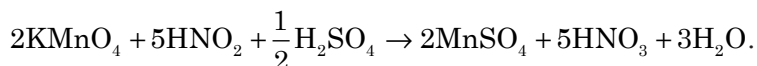
Для составления полного уравнения реакции нужно так подобрать стехиометрические коэффициенты, чтобы число электронов, присоединенных в полуреакции (8.2) и отданных в полуреакции (8.3), было бы одинаковым. Умножим стехиометрические коэффициенты в (8.2) на 2, а коэффициенты в (8.3) — на 5 и сложим полуреакции почленно:



Далее приводим подобные члены (это относится к H^+ и H_2O , присутствующим в обеих частях уравнения) и получаем уравнение в ионной форме:



Для перехода к молекулярному уравнению припишем в обеих частях ионного уравнения каждому аниону соответствующее число катионов, а каждому катиону — соответствующее число анионов:



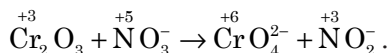
Наконец, нужно уравнивать число ионов, не участвующих в окислении-восстановлении (это K^+ и SO_4^{2-}). Увеличив стехиометрический коэффициент при H_2SO_4 до 3 (для сохранения баланса атомов), получим окончательно:



Из записи уравнений следует, что окисление HNO_2 сопровождается потреблением H_2SO_4 .

Некоторые сложности применения метода полуреакций возникают, если реакция протекает не в кислой, а в щелочной среде, где содержание H^+ ничтожно мало. Поэтому в записи полуреакций ионы H^+ не должны принимать участия. Частицами, связывающими кислород в кислородосодержащих ионах или молекулах, будут молекулы H_2O ; последние превращаются в ионы OH^- . Частицы, передающие атомы кислорода ионам или молекулам, — это ионы OH^- , которые превращаются в молекулы H_2O^* .

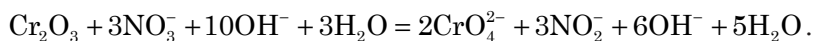
Рассмотрим окисление твердого оксида хрома (III) щелочным раствором нитрата натрия. Схема взаимодействия:



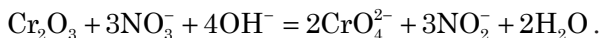
Окислительная полуреакция: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 10\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 6e^-$;

восстановительная полуреакция: $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$.

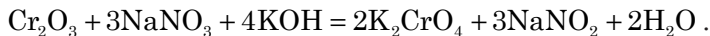
После умножения стехиометрических коэффициентов восстановительной полуреакции на 3 и почленного сложения полуреакций приходим к полному уравнению процесса в ионной форме:



После приведения подобных членов:



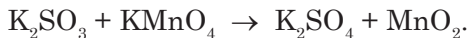
Это же уравнение в молекулярной форме:



Окисление Cr_2O_3 сопровождается потреблением KOH .

В нейтральной среде концентрация ионов H^+ и OH^- ничтожно мала, поэтому в левых частях полуреакций эти ионы использовать нежелательно. Вместо них обычно записывают молекулы H_2O (хотя нарушение этой рекомендации к негативным последствиям не приводит).

В качестве примера рассмотрим окисление сульфита калия перманганатом калия. Схема взаимодействия выглядит так:



Окислительная полуреакция: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^-$;

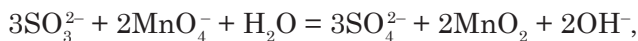
восстановительная полуреакция: $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$.

После умножения коэффициентов окислительной полуреакции на 3, восстановительной полуреакции на 2 и почленного сложения:

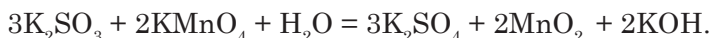


В правой части уравнения сумма $6\text{H}^+ + 6\text{OH}^-$ эквивалентна шести молекулам H_2O . Приведя подобные члены, получим окончательно:

* Два иона OH^- , отдавая один атом кислорода, образуют одну молекулу H_2O .



или в молекулярной форме:



Читателю рекомендуется убедиться, что при нарушении вышеупомянутой рекомендации будет получен тот же результат.

Преимущества метода полуреакций перед методом электронного баланса очевидны. Во-первых, здесь используются не гипотетические, а реально существующие в растворе частицы. Запись полуреакций окисления и восстановления полностью аналогична записи электродных процессов в электрохимии (электролизер, гальванический элемент, парциальные процессы электрохимической коррозии металлов). Во-вторых, метод полуреакций раскрывает в окислительно-восстановительном взаимодействии участие растворителя. В-третьих, в методе полуреакций не обязательно знать все продукты реакции: при использовании метода они появляются автоматически. Наконец, метод полуреакций может обходиться без понятия степени окисления атомов: достаточно, чтобы в полуреакциях всюду сохранялся баланс атомов и баланс электрического заряда.

Следовательно, метод полуреакций является более совершенным методом, чем метод электронного баланса. Однако его применение ограничено окислительно-восстановительными реакциями, протекающими в растворах.

8.5. Гетерогенные окислительно-восстановительные процессы. Равновесие на границе металла и раствора

Реакции ионного обмена всегда протекают в направлении, которое обеспечивает вывод ионов из сферы взаимодействия. Для их осуществления требуется образование слабого электролита, малорастворимого вещества (в любом агрегатном состоянии) или комплексного соединения хотя бы с одним из ионов реагента (см. п. 6.3.10). Однако условия протекания окислительно-восстановительных реакций иные. Общее требование убыли энергии Гиббса или энергии Гельмгольца (см. п. 4.9) остается в силе и для окислительно-восстановительных реакций, но этому условию целесообразно придать более удобную для практического использования форму.

Нам придется обратиться к нескольким положениям одного из важнейших разделов физической химии — *электрохимии*.

Электрохимия — наука, изучающая химические реакции, которые возникают под действием электрического тока или которые сопровождаются возникновением электрического тока.

Нас будут интересовать процессы, на первый взгляд, совершенно не относящиеся к поставленной задаче. Они происходят при погружении металлической пластинки в раствор определенного химического состава и заканчиваются установлением гетерогенного равновесия.

8.5.1. Гальвани-потенциал и направление электродного процесса

Пусть пластинка из какого-нибудь достаточно инертного металла (серебра, золота) погружена в воду, лишенную растворенного кислорода и иных примесей. В такой системе под влиянием теплового движения частиц немедленно начнется взаимодействие.

В узлах кристаллической решетки серебра расположены ионы Ag^+ , т. к. каждый атом Ag^0 отдает свой единственный валентный $5s$ -электрон в электронный газ: $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$. Некоторое число таких ионов, расположенных на поверхности пластины, могут вырываться полярными молекулами воды, гидратироваться и переходить в жидкую фазу:



В этом процессе Ag^+ — ионы серебра на поверхности металлической фазы; aq — нестехиометрическое количество воды; $\text{Ag}^+ \cdot aq$ — гидратированные ионы в водной фазе. Электроны проводимости остаются в металле и не переходят в раствор. Следовательно, в процессе (8.4) серебряная пластинка получает избыточные электроны и заряжается отрицательно; водная фаза, напротив, благодаря перешедшим в нее ионам $\text{Ag}^+ \cdot aq$ приобретает положительный заряд.

Важнейшая особенность взаимодействия (8.4) заключается в том, что *электроны проводимости границу металла и раствора не пересекают*. Можно сказать, что эта граница обладает *мембранными свойствами*, т. е. она проницаема для ионов, но не проницаема для электронов (сравните со свойствами мембраны в осмосе, п. 5.11).

Направленный переход ионов Ag^+ из пластинки в воду со временем прекращается. Отрицательный электрический заряд, локализованный у поверхности пластинки, и положительный заряд жидкости препятствуют переходу положительных ионов из первой фазы во вторую. В такой гетерогенной системе возникает *подвижное равновесие*, характеризуемое равенством скоростей перехода ионов в прямом и противоположном направлениях:



Гетерогенные равновесия вида (8.5) с участием различных заряженных частиц (Ag^+ , $\text{Ag}^+ \cdot aq$, e^- и др.) называются *электродными равновесиями*, а сами устройства, на которых подобные равновесия реализуются, являются *равновесными электродами*.

Вследствие пространственного разделения электрических зарядов возникает *межфазная разность потенциалов (скачок потенциала)*. Эта разность называется *гальвани-потенциалом*. В данном случае разность потенциалов возникает между пластинкой с избытком электронов и жидкостью с избытком положительных ионов: $\Delta\varphi = \varphi_a - \varphi_b$ (рис. 8.1). При электродном равновесии гальвани-потенциал $\Delta\varphi$ также является равновесным, и его величина исключает преимущественное протекание процесса (8.5) в каком-либо направлении. Таким образом, равновесный гальвани-потенциал поддерживает равновесие (8.5), препятствуя дальнейшему растворению металла.

Межфазная разность потенциалов $\Delta\varphi$ реализуется в тонком пограничном слое, протяженность которого составляет от одного до нескольких молекулярных диаметров. Пограничный слой, как видно по рис. 8.1, напоминает электрический конденсатор, на пластинах которого сосредоточены заряды противоположного знака. Пара заряженных пограничных поверхностей (одна — со стороны металла, другая — со стороны жидкости) называется *двойным электрическим слоем*.

Величиной и знаком гальвани-потенциала легко управлять*. Прибавляя в раствор ионы Ag^+ в составе какой-нибудь соли, можно сдвигать равновесие (8.5) влево, способствуя дегидратации ионов $\text{Ag}^+ \cdot aq$ и их переходу в металлическую фазу (принцип Ле Шателье). Электродное равновесие всякий раз будет устанавливаться при иной разности потенциалов $\Delta\varphi = \varphi_a - \varphi_b$. С ростом концентрации $\text{Ag}^+ \cdot aq$ количество избыточных отрицательных зарядов в металле и избыточных положительных зарядов в растворе уменьшится, и $\Delta\varphi$ сместится в положительную сторону. При определенной концентрации ионов $\text{Ag}^+ \cdot aq$ в растворе величина $\Delta\varphi$ может изменить знак на положительный.

Количество ионов, покидающих металлическую фазу в процессах типа (8.4), очень сильно зависит от природы металла и растворителя. Этому переходу способствуют малые энергии кристаллической решетки, низкие потенциалы ионизации атомов металла и высокие энергии сольватации (гидратации) их ионов. В таких системах равновесие (8.5) устанавливается при очень отрицательных $\Delta\varphi$. Напротив, прочная кристаллическая решетка металла, высокие ионизационные потенциалы его атомов и слабая сольватация (гидратация) ионов обеспечивают гальвани-потенциалам положительные значения.

К примеру, электрохимически активный (неблагородный) металл цинк обладает невысокой энергией кристаллической решетки (его температура плавления всего 419 °C), но большой энергией гидратации ионов Zn^{2+} . При погружении цинковой пластинки в раствор своей соли происходит кратковременное дополнительное растворение металла по схеме (8.4). В гетерогенной системе Zn^{2+}/Zn металл приобретет отрицательный заряд, а прилегающий раствор — положительный. Образующийся двойной электрический слой изображен на рис. 8.2, а. Сверхактивные металлы — Li, Na, K — тем более отличаются особенно низкими энергиями кристаллической решетки (их температуры плавления соответственно равны 180, 98 и 64 °C), весьма малыми энергиями ионизации атомов и высокими энергиями гидратации ионов. Переход их ионов в водный раствор по

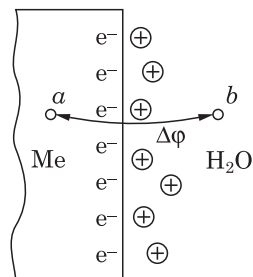
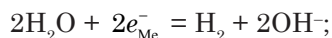


Рис. 8.1. Схема возникновения гальвани-потенциала в системе металл — вода. Между точками a и b , взятыми в объеме фаз, возникает скачок потенциала $\Delta\varphi$

* По договоренности, гальвани-потенциалу приписывается тот знак, который приобретает погруженный в раствор металл. Потенциал раствора, контактирующего с металлом, условно считается равным нулю.

(8.4) настолько легок, что не может быть кратковременным из-за возникновения сопряженного катодного процесса восстановления воды:



e_{Me}^- — электроны проводимости металла. В данном случае реализовать электродное равновесие невозможно.

При погружении благородных металлов (Au, Ag) в раствор своей соли также возникают гетерогенные системы типа Au^{3+}/Au или Ag^+/Ag . Однако здесь наблюдается обратная картина. Даже при очень малой концентрации соли происходит осаждение ионов металла на металлическую фазу. Металл заряжается положительно (процесс (8.4) идет в обратном направлении), а раствор приобретает заряд противоположного знака за счет избытка (ничтожно малого!) анионов соли (рис. 8.2, б).

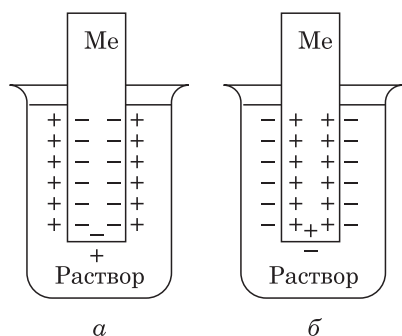
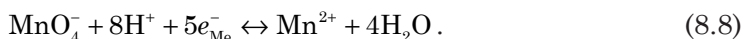
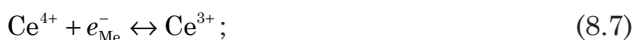


Рис. 8.2. Двойной электрический слой на границе металл—раствор в случае электрохимически активного металла (а) и благородного металла (б)

Металлам, не относящимся ни к активным, ни к благородным, присущ и тот, и другой вариант образования двойного электрического слоя. Согласно принципу Ле Шателье, при увеличении концентрации одноименных с металлом ионов в растворе равновесие (8.5) смещается влево, а при уменьшении — вправо. Соответственно увеличивается или уменьшается заряд металлической фазы, вплоть до изменения знака заряда.

Металлам, не относящимся ни к активным, ни к благородным, присущ и тот, и другой вариант образования двойного электрического слоя. Согласно принципу Ле Шателье, при увеличении концентрации одноименных с металлом ионов в растворе равновесие (8.5) смещается влево, а при уменьшении — вправо. Соответственно увеличивается или уменьшается заряд металлической фазы, вплоть до изменения знака заряда.

Электродные равновесия могут возникать не только вследствие межфазного обмена ионами, но и вследствие обмена электронами. Они реализуются на пластинах инертного материала (платины, золота, графита) в растворах, содержащих окисленную и восстановленную формы какого-нибудь вещества. Это может быть пара ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , Ce^{4+} и Ce^{3+} , MnO_4^- и Mn^{2+} и др. Соответствующие электродные равновесия записывают так:



Здесь граница металл—раствор тоже наделена мембранными свойствами, но она проницаема только для электронов.

Какое же отношение имеет гальвани-потенциал к направлению процессов (8.5)—(8.8)? Пока на электроде существует равновесие, величина гальвани-потенциала $\Delta\phi = \phi_a - \phi_b$ тоже имеет равновесное значение. Но если $\Delta\phi$ приобретает значение, отличное от равновесного*, появляются термодинамические предпосылки для необратимого течения процесса. Когда $\Delta\phi_i > \Delta\phi$, где $\Delta\phi_i$ — неравновесное значение гальвани-потенциала, в (8.5)—(8.8) реа-

* Неравновесные скачки потенциалов возникают при протекании электрического тока через границу металл—раствор. Для осуществления такого процесса необходим дополнительный электрод и источник постоянного тока.

лизуются преимущественно окислительные процессы. При $\Delta\phi_i < \Delta\phi$ процессы (8.5)—(8.8) приобретут преимущественно восстановительный характер.

Гальвани-потенциал (межфазная разность потенциалов), устанавливающийся в системе металл—раствор, служит критерием равновесия окислительно-восстановительного процесса, а также критерием необратимого окислительного ($\Delta\phi_i > \Delta\phi$) или необратимого восстановительного ($\Delta\phi_i < \Delta\phi$) превращения.

8.5.2. Электродный потенциал

Практическое использование условий $\Delta\phi_i > \Delta\phi$ и $\Delta\phi_i < \Delta\phi$ для предсказания возможности и направления гетерогенных окислительно-восстановительных реакций связано с определенными трудностями, поскольку *гальвани-потенциал измерить экспериментально невозможно*. Например, для измерения скачка потенциала на границе серебряной пластинки и раствора AgNO_3 потребуется введение в раствор измерительного зонда из серебра. Но между погруженным зондом и раствором соли возникнет точно такой же скачок потенциала. Показания вольтметра, одна клемма которого соединена с пластиной, а вторая — с измерительным зондом, всегда будут равны нулю, т. к. один скачок потенциала направлен навстречу другому.

Выход из этого положения был найден с помощью особых приемов, основу которых составляют так называемые *электроды сравнения*.

Классический электрод сравнения — *стандартный водородный электрод*. Его конструкция показана на рис. 8.3. Платиновая пластинка 1, покрытая для увеличения площади поверхности мелкодисперсной платиной (платиновой «чернью»), наполовину погружена в раствор серной кислоты 2, pH которого равен нулю. Через раствор пропускается очищенный от примесей водород, давление которого над раствором равно 1 бар = 10^5 Па. Внутренняя часть сосуда (электрохимической ячейки) отделена от атмосферы водяным затвором 3.

Платиновая пластинка играет роль адсорбента водорода и источника электронов. Граница платины и раствора проницаема только для ионов H^+ . Молекулы адсорбированного на платине водорода распадаются на атомы, а адсорбированные атомы участвуют в электродном равновесии:

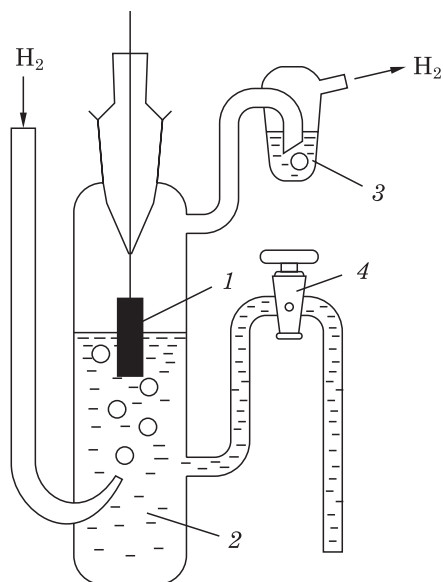
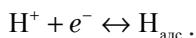


Рис. 8.3. Конструкция водородного электрода: 1 — пластинка из платинированной платины; 2 — раствор кислоты; 3 — водяной затвор; 4 — электролитический ключ.

Но поскольку между молекулами газа и адсорбированными атомами устанавливается термодинамическое равновесие $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_{\text{адс}}$, то при записи электродного равновесия промежуточное адсорбированное состояние обычно не указывают. Электродное равновесие принято записывать так:



Как и для любого электрода, при заданных температуре, давлении H_2 и активности ионов H^+ устанавливается вполне определенное значение гальвани-потенциала, но, как сказано выше, оно не может быть измерено.

Соединим какую-нибудь систему металл—раствор, рассмотренную в п. 8.5.1 (назовем ее исследуемым электродом), со стандартным водородным электродом (назовем его электродом сравнения), как показано на рис. 8.4. Такие устройства называют *электрохимическими цепями*. Обязатель-

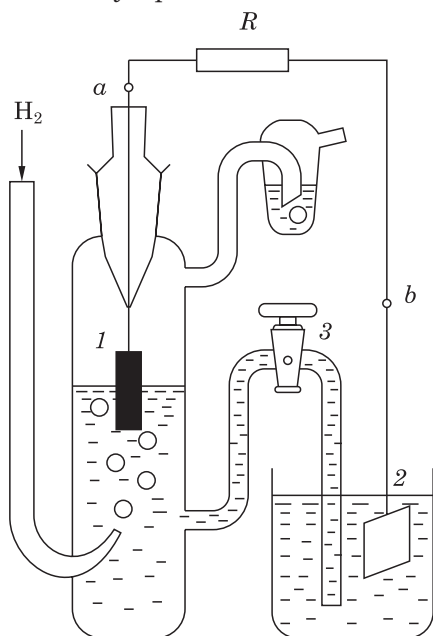


Рис. 8.4. Электрохимическая цепь, составленная из водородного электрода 1 и исследуемого электрода 2. К полюсам цепи a и b подключена внешняя нагрузка R . Электролитический ключ 3 предотвращает смешивание растворов одного и другого электродов

ное условие работы электрохимической цепи — электрический контакт растворов обоих электродов. Контактom обеспечивается прохождение электрического тока по замкнутому контуру «полюс a — электрод 1 — электролитический ключ 3 — электрод 2 — полюс b — внешняя нагрузка R ». Заметим, что во внутренней части цепи «электрод 1 — ключ 3 — электрод 2» ток переносится ионами, а во внешней части «электрод 1 — полюс a — внешняя нагрузка R — полюс b — электрод 2» — электронами проводимости металлов.

Немаловажная часть электрохимической цепи — электролитический ключ 3. Очень тонкий слой раствора электролита, заполняющий пространство между двумя пришлифованными поверхностями стекла, обеспечивает необходимый электрический контакт растворов, но препятствует их перемешиванию. Проникновение компонентов одного раствора в другой может нарушить работу электрода.

Если электрохимическая цепь на рис. 8.4 разомкнута ($R \rightarrow \infty$), т. е. ток в цепи отсутствует, на обеих границах металла и раствора сохраняются равновесные скачки потенциалов $\Delta\phi$. Тогда на полюсах

a и b электрохимической цепи установится определенная разность потенциалов E , которая может быть измерена экспериментально. Для ее измерения сопротивление R нужно заменить вольтметром. Обязательное условие корректного измерения — отсутствие тока в электрохимической цепи, для чего

требуется бесконечно большое внутреннее сопротивление вольтметра. Как правило, вполне достаточно сопротивления 10^8 — 10^9 Ом.

Разность потенциалов (напряжение) на полюсах электрохимической цепи, каждый из электродов которой является равновесным, называется электродвижущей силой (ЭДС) этой цепи.

Если хотя бы на одной из фазовых границ электродное равновесие не установилось, то разность потенциалов на полюсах не будет равна ЭДС.

ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и электрода сравнения (стандартного водородного), называется электродным потенциалом исследуемого электрода. Потенциал стандартного водородного электрода при этом считается равным нулю*.

Итак, электродный потенциал — это измеряемая на опыте величина, но измерение непременно требует наличия электрода сравнения. Заметим, что потенциал стандартного водородного электрода принимается равным нулю *при любой температуре*.

Между равновесным значением гальвани-потенциала $\Delta\phi$ любого электрода и его равновесным электродным потенциалом E существует линейная связь:

$$E = \text{const} + \Delta\phi, \quad (8.9)$$

где const — некоторая постоянная величина. Связь (8.9) сохраняет силу и для неравновесных потенциалов:

$$E_i = \text{const} + \Delta\phi_i. \quad (8.10)$$

Смысл уравнения (8.9) поясним на конкретных числах. Если по каким-либо причинам равновесное значение гальвани-потенциала изменилось на +0,1 В, то и равновесный электродный потенциал тоже изменится на +0,1 В. Сказанное полностью относится и к уравнению (8.10).

Предложенный в п. 8.5.1 критерий равновесия и необратимости окислительно-восстановительного процесса переформулируем в новых терминах.

Пусть для некоторого окислительно-восстановительного процесса определено равновесное значение электродного потенциала E . Тогда при $E_i > E$ будет термодинамически возможной окислительный процесс, а при $E_i < E$ — восстановительный процесс.

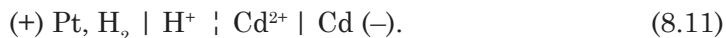
Остается только подчеркнуть, насколько легко и просто можно оказывать влияние на направление электрохимических процессов.

8.5.3. Знаки электродных потенциалов

Для каждой окислительно-восстановительной полуреакции может быть определен равновесный электродный потенциал и использован для реше-

* В практике электрохимических измерений чаще используют более удобные электроды сравнения: хлорид-серебряный, каломельный, медно-сульфатный и др. Их собственные потенциалы не равны нулю. Измеренные относительно этих электродов потенциалы затем пересчитывают на шкалу стандартного водородного электрода.

ния практических задач. При определении знака электродного потенциала исследуемого электрода последний помещается в электрохимической цепи *справа*, а стандартный водородный электрод — *слева*. Пример схематической записи такой цепи:



На схеме: Pt — материал водородного электрода; H₂ (через запятую) — газ, адсорбирующийся на материале; вертикальная черта — граница фаз; за вертикальной чертой указан состав раствора; вертикальная пунктирная линия отделяет растворы электродов; за пунктиром указан состав раствора исследуемого электрода; вертикальная черта — граница фаз; Cd — материал электрода. Иногда границу фаз обозначают косой чертой: Cd²⁺/Cd и т. п.

Если какая-либо фаза содержит несколько веществ, то их символы разделяются запятыми. Например,



Существуют и правила записи отдельных электродов, или, как их еще называют, *полуэлементов*. Стандартный водородный электрод обозначается Pt, H₂ (p = 1 бар) | H⁺ (a = 1). При записи других электродов вначале указывают состав раствора, а далее, за вертикальной чертой, — материал электрода:



Знак электродного потенциала любого электрода задается знаком потенциала, с которым данный электрод входит в электрохимическую цепь со стандартным водородным электродом. Например, в цепи (8.11) потенциал Cd²⁺|Cd-электрода отрицательнее потенциала водородного; ему приписывается знак «минус». В цепи (8.12) — все наоборот, и потенциал Fe³⁺, Fe²⁺|Pt-электрода приобретает положительный знак.

Напомним, что потенциал стандартного водородного электрода при любой температуре принят равным нулю. Потенциал любого другого электрода (с обязательным учетом знака), включенного в электрохимическую цепь типа (8.11) или (8.12), есть ЭДС этой цепи. По этому принципу определяют равновесные потенциалы всех электродов.

Правило же записи самих электрохимических цепей требует, чтобы *слева располагался электрод с более низким потенциалом*. ЭДС цепи определяется как разность потенциалов правого и левого электродов:

$$E = E_{\text{пр}} - E_{\text{л}}. \quad (8.13)$$

Отсюда следует, что ЭДС электрохимической цепи — всегда *положительная величина*. Электродные потенциалы обычно обозначают той же буквой, что и ЭДС, но в подстрочных символах указывают природу электрода: E_{Ox/Red}; E_{Cu²⁺/Cu}; E_{H⁺/H₂, Pt} или E_{H⁺/H₂}.

8.6. Основное уравнение электрохимической термодинамики

ЭДС любой электрохимической цепи однозначно определяется изменением энергии Гиббса в том химическом процессе, который эту ЭДС создает.

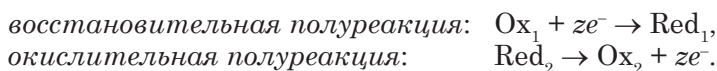
Связь между E и $\Delta_r G_{p,T}$ устанавливается *основным уравнением электрохимической термодинамики*.

8.6.1. Анод и катод электрохимической цепи. Электродные полуреакции

Пусть в растворе возможна окислительно-восстановительная реакция



Если взаимодействие частицы Ox_1 с частицей Red_2 сопровождается переходом z электронов, то реакцию (8.14) можно представить суммированием двух полуреакций:



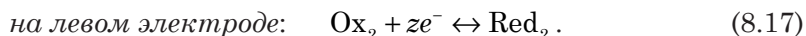
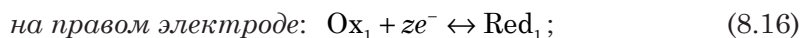
В реакции возникают сопряженные окислительно-восстановительные пары Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2 .

Реакцию (8.14) можно осуществить иначе — в специально сконструированной электрохимической цепи. Для этого приготовим два раствора, каждый из которых содержит смесь веществ, образующих сопряженные пары. Погрузим в каждый раствор стержень из какого-нибудь инертного металла (платины) и обеспечим растворам электрический контакт, исключаяющий однако их перемешивание (например, при помощи электролитического ключа). Построенная электрохимическая цепь может быть изображена следующим образом:



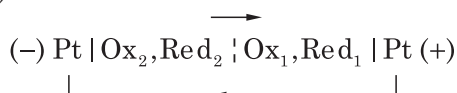
Ее полярность, как будет показано ниже, соответствует самопроизвольному протеканию реакции (8.14), если электроды цепи соединить проводником.

Но пока цепь (8.15) разомкнута, на ее электродах протекают *равновесные потенциалобразующие полуреакции*:



Равновесные полуреакции принято записывать в катодном направлении.

Из-за различия потенциалов правого и левого электродов цепь (8.15) способна производить полезную работу (см. п. 4.11). Действительно, при замыкании ее полюсов проводником возникнет электрический ток. По проводнику ток потечет от правого электрода к левому, а в самой цепи — слева направо (показано стрелками):



Левый (отрицательный) электрод будет выполнять функции *анода*, а правый (положительный) — функции *катода*.

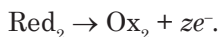
Анодом называется электрод, на котором протекает окисление (окислительная полуреакция). Катодом называется электрод, на котором протекает восстановление (восстановительная полуреакция).

Следовательно, в замкнутой цепи (8.15) полуреакции (8.16) и (8.17) приобретут определенные направления:

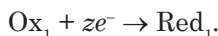


Сложение полуреакций приводит к полному уравнению токообразующей реакции (8.14). Обратим внимание, что в электрохимической цепи полуреакции окисления и восстановления разделены пространственно.

Электродные превращения интерпретируются так. Материалы, используемые для изготовления электродов, обычно металлы. Они обладают электронной проводимостью, поэтому их называют *проводниками первого рода*. Однако в растворах и расплавах электролитов носители электрического заряда — ионы. Ионные проводники — это *проводники второго рода*. В электрохимических системах проводниками служат и металлы, и растворы (расплавы) электролитов. Переход электрических зарядов через границу проводников разного рода может быть осуществлен, если только возможна замена одного типа проводимости другим. Поэтому при работе цепи (8.15) электроны, уходящие от платинового анода во внешнюю цепь, должны быть отданы какими-либо компонентами раствора. В данном случае:



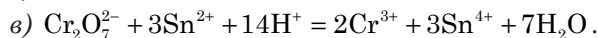
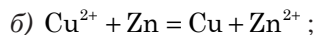
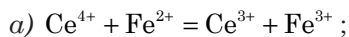
Это окислительная (анодная) полуреакция. Электроны, входящие в платиновый катод, должны соединиться с какими-нибудь компонентами раствора:



Это восстановительная (катодная) полуреакция.

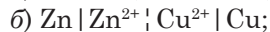
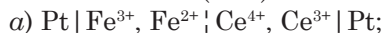
Напомним, что направление электрического тока в проводнике считается противоположным направлению движения электронов.

Пример 8.3. Составьте электрохимическую цепь, в которой бы осуществлялся окислительно-восстановительный процесс:



Решение. Исходя из уравнения реакции (8.14), выделим сопряженные окислительно-восстановительные пары Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2 : а) $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; б) Cu^{2+}/Cu и Zn^{2+}/Zn ; в) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

По аналогии с (8.15) составляем цепи:

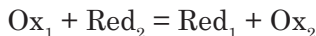


Читателю рекомендуется проверить, не противоречит ли построение цепей предложенным уравнениям реакций.

8.6.2. Термодинамические условия возможности окислительно-восстановительной реакции

Теперь можно сделать обобщающий вывод:

Окислительно-восстановительная реакция



возможна, если равновесный электродный потенциал, создаваемый сопряженной парой Ox_1/Red_1 , выше электродного потенциала, создаваемого сопряженной парой Ox_2/Red_2 .

Итак, при условии

$$E_{\text{Ox}_1, \text{Red}_1/\text{Pt}} > E_{\text{Ox}_2, \text{Red}_2/\text{Pt}} \quad (8.18)$$

реакция (8.14) термодинамически разрешена. Если в электрохимической цепи (8.15) потенциал левого электрода окажется выше потенциала правого электрода, предполагаемый процесс (8.14) будет невозможен, однако возможным окажется процесс противоположного направления. Наконец, электрохимическая цепь, ЭДС которой равна нулю, отвечает состоянию химического равновесия. Какие-либо направленные окислительно-восстановительные реакции при равновесии невозможны.

8.6.3. Связь ЭДС с энергией Гиббса химической реакции

ЭДС электрохимической цепи — термодинамическая величина. Она создается той реакцией, которая протекает в этой цепи.

Между ЭДС электрохимической цепи и изменением энергии Гиббса в соответствующей химической реакции, идущей при $p, T = \text{const}$, существует пропорциональная связь:

$$\Delta_r G_{p,T} = -nFE, \quad (8.19)$$

где n — число электронов, указанное в уравнении окислительной и восстановительной полуреакций.

В (8.19) фигурирует важная физико-химическая величина F , которая называется *постоянной Фарадея*, или *константой Фарадея*. Постоянная Фарадея — это электрический заряд 1 моль частиц (число частиц равно постоянной Авогадро N_A), обладающих элементарным положительным зарядом e_0 (например, Na^+):

$$F = e_0 N_A = (1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}) \cdot (6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 96\,485 \text{ Кл/моль}.$$

В расчетах, не требующих особой точности, принимают $F = 96\,500 \text{ Кл/моль}$.

Уравнение (8.19) называется *основным уравнением электрохимической термодинамики*. Оно выполняется только тогда, когда величина E равна разности потенциалов на концах электрохимической цепи, составленной из *равновесных* электродов, как этого требует определение ЭДС. Одно из необходимых условий равновесия: от электрохимической цепи должен отбираться бесконечно малый электрический ток. Только в этом случае *поляризация*

электродов* окажется бесконечно малой, не нарушающей электродного равновесия.

Химическая реакция, идущая в обычных условиях (в растворе, в газовой фазе) электрической работы не совершает. Ее энергия превращается в тепло. Однако в электрохимической цепи эта же реакция способна производить полезную (электрическую) работу. В уравнении (8.19) величина $nFE = A'_{\max}$ есть максимальная полезная работа, которая может быть получена от химической реакции (см. п. 4.11). Напомним, что реакция, способная производить полезную работу, всегда самопроизвольна и может протекать без затрат энергии извне.

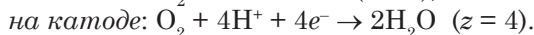
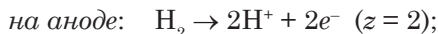
Итак, термодинамическое условие возможности окислительно-восстановительной реакции, записанное ранее неравенством (8.18), равносильно условиям $E > 0$, $A'_{\max} > 0$ и $\Delta_r G_{p,T} < 0$. Химическая реакция, достигнувшая состояния равновесия ($\Delta_r G_{p,T} = 0$), не способна создать ЭДС и не может совершить работы.

Пример 8.4. Энтальпия реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при $T = 298 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ бар}$ равна $-571,66 \text{ кДж/моль}$, а изменение энтропии составляет $-326,69 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$. Какова ЭДС цепи, в которой эта реакция протекает? Какая электрическая работа может быть получена от этой реакции?

Решение. Указанной реакции соответствует электрохимическая цепь:



При замыкании цепи возникают полуреакции:



После умножения стехиометрических коэффициентов анодной полуреакции на 2 и сложения получим: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, причем $n = 4$.

Изменение энергии Гиббса в этом процессе:

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r H - T\Delta_r S = -571660 - 298 \cdot (-326,69) = -474300 \text{ Дж/моль}.$$

Максимальная полезная работа реакции: $A'_{\max} = -\Delta_r G_{p,T} = 474,3 \text{ кДж/моль}$. По (8.19) при $n = 4$ рассчитываем ЭДС:

$$E = -\frac{\Delta_r G_{p,T}}{nF} = \frac{474\,300 \text{ Дж/моль}}{4 \cdot 96\,500 \text{ Кл/моль}} = 1,23 \text{ В}.$$

Пример показывает, что высокой ЭДС обладают те цепи, где токообразующая реакция связана со значительной убылью энергии Гиббса. Учитывая, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, нетрудно заключить, что оптимальными параметрами обладают сильно экзотермические реакции, сопровождаемые значительным ростом энтропии.

* Поляризация — смещение электродного потенциала от равновесного значения, вызванное протеканием через электрод электрического тока.

8.7. Уравнение Нернста

Уравнение Нернста* устанавливает зависимость электродного потенциала от концентрации (точнее — от термодинамической активности) потенциалопределяющих частиц.

Для электрода, на котором установилось равновесие



уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^p}{a_{\text{Red}}^q}. \quad (8.21)$$

В этом уравнении E^0 — стандартный электродный потенциал полуреакции (8.20), который зависит от природы полуреакции и от температуры; R — газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)); a_{Ox} и a_{Red} — термодинамические активности потенциалопределяющих частиц в окисленном и в восстановленном состоянии.

Стандартный электродный потенциал — важнейшая термодинамическая константа сопряженной окислительно-восстановительной пары Ох/Red. Сведения о стандартных электродных потенциалах имеются во многих физико-химических и электрохимических справочниках. Как правило, E^0 приводят для температуры 25 °С (298,15 К). Физический смысл стандартного потенциала легко понять из уравнения (8.21): это потенциал Ох/Red-пары при активностях всех потенциалопределяющих частиц, равных единице. Действительно, при $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$ получаем $E = E^0$.

Уравнение Нернста чаще используется не с натуральным, а с десятичным логарифмом:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^p}{a_{\text{Red}}^q}. \quad (8.22)$$

Полезно запомнить, что при $T = 298,15$ К предлогарифмический множитель в (8.22) равен 0,0592/ z В. Для учебных целей уравнение Нернста записывают не с активностями потенциалопределяющих частиц, а с их молярными концентрациями.

В таблице приведен ряд значений стандартных электродных потенциалов в водных растворах при 25°С.

Пример 8.5. Рассчитайте равновесный электродный потенциал кислородного $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -электрода в водном растворе с $\text{pH} = 3,45$ при $p_{\text{O}_2} = 1,70$ бар и $T = 298$ К.

Решение. Потенциалопределяющая полуреакция: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. На основе данных таблицы:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,229 + \frac{0,0592}{4} \lg(p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4).$$

Произведя вычисления и учитывая, что $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, получим $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,028$ В.

* Вальтер Нернст (1864—1941) — немецкий физикохимик, один из основоположников современной физической химии. Нобелевская премия (1920).

Т а б л и ц а

Стандартные электродные потенциалы при 25 °С

Электрод	Электродная реакция	$E^0, В$
1	2	3
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3,045
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⁻ = Cs	-3,026
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	-2,931
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	-2,912
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2,868
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2,363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,180
OH ⁻ /H ₂ , Pt	2H ₂ O + 2e ⁻ = H ₂ + 2OH ⁻	-0,828
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0,744
S/S ₂ ⁻	S + 2e ⁻ = S ²⁻	-0,476
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
Cl ⁻ /PbCl ₂ , Pb	PbCl ₂ + 2e ⁻ = Pb + 2Cl ⁻	-0,268
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,137
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
Ti ⁴⁺ , Ti ³⁺ /Pt	Ti ⁴⁺ + e ⁻ = Ti ³⁺	-0,04
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ = Fe	-0,037
H⁺/H₂, Pt	2H⁺ + 2e⁻ = H₂	0 (точно)
Br ⁻ /AgBr, Ag	AgBr + e ⁻ = Ag + Br ⁻	+0,071
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ = Sn ²⁺	+0,15
Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	Cu ²⁺ + e ⁻ = Cu ⁺	+0,153
Cl ⁻ /AgCl, Ag	AgCl + e ⁻ = Ag + Cl ⁻	+0,2224
Cl ⁻ /Hg ₂ Cl ₂ , Hg	Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ = 2Hg + 2Cl ⁻	+0,2678
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0,341
OH ⁻ /O ₂ , Pt	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ = 4OH ⁻	+0,401
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	+0,521
I ⁻ /I ₂ , Pt	I ₂ + 2e ⁻ = 2I ⁻	+0,535
MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ /Pt	MnO ₄ ⁻ + e ⁻ = MnO ₄ ²⁻	+0,558
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ /Pt	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	+0,771
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ = 2Hg	+0,788
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,7991
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0,851
Hg ₂ ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ /Pt	2Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg ₂ ²⁺	+0,920
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+0,987
Br ⁻ , Br ₂ /Pt	Br ₂ + 2e ⁻ = 2Br ⁻	+1,066
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+1,18

Окончание таблицы

1	2	3
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+/\text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,232
$\text{H}^+/\text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Au}^{3+}, \text{Au}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Au}^{3+} + e^- = \text{Au}^{2+}$	+1,29
$\text{Cl}^-, \text{Cl}_2/\text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,358
$\text{Au}^{3+}, \text{Au}^+/\text{Pt}$	$\text{Au}^{3+} + 2e^- = \text{Au}^+$	+1,40
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,50
$\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+/\text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	+1,69
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	+1,72
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{S}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Pt}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{O}_4^{2-}$	+2,010
$\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	+2,866

8.8. Ряд напряжений металлов

Термодинамическая основа электрохимического ряда напряжений металлов, известного из школьного курса химии, — значения стандартных электродных потенциалов $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$ в водных растворах:

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn
Li^+	K^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
-3,04	-2,93	-2,91	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-1,18	-0,76
Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	H_2	Bi	Cu	Hg
Fe^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	H^+	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Hg_2^{2+}
-0,44	-0,40	-0,25	-0,14	-0,13	0	0,31	0,34	0,79
		Ag	Pd	Pt	Au			
		Ag^+	Pd^{2+}	Pt^{2+}	Au^{3+}			
		0,80	0,99	1,18	1,50 В			

Одна часть металлов имеет относительно стандартного водородного электрода отрицательные значения потенциалов, а другая часть — положительные значения. Как сказано ранее, на величину гальвани-потенциала $\Delta\phi$ влияет несколько факторов: природа металла, природа растворителя, температура, давление, концентрация потенциалопределяющих частиц (в данном случае — ионов Me^{z+}). Применительно к представленному ряду напряжений растворителем является вода, а температура, давление, концентрация стандартизированы: $T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ бар}$, $c_{\text{Me}^{z+}} = 1 \text{ моль/л}$. Поэтому величины $\Delta\phi^0$, а вместе с ними и $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$, согласно (8.9), приобретают значения, зависящие только от природы металла.

Природа металла проявляется через энергию его кристаллической решетки, потенциалы ионизации атомов и энергию гидратации ионов Me^{z+} . В свою очередь, гальвани-потенциал стандартного водородного электрода задается

энергией связи в молекулах H_2 , потенциалом ионизации атомов H и энергией гидратации ионов H^+ . Относительно водородного электрода разные по природе металлы получают собственные величины $E_{Me^{z+}/Me}^0$, которые могут различаться по знаку.

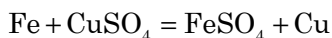
В начале ряда расположены щелочные и щелочноземельные металлы, являющиеся сильнейшими восстановителями. Они имеют низкие энергии кристаллической решетки, малые потенциалы ионизации атомов и относительно высокие энергии гидратации ионов (особенно у Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}). Поэтому стандартные электродные потенциалы полуреакций $Me^{z+} + ze^- = Me$ очень отрицательные: это самые неблагородные металлы. Так, $E_{Li^+/Li}^0 = -3,04$ В, а $E_{Ba^{2+}/Ba}^0 = -2,71$ В. Электроды такого типа в водных растворах реализовать невозможно, т. к. их металлическая фаза активно реагирует с водой*. В данном случае имеет место термодинамическая неустойчивость воды, которая проявляет окислительную способность. В то же время окисленная и гидратированная форма самих металлов ($Li^+ \cdot aq$, $Na^+ \cdot aq$, $Ba^{2+} \cdot aq$) отличается очень высокой химической инертностью.

В конце ряда находятся полублагородные и благородные металлы (Ag , Pd , Pt , Au). От щелочных и щелочноземельных металлов они отличаются значительно большими энергиями кристаллической решетки и более высокими потенциалами ионизации атомов. Эти металлы химически инертны, но их гидратированные ионы ($Pd^{2+} \cdot aq$, $Au^{3+} \cdot aq$) — сильные окислители. Например, ионы $Au^{3+} \cdot aq$ окисляют воду. В электрохимических цепях электроды Me^{z+}/Me с полублагородным или благородным металлом обычно выступают в роли катода.

Известное из курса элементарной химии правило, согласно которому

Металл способен вытеснять (восстанавливать) из раствора солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений после него,

получает простое термодинамическое обоснование. Так, реакция



осуществима в электрохимической цепи



стандартная ЭДС которой положительна и равна

$$E^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = 0,78 \text{ В.}$$

Можно показать, что варьирование концентраций $FeSO_4$ и $CuSO_4$ в широких пределах на знаке ЭДС не скажется.

Водородный электрод $H^+/H_2, Pt$, стандартный потенциал которого принят равным нулю, в ряду напряжений занимает особое место.

Металлы, имеющие отрицательный стандартный потенциал $E_{Me^{z+}/Me}^0$, т. е. находящиеся в ряду напряжений до водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

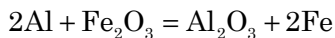
* Равновесные электродные потенциалы таких систем не могут быть измерены экспериментально и рассчитываются на основе термодинамических данных.

Это правило может быть обосновано так же, как и предыдущее.

При практическом использовании ряда напряжений металлов нужно учитывать следующее.

1) Расположение металлов в ряду напряжений имеет силу только для водных растворов. В других растворителях оно может быть иным.

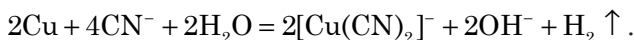
2) Нельзя использовать ряд напряжений для интерпретации реакций, осуществляемых «сухим» способом. Например, возможность алюмотермического процесса



обусловлена очень высоким химическим сродством алюминия к кислороду, а не расположением Al и Fe в ряду напряжений металлов.

3) Расположение металла в ряду напряжений зависит от того, какая именно его окисленная форма подразумевается. Эта форма указана под самим металлом. При другой степени окисления расположение изменится. Например, Fe занимает свое место согласно стандартному потенциалу Fe^{2+}/Fe -электрода. Для Fe^{3+}/Fe -электрода стандартный потенциал равен $-0,037$ В, что вплотную приближает железо к водороду.

4) Ряд напряжений составлен на основе *стандартных* электродных потенциалов, т. е. потенциалов при активности потенциалопределяющих ионов Me^{z+} , равных единице. Изменяя концентрации растворов, можно в известной степени влиять на направление окислительно-восстановительных реакций. Здесь очень широкие возможности предоставляют комплексообразователи и малорастворимые соединения металлов (гидроксиды, галогениды, сульфиды и др.), которые резко снижают потенциалы окисления. Например, медь, расположенная в ряду напряжений за водородом, благодаря комплексообразованию с цианидами окисляется молекулами воды:



Здесь образуется очень устойчивое координационное соединение меди (I), из-за чего стандартный потенциал $\text{Cu}(\text{CN})_2^- / \text{Cu}$ -электрода понижается до $-0,429$ В.

Пример 8.6. Стандартные потенциалы Sn^{2+}/Sn - и Pb^{2+}/Pb -электродов близки и равны $-0,137$ и $-0,126$ В соответственно. При каком отношении концентраций Sn^{2+} и Pb^{2+} в водном растворе возможно вытеснение свинца из его соли металлическим оловом?

Решение. Реакция $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} = \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$ осуществима в электрохимической цепи



если $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} > E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$. Перепишем это неравенство с использованием уравнения Нернста:

$$-0,126 + \frac{0,0592}{2} \lg c_{\text{Pb}^{2+}} > -0,137 + \frac{0,0592}{2} \lg c_{\text{Sn}^{2+}}.$$

Из неравенства находим, что $c_{\text{Sn}^{2+}} / c_{\text{Pb}^{2+}} < 2,35$. Если это отношение больше 2,35, вытеснение свинца станет невозможным.

8.9. Электролиз. Законы Фарадея

Электролиз — окислительно-восстановительный процесс, который вызывается прохождением через расплав или раствор электролита электрического тока, создаваемого внешним источником.

Отличия процессов при электролизе от обычных окислительно-восстановительных реакций состоят в следующем.

1) Для осуществления электролиза требуется специальный прибор — *электролитическая ячейка (электролизер)*, содержащая раствор или расплав электролита, в который погружена пара электродов (рис. 8.5).

2) Для осуществления электролиза нужен источник электрического тока, т. е. внешний источник энергии. Прохождение тока вызывает превращения, которые без затрат энергии извне невозможны (например, разложение воды на простые вещества).

3) Окислительно-восстановительные полуреакции при электролизе гетерогенны. Они происходят на границе фаз: металла и расплава электролита или металла и раствора электролита. Как и в электрохимической цепи, на одном электроде идет восстановление (катод), а на другом — окисление (анод).

4) Как и при работе электрохимической цепи, окислительные и восстановительные полуреакции в процессах электролиза пространственно разделены, причем расстояние между электродами может быть очень большим. В гомогенных химических реакциях акты окисления-восстановления реализуются в крайне ограниченной области пространства.

5) Катод электролизера — *сильнейший восстановитель*. Создавая благоприятные условия электролиза, на катоде можно восстанавливать даже самые химически устойчивые частицы: Li^+ , K^+ , Ca^{2+} и др. Анод электролизера — *сильнейший окислитель*. При благоприятных условиях на аноде возможно окисление весьма устойчивых частиц: F^- , Cl^- и др.

В электрохимических цепях катодом и анодом называют электроды, на которых происходит соответственно восстановление и окисление. По этому

же признаку именуют и электроды электролизера. Разница в том, что в электролизере *анод положительнее катода* (см. рис. 8.5).

При включении электрического тока положительно заряженные ионы начинают движение к отрицательному электроду ячейки, т. е. к катоду. Поэтому положительные ионы называются *катионами*. Одновременно в движение к аноду включаются отрицательно заряженные ионы, их называют *анионами*. Направленное движение ионов под действием электрического поля называется *миграцией*.

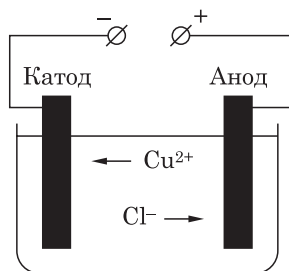
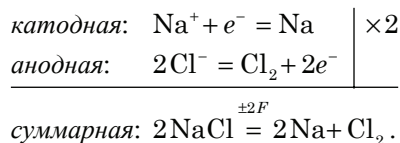


Рис. 8.5. Простейшая электролитическая ячейка (электролизер) для электролиза раствора CuCl_2

8.9.1. Электролиз расплавов электролитов

Расплавленные соли, основания, кислоты — проводники второго рода (см. п. 8.6.1). В отличие от растворов электролитов расплавы обладают лучшей электрической проводимостью: в них очень высока концентрация ионов, а миграция не осложнена сольватацией.

Рассмотрим электролиз расплава NaCl, который проводят при температурах выше точки плавления (801 °C). В расплавленном состоянии соль диссоциирует на ионы: $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Расплав становится электропроводным. Полуреакции и суммарная реакция выглядят так:



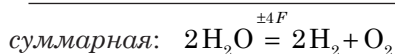
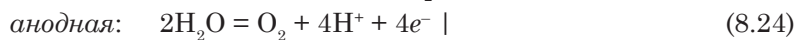
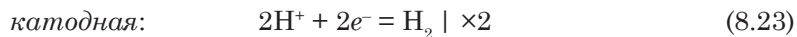
Символ $\pm 2F$ над знаком равенства указывает электрический заряд, необходимый для разложения 2 моль NaCl.

Продукты электролиза — металлический натрий и газообразный хлор. Натрий можно получить только при электролизе расплава. Хлор получается и электролизом хлоридных растворов, однако продукт может быть загрязнен кислородом и продуктами взаимодействия Cl_2 с водой. Электролизом расплавов солей получают и другие высокоактивные металлы (Li, K, Mg, Ca, Al), а также неметаллы (F_2 , Br_2).

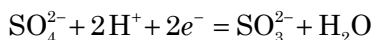
8.9.2. Электролиз водных растворов электролитов

В отличие от электролиза расплавов индивидуальных химических веществ, электролиз водных растворов имеет свои особенности. Как известно, вода не является электрохимически инертным веществом. Поэтому необходимо учитывать возможность ее участия в катодных и анодных процессах. В ряде случаев единственным результатом электролиза может быть только разложение воды на простые вещества. Ниже приводятся примеры электролиза водных растворов кислот, щелочей и солей.

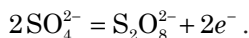
Электролиз раствора H_2SO_4 на инертных электродах. Это пример практически полного участия растворителя в катодных и анодных процессах. Диссоциация обеспечивает электропроводность раствора: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Миграция ионов: катионы H^+ — к катоду, анионы SO_4^{2-} — к аноду. Главные реакции на электродах:



В качестве побочных процессов можно указать на катодное восстановление и анодное окисление анионов SO_4^{2-} :



и



Однако доли тока, затрачиваемые на эти реакции, невелики и их обычно во внимание не принимают.

Результат электролиза — разложение воды на простые вещества. Содержание же H_2SO_4 , если пренебречь побочными процессами, остается постоянным.

Электролиз разбавленного раствора H_2SO_4 с инертными электродами (платина, графит) может использоваться для получения небольших количеств водорода и кислорода в лабораторных условиях. Для осуществления полуреакций (8.23) и (8.24) необходимо между катодом и анодом создать определенную разность потенциалов, которая называется *напряжением разложения*: $E_{\text{разл}} = E_{\text{А}} - E_{\text{К}}$. Если электролиз вести бесконечно медленно, то для этого потребуется напряжение 1,23 В (см. п. 8.6.3, Пример 8.4). На практике же электролиз всегда ведут с конечной скоростью, что вызывает *поляризацию электродов*, т. е. смещение потенциалов от их равновесного значения протекающим током (рис. 8.6).

Для достижения необходимой скорости электролиза потенциал катода должен получить определенное смещение в отрицательную сторону, а потенциал анода — в положительную сторону.

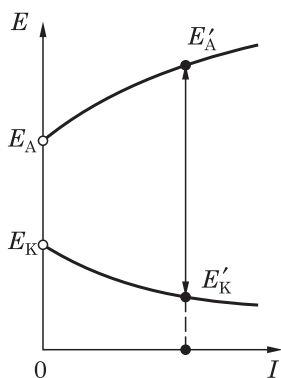


Рис. 8.6. Характер зависимости потенциалов анода и катода электролитической ячейки от силы тока

Это смещение зависит от многих факторов, прежде всего — от природы процесса и от материала электродов. Поэтому напряжение разложения раствора H_2SO_4 будет не 1,23 В, а больше. Оно складывается из разности между неравновесным потенциалом анода E_A' и неравновесным потенциалом катода E_K' . К разности надо добавить еще и омическое падение потенциала между электродами, которое создается электрическим сопротивлением раствора электролита: $E_{\text{разл}} = E_A' - E_K' + \Delta E_{\text{ом}}$. Обычно $E_{\text{разл}}$ составляет 1,6—2,0 В (с платиновыми электродами).

Электролиз раствора NaOH на инертных электродах. Электролиз водного раствора NaOH используется для промышленного получения водорода и кислорода. Применяют железный катод и никелевый анод. Железо в щелочных растворах отличается относительно высокой устойчивостью, а никель находится в *пассивном состоянии** и анодному окислению подвержен в очень малой степени.

Ионы, обеспечивающие электрическую проводимость раствора, — это Na^+ и OH^- . Катионы натрия, движущиеся к катоду, восстанавливаться не могут. Это легко объяснить, сравнивая равновесные электродные потенциалы натриевого (Na^+/Na) и водородного (H^+/H_2) электродов. К примеру, в растворе 1М NaOH ($\text{pH} \approx 14$)

$$E_{\text{Na}^+/\text{Na}} \approx -2,7 \text{ В} \quad \text{и} \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2} \approx -0,83 \text{ В}.$$

Восстановление H_2O термодинамически возможно при потенциалах отрицательнее $-0,83 \text{ В}$. Итак,

* Определение пассивного состояния металла — см. п. 8.11.

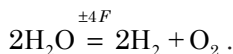
на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Для восстановления ионов Na^+ необходимы потенциалы ниже $-2,7$ В, которые практически не достижимы из-за очень крутого возрастания скорости восстановления H_2O с уменьшением потенциала.

К аноду движутся гидроксидные анионы, где и окисляются. Следовательно,

на аноде: $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$.

Умножая стехиометрические коэффициенты катодной полуреакции на 2 и складывая с анодной, получим



Гидроксид натрия в электролизе не расходуется. Напряжение разложения раствора (в ячейке с платиновыми электродами), как правило, $1,6\text{—}2,0$ В.

Электролиз раствора Na_2SO_4 на инертных электродах. Электропроводность раствора обеспечивают ионы Na^+ и SO_4^{2-} . Особенность электролиза состоит в сильном изменении pH приэлектродных областей раствора. Это объясняется тем, что нейтральный раствор Na_2SO_4 имеет ничтожную буферную емкость.

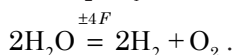
В катодной полуреакции образуются ионы OH^- ,



которые резко повышают pH прикатодной зоны раствора. В анодной полуреакции выделяются ионы H^+ ,

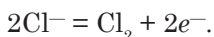


вызывая смещение pH прианодной зоны в противоположную сторону. Суммарная реакция та же, что и растворах H_2SO_4 или NaOH :

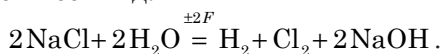


Напряжение разложения раствора несколько выше, чем растворов H_2SO_4 и NaOH . Процессы (8.25) и (8.26), генерирующие соответственно ионы OH^- и H^+ , резко увеличивают их приэлектродные концентрации по сравнению с первоначальным значением $\sim 10^{-7}$ моль/л. Рост pH раствора у катода и снижение pH у анода сказываются на равновесных потенциалах водородного и кислородного электродов: их разность становится больше $1,23$ В. Соответственно повышается и напряжение разложения раствора.

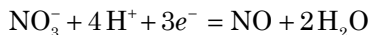
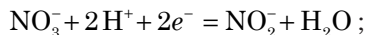
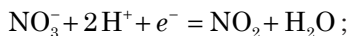
Электролиз раствора NaCl на инертных электродах. Катодный процесс тот же, что и в растворе Na_2SO_4 . Продукты катодного восстановления — водород и гидроксид натрия. В анодном процессе образуется молекулярный хлор:



Суммарный процесс имеет вид:



Электролиз раствора HNO_3 на инертных электродах. Азотная кислота диссоциирует на ионы H^+ и NO_3^- . Второй ион — более сильный окислитель, чем первый. Поэтому в катодном восстановлении возможно конкурирующее участие обоих ионов:



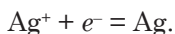
и т. д. Стандартные потенциалы восстановления NO_3^- до разных соединений азота лежат в области значений от $-0,30$ до $+1,24$ В. При восстановлении NO_3^- одновременно образуется несколько продуктов. Их набор зависит от силы используемого тока, природы материала катода, концентрации кислоты, температуры и др. В этом заключается особенность электролиза азотной кислоты.

На аноде окисляется вода по (8.26). Разбавленные растворы показывают примерно такое же напряжение разложения, как и разбавленные растворы H_2SO_4 . Однако концентрированные растворы HNO_3 на платиновых электродах имеют напряжение разложения $0,8\text{—}1$ В и даже меньше: здесь в катодном восстановлении главная роль принадлежит ионам NO_3^- . Катодная активность ионов NO_3^- объясняется их высокой окислительной способностью.

Электролиз растворов солей. Катионы солей, растворенных в воде, могут быть восстановлены на катоде, если условия электролиза позволяют достигнуть потенциала их разряда. Обсудим эти условия на примере трех растворов: AgNO_3 , ZnSO_4 и MgSO_4 . Пусть концентрация каждой соли равна 1 моль/л, тогда равновесный потенциал Me^{2+}/Me -электрода будет близок к своему стандартному значению.

Для восстановления катионов Me^{2+} необходимо добиться потенциала катода ниже равновесного потенциала $E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}$. При концентрации катионов 1 моль/л это условие выглядит так: $E_{\text{к}} < E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0$.

Серебро — полублагородный металл ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799$ В), и если скорость восстановления Ag^+ задана не слишком высокой, то ток, протекающий через электролитическую ячейку, будет осаждать только серебро:



Интенсивное же восстановление Ag^+ может сопровождаться одновременным восстановлением молекул растворителя (см. процесс (8.25)).

Труднее восстанавливать цинк. Стандартный электродный потенциал Zn^{2+}/Zn -электрода равен $-0,763$ В. При $\text{pH} < 7$ (условие устойчивости ионов Zn^{2+} в водном растворе) это значение попадает в область потенциалов, где возможно выделение водорода. Поэтому наряду с процессом



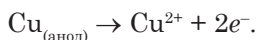
всегда происходит восстановление H^+ или (и) H_2O , осложняющее главную реакцию.

Чтобы восстановить ионы Mg^{2+} , потребуется катодный потенциал отрицательнее $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,363$ В. При таком потенциале неизбежно весьма интенсивное выделение H_2 , практически исключающее восстановление Mg^{2+} . Это положение применимо ко всем электрохимически отрицательным металлам: Li, Na, K, Ca, Ba и др.

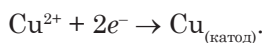
Если раствор содержит смесь солей, то первыми восстанавливаются катионы самого благородного, а последними — самого неблагородного металла. Например, в смеси AgNO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ наиболее высоким стандартным электродным потенциалом обладает серебро ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,799 \text{ В}$); далее следует кадмий ($E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,403 \text{ В}$), а за ним — цинк ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$). В этой же последовательности будет происходить осаждение металлов на катод.

В руководствах по элементарной химии ряд напряжений металлов иногда делят на две части: одна включает в себя металлы, которые восстановить катодно из водного раствора невозможно, а другая — которые возможно. Следует подчеркнуть относительность этого разграничения. Оно зависит от многих условий проведения электролиза: природы катода, силы тока, pH раствора, гидродинамического режима электролитической ячейки и др.

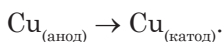
Электролиз раствора CuSO_4 с медным анодом. Электролиз раствора CuSO_4 с медным анодом широко известен в промышленности как способ электрорафинирования меди. Речь идет о *растворимом* аноде, который при электролизе образует ионы Cu^{2+} :



На катоде ионы Cu^{2+} восстанавливаются до металла:



Суммируя полуреакции, получим полное уравнение процесса:



Итог электролиза состоит в переносе металла с анода на катод, что равнозначно отсутствию химической реакции.

Анод изготавливается из технической (черновой) меди, а катод — из чистой. Примеси электрохимически отрицательных металлов (Mg, Zn, Fe) анодно окисляются и переходят в раствор в виде ионов, но на катоде не восстанавливаются. Примеси электрохимически положительных металлов (Ag, Au) не растворяются и остаются на аноде в виде мелкокристаллического осадка. На катод осаждается чистая медь.

8.9.3. Законы Фарадея

Законы Фарадея связывают массу прореагировавшего на электроде вещества с электрическим зарядом, пропущенным через электролизер.

Первый закон Фарадея:

Масса вещества m , прореагировавшего на электроде электролизера, пропорциональна пропущенному через электролизер заряду Q :

$$m = M_{\text{эХ}} Q. \quad (8.27)$$

Коэффициентом пропорциональности здесь является *молярная масса электрохимических эквивалентов вещества* $M_{\text{эХ}}$, которая представляет собой массу прореагировавшего на электроде вещества при пропускании одного кулона электричества (размерность — г/Кл).

Второй закон Фарадея раскрывает физический смысл коэффициента пропорциональности $M_{\text{ЭХ}}$, который фигурирует в первом законе Фарадея:

Электрохимический эквивалент вещества $M_{\text{ЭХ}}$ пропорционален молярной массе химических эквивалентов $M_{\text{ЭК}}$ этого вещества:

$$M_{\text{ЭХ}} = \frac{1}{F} M_{\text{ЭК}}. \quad (8.28)$$

Коэффициентом пропорциональности служит величина $1/F$, где F — *постоянная Фарадея* (см. п. 8.6.3).

После объединения (8.27) с (8.28) и с учетом определения понятия молярной массы химических эквивалентов (см. п. 5.2)

$$M_{\text{ЭК}} = \frac{M}{z},$$

где M — молярная масса вещества, а z — эквивалентное число, получим

$$m = \frac{M}{zF} Q. \quad (8.29)$$

Формула (8.29) представляет собой *объединенный закон Фарадея*, он используется в практических расчетах.

Пример 8.7. Через электролизер с раствором CuSO_4 пропускали электрический ток силой $I = 1,75 \text{ А}$ в течение $t = 3$ час. Сколько граммов меди выделилось на катоде?

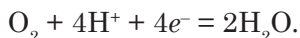
Решение. Заряд Q равен произведению силы тока I и времени t :

$$Q = It = 1,75 \text{ А} \cdot 3 \cdot 3600 \text{ с} = 18\,900 \text{ Кл}.$$

Катодная полуреакция: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$. Эквивалентное число определяется количеством электронов, присоединяющихся к каждому атому продукта: $z = 2$. По объединенному закону Фарадея:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{63,5 \text{ г/моль} \cdot 18\,900 \text{ Кл}}{2 \cdot 96\,500 \text{ Кл/моль}} = 6,22 \text{ г}.$$

В данном опыте (и во многих других) возможны *кажущиеся отклонения* от закона Фарадея. Так, если раствор содержит растворенный атмосферный кислород, то часть катодного заряда будет израсходована на неосновной процесс:

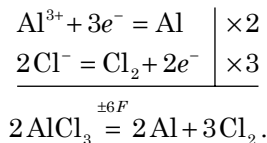


Очевидно, что масса образовавшейся меди будет меньше массы вычисленной. Характер кажущихся отклонений таков, что они исчезают при учете всех побочных продуктов электролиза.

Известны и *истинные* отклонения от законов Фарадея. Они возникают, когда расплав или раствор электролита частично обладает электронной проводимостью (является одновременно проводником и первого, и второго рода). В такой ситуации законы Фарадея теряют силу. Однако для водных растворов электронная проводимость не характерна.

Пример 8.8. Через расплав AlCl_3 пропусклся электрический ток, в результате чего на аноде выделилось 25,0 л хлора (объем измерен при $p = 1,40$ бар и $t = 45^\circ\text{C}$). Сколько граммов алюминия выделилось на катоде?

Решение. Эту задачу проще решить без применения законов Фарадея. Запишем уравнения полуреакций и суммарной реакции в электролизере:



Найдем количество вещества Cl_2 по уравнению Менделеева—Клапейрона:

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{1,40 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,025 \text{ м}^3}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 318 \text{ К}} = 1,324 \text{ моль}.$$

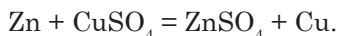
Из стехиометрии процесса следует, что $n_{\text{Al}} = \frac{2}{3} n_{\text{Cl}_2} = 0,883$ моль и $m_{\text{Al}} = 23,8$ г.

8.10. Химические источники тока

Химические источники тока — это устройства, преобразующие энергию химической реакции в электрическую.

В принципе, любая электрохимическая цепь с ненулевой ЭДС могла бы использоваться как химический источник тока. Однако для практических целей пригодно только небольшое число таких цепей.

Жидкостный элемент Даниэля—Якоби. Это медно-цинковый *гальванический элемент**, основанный на химической реакции в водном растворе:



Элемент состоит из цинковой и медной пластин, погруженных соответственно в концентрированные растворы ZnSO_4 и CuSO_4 . Растворы разделены перегородкой (диафрагмой) из пропитанных раствором ZnSO_4 картона или тонкой фанеры (рис. 8.7). Схематически элемент выглядит так:



Анодная полуреакция состоит в окислении цинка до Zn^{2+} , а катодная — в восстановлении Cu^{2+} до металла. Направление тока, возникающего при замыкании полюсов элемента, показано стрелками. ЭДС элемента Даниэля—Якоби около 1,1 В. В настоящее время он не используется.

Сухой элемент Лекланше. Сухие элементы удобнее жидкостных. Широко известен сухой элемент, предложенный французским инженером Лекланше (1865).

В элементе Лекланше электролитом служит водная паста, состоящая из хлорида аммония NH_4Cl и загустителя (муки, крахмала). Анод элемента — цинковый стаканчик с пастой-электролитом (рис. 8.8). Катод состоит из спрессованного

* Гальванический элемент — химический источник тока, предназначенный для однократного использования. После разряда он теряет работоспособность.

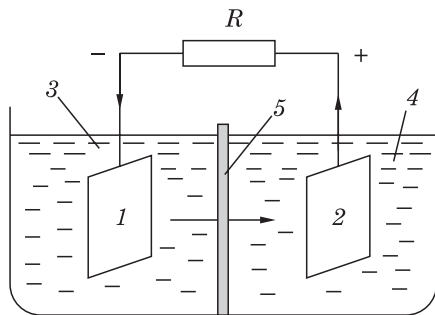


Рис. 8.7. Устройство элемента Даниэля—Якоби: 1 и 2 — пластины из Zn и Cu; 3 и 4 — растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$; 5 — диафрагма; R — нагрузка.

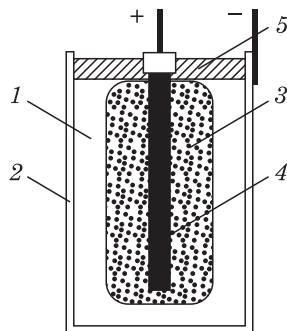
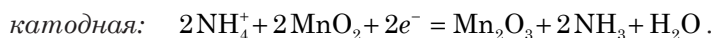


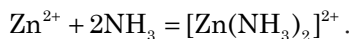
Рис. 8.8. Устройство элемента Лекланше: 1 — паста из NH_4Cl ; 2 — цинковый стаканчик; 3 — спрессованная смесь MnO_2 и C; 4 — графитовый стержень; 5 — герметик.

порошка диоксида марганца MnO_2 , смешанного с угольным порошком (для увеличения электропроводности) и пропитанного раствором NH_4Cl . Эта смесь соединена с графитовым стержнем-токоотводом. Сверху элемент герметизирован.

При работе возникают токообразующие полуреакции:



Ионы цинка частично соединяются с аммиаком:



Начальная ЭДС элемента около 1,5 В, но она уменьшается по мере отработки его ресурсов.

В настоящее время известны и многие другие конструкции гальванических элементов: воздушно-цинковые, оксидно-ртутные, литиевые.

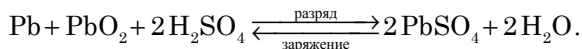
Аккумуляторы. Это элементы многоразового действия, способные к многократному обратимому заряджению и разряду. В аккумуляторах токообразующие вещества регенерируются при пропускании электрического тока от другого источника. Часто аккумуляторы тоже называют гальваническими элементами.

Рассмотрим работу *свинцового аккумулятора*. Его электроды представляют собой две решетчатые пластины, изготовленные из свинца. Ячейки одной из пластин заполнены мелкодисперсным (губчатым) свинцом, а другой — диоксидом свинца PbO_2 . Электролитом служит концентрированный раствор H_2SO_4 .

Схема элемента: $(-) Pb | H_2SO_4 | PbO_2, Pb (+)$. При разряде элемент генерирует электрический ток благодаря процессам:

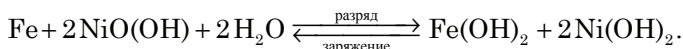
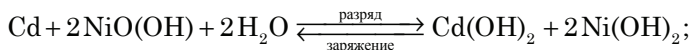


ЭДС такого элемента около 2 В. Уравнение общего процесса, идущего в элементе:



Из уравнения следует, что при разряде аккумулятора расходуется серная кислота, и ее концентрация уменьшается. Образующийся нерастворимый сульфат свинца PbSO_4 остается закрепленным в ячейках пластин. При зарядке аккумулятора анод и катод меняются местами, и PbSO_4 вновь превращается в Pb (на катоде) и в PbO_2 (на аноде).

Не менее известны *щелочные никель-кадмиевые* и *железо-никелевые аккумуляторы*. ЭДС этих элементов 1,35—1,40 В, а работа основана на реакциях:



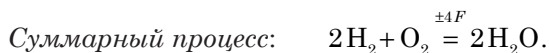
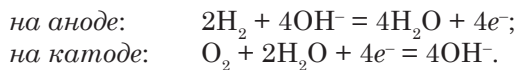
Топливные элементы. Топливные элементы, или электрохимические генераторы — это отдельный класс химических источников тока. В них электрохимически активные вещества не закладываются заранее, как в гальванических элементах и аккумуляторах, а непрерывно подводятся в процессе работы. Поэтому время работы топливных элементов теоретически ничем не ограничено.

Использовать реакцию окисления топлива (угля, природного газа) для получения электрической энергии — очень заманчивая идея. Ее реализация позволила бы преобразовывать энергию окислительного процесса в электроэнергию с очень высоким к.п.д. Однако электрохимическая инертность многих видов топлива пока не позволяет говорить о решении этой проблемы.

Некоторое практическое применение нашел водородно-кислородный топливный элемент, основанный на реакции образования воды из простых веществ:



Ni^* — пористый никелевый электрод. Благодаря развитой поверхности никеля и его каталитической активности обеспечивается приемлемая скорость полуреакций:



Работа элемента требует повышенного давления газов (20—40 атм) и повышенной температуры (200 °С).

Известны и другие конструкции топливных элементов, где роль «топлива» выполняют гидразин N_2H_4 , метанол CH_3OH , муравьиная кислота HCOOH и др., а роль окислителя — O_2 .

8.11. Коррозия металлов

При коррозии металлы и их сплавы переходят в окисленное состояние, которое, в зависимости от условий, может быть весьма разнообразным: это гидратированные ионы, оксиды, гидроксиды, средние, основные или кислые соли различного элементного состава.

Под коррозией подразумевают нежелательный окислительный процесс. Если он желателен, то термин «коррозия» использовать не следует. Например, получение водорода взаимодействием железных стружек с кислотой называть коррозией неправильно. Здесь приемлем термин «саморастворение металла» или «окисление металла».

Коррозия металла — самопроизвольное окисление металла под действием компонентов окружающей среды, вредное с практической точки зрения.

Среда, вызывающая коррозионный процесс, называется *коррозионной*, или *агрессивной*. Примерами могут служить атмосфера по отношению к раскаленному железу или меди, морская вода по отношению к корпусу корабля, диоксид серы по отношению к металлу двигателя внутреннего сгорания.

Термодинамическая возможность коррозионного процесса, как и любой химической реакции, определяется отрицательным знаком изменения энергии Гиббса: $\Delta_r G_{p,T} < 0$. Этот критерий справедлив вне зависимости от механизма коррозии.

Механизм коррозионного процесса может быть *химическим* или *электрохимическим*. Соответственно механизмам различают *химическую* и *электрохимическую коррозию*.

8.11.1. Химическая коррозия

При химической коррозии окислительные и восстановительные полуреакции объединены в одном акте взаимодействия. Окислительно-восстановительный акт совершается в крайне ограниченной области пространства, соизмеримой с размерами атома, и не сопровождается возникновением электрического тока в системе (рис. 8.9). Поэтому на термодинамической возможности и скорости химической коррозии *электродный потенциал не сказывается*.

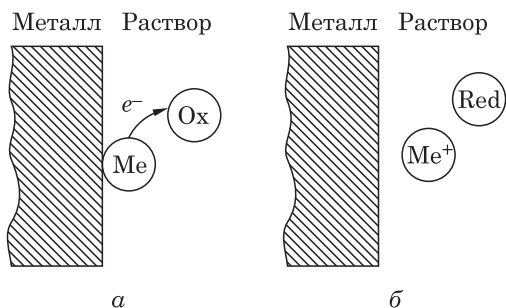
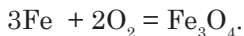


Рис. 8.9. Схема взаимодействия атома металла Me с окислителем Ox при химической коррозии (а) и продукты взаимодействия (б)

Возникновение химической коррозии возможно в растворах неэлектролитов, приготовленных на основе неполярных органических растворителей. Например, коррозионную активность проявляют некоторые примеси (SO_2 , SO_3), содержащиеся в бензине и окисляющие металл по химическому механизму. Аналогичное действие оказывает молекулярный йод, растворенный в толуоле, бензоле и иных растворителях, по отношению к алюминию и другим металлам.

Частным случаем химической коррозии является *газовая коррозия*. Она возникает на поверхности металла, контактирующего с сухими окислительными газами при повышенных температурах. Окислителями бывают O_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$, SO_2 , H_2S , Cl_2 , CO_2 и др. Так, на раскаленной поверхности железа под влиянием

атмосферного кислорода очень быстро образуется тонкий слой продукта коррозии — окалина:



Слой окалины препятствует непосредственному контакту атомов Fe и молекул O_2 . Поэтому дальнейшее взаимодействие реагентов осуществляется в результате твердофазных реакций в объеме самого слоя окалины. Ионы железа (вместе с электронами) и кислород, благодаря встречной диффузии, способствуют постепенному наращиванию окалины. Следствие процесса окалинообразования — непостоянство химического состава слоя по толщине: внутренние слои окалины обогащены, а внешние обеднены железом. Нестехиометричность слоев и различие их кристаллического строения — весьма характерное свойство продуктов газовой коррозии.

После формирования первичного слоя окалины дальнейший его рост лимитируется (контролируется) диффузией реагентов в твердой фазе. Но диффузия в твердых телах интенсивна только при высоких температурах. При снижении температуры скорость диффузии быстро уменьшается, и окалинообразование прекращается. Если выращенная оксидная пленка прочно связана с металлом-основой и отличается низкой пористостью, то она будет защищать металл от коррозии. В таком случае говорят о *пассивации металла*, т. е. переходе металла в *пассивное состояние*.

Пассивное состояние — состояние повышенной коррозионной устойчивости металла при условии его термодинамической нестability в данной агрессивной среде.

Многие металлы — Al, Zn, Cr, Ti и др. — в атмосфере и гидросфере Земли термодинамически неустойчивы. Они склонны к окислению до разных форм, поскольку окисление сопровождается значительной убылью энергии Гиббса. Однако на их поверхности, даже при обычной температуре, быстро формируются очень тонкие и прочные оксидные слои, вызывая пассивацию. *Пассиватором* металла могут выступать кислород или вода. Известны вещества, ведущие к *депассивации*. Так, оксидная пленка на алюминии разрушается при минимальном амальгамировании его поверхности, что очень сильно ускоряет химическую коррозию.

На высокой склонности к пассивации некоторых металлов основан метод защиты от коррозии — *коррозионно-стойкое легирование*. Например, добавки хрома или хрома и никеля в сталь способствуют ее пассивации, она становится жаростойкой. Пример коррозионной устойчивости иного рода — золото в атмосфере Земли. Его химическая индифферентность есть просто следствие термодинамической устойчивости, которая обусловлена положительным знаком изменения энергии Гиббса при переходе золота в окисленное состояние ($\Delta_r G_{p,T} > 0$). Но говорить о пассивном состоянии металла в таком случае будет неправильным.

8.11.2. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия возникает при контакте металла с агрессивной средой — раствором электролита. Электрохимической коррозии подвергаются металлические конструкции, находящиеся в морской и речной воде; внутренние части металлических резервуаров, содержащих водные и водно-

органические растворы солей, кислот, оснований; металлы, находящиеся в атмосферных условиях при наличии водной пленки на их поверхности и др. В таких системах почти всегда реализуется *электрохимический механизм коррозии металла*.

При электрохимическом механизме коррозии в системе металл — агрессивная среда возникает электрический ток (ток коррозии). Он вызывает одновременное окисление металла и восстановление окислителя (деполяризатора). Эти противоположные по направлению процессы идут на одной и той же поверхности металла, с равной скоростью и при определенном электродном потенциале.

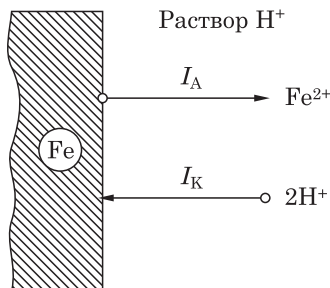
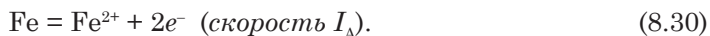


Рис. 8.10. Парциальные реакции при кислотной коррозии железа

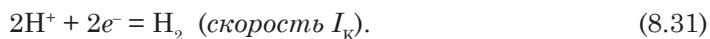
По своей физико-химической сути коррозионный процесс аналогичен работе гальванического элемента. Отличие заключается в том, что анодная и катодная полуреакции здесь не сосредоточены на отдельных электродах (аноде и катоде), а протекают на всей поверхности корродирующего металла (рис. 8.10)*. Можно сказать, что при коррозии идеально чистых металлов их поверхность *одновременно выполняет и роль анода, и роль катода*, причем в «равной степени». Общая скорость анодного процесса равна общей скорости катодного процесса и равна *току коррозии*:

$$I_A = I_K = I_{\text{кор}}.$$

Ясно, что собственно коррозия (окисление) металла вызывается анодным током I_A . Например, при кислотной коррозии идеально чистого железа вся его поверхность — анод:



Но на этой же поверхности одновременно протекает и катодный процесс:



Электродные полуреакции (8.30) и (8.31) называются *парциальными реакциями коррозионного процесса*.

Равенство скоростей парциальных реакций (8.30) и (8.31) является следствием закона сохранения заряда, т. к. внешний ток равен нулю (это легко видеть из рис. 8.10). Такие реакции называются *сопряженными*, т. е. не существующими одна без другой. Сопрягающимися частицами здесь выступают электроны проводимости металла: окисляющиеся атомы железа отдают свои электроны в электронный газ (а не H^+ -ионам!), а ионы водорода из электронного газа электроны получают. В итоге, при соблюдении баланса заряда, *нарушается вещественный баланс*, т. к. и металл, и окислитель при коррозии потребляются. В нарушении вещественного баланса состоит отличие коррозионного процесса от процессов, создающих электродное равновесие (см. п. 8.5.1).

* При определенных условиях (неравнодоступность окислителя к металлу, металл с примесями благородных металлов) возможна локализация анодных и катодных полуреакций (см. ниже).

Скорость электрохимической коррозии можно определить разными способами. Рассмотрим некоторые из них на конкретном примере.

Пример 8.9. Коррозия железного листа в соляной кислоте привела к уменьшению его толщины на $l = 0,95$ мм за $\Delta t = 20$ ч 15 мин. Выразить среднюю скорость коррозии.

Решение. Среднюю скорость коррозии за время Δt определяют толщиной растворенного слоя металла в единицу времени:

$$\langle v_{\text{кор}} \rangle = \frac{l}{\Delta t}.$$

Размерность этой скорости — [мм/сут], [мм/год] и др. Этот способ используют, если коррозия равномерная (не локальная), когда все участки поверхности металла растворяются с одинаковой скоростью. В данном случае

$$\langle v_{\text{кор}} \rangle = \frac{l}{\Delta t} = \frac{0,95 \text{ мм}}{20,25 \text{ ч}} = 0,047 \frac{\text{мм}}{\text{ч}} = 1,1 \frac{\text{мм}}{\text{сут}}.$$

Другой способ основан на расчете убыли массы растворенного металла с единицы площади его поверхности в единицу времени:

$$\langle v_{\text{кор}} \rangle = \frac{1}{S} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t},$$

где S — площадь поверхности корродирующего металла, Δm — убыль его массы за время наблюдения Δt . Размерность скорости — [г/(м²·с)], [г/(м²·сут)] и т. п. Для вычисления требуется знание плотности железа: $\rho = 7,87$ г/см³. Общая масса растворившегося металла равна $\Delta m = \rho S l$ и тогда

$$\langle v_{\text{кор}} \rangle = \frac{\rho l}{\Delta t} = \frac{7,87 \text{ г/см}^3 \cdot 0,095 \text{ см}}{20,25 \text{ ч}} = 0,037 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{ч}} = 370 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}.$$

Для вычисления *истинной (мгновенной) скорости* необходимо $\Delta m/\Delta t$ заменить производной dm/dt :

$$v_{\text{кор}} = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt},$$

где m — масса корродирующего металла в момент времени t ; знак «минус» обусловлен убыванием зависимости $m(t)$.

В теории электрохимической коррозии скорость процесса обычно выражают *плотностью электрического тока коррозии*, поскольку массовая убыль металла подчиняется закону Фарадея (8.29). Дифференцируя уравнение (8.29) по времени t и относя полученную производную к единице площади поверхности, найдем формулу для плотности тока равномерной коррозии:

$$i_{\text{кор}} = \frac{zF}{M} v_{\text{кор}}.$$

Размерность скорости — [А/м²], [мА/м²], [мкА/см²] и т. п.

Для практического расчета плотности тока нужно знать уравнение анодной полуреакции, чтобы установить значение z . При кислотной коррозии железа $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$, т. е. $z = 2$. Средняя скорость коррозии:

$$\langle i_{\text{кор}} \rangle = \frac{2 \cdot 96500 \text{ Кл / моль}}{55,8 \text{ г / моль}} \cdot 0,103 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} = 355 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}.$$

При вычислении $\langle i_{\text{кор}} \rangle$ от $\langle v_{\text{кор}} \rangle = 370 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$ перешли к $0,103 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$.

На основе рассмотренного ранее термодинамического условия возможности окислительно-восстановительной реакции (см. п. 8.6.2) можно сделать вывод, что парциальные реакции (8.30) и (8.31) возможны, поскольку $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$. Это положение можно обобщить на любые процессы электрохимической коррозии.

Коррозионный процесс $\text{Me} + \text{Ox} = \text{Me}^{z+} + \text{Red}$ термодинамически возможен, если потенциал окислительно-восстановительной пары компонентов агрессивной среды превосходит потенциал окислительно-восстановительной пары металла:

$$E_{\text{Ox/Red}} > E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} \quad (8.32)$$

(окисленная форма металла может быть и нерастворимой).

Какая-либо электрохимическая неоднородность поверхности (выход дислокаций на поверхность, границы кристаллитов (кристаллических зерен), наличие примесей в металле, инородные включения и пр.) для возникновения коррозии не требуется. Неоднородность влияет на скорость, но не на термодинамическую возможность процесса.

Когда условие (8.32) не выполняется, коррозия термодинамически запрещена, и металл сохраняет устойчивость.

Пример 8.10. Рассмотрите термодинамическую возможность электрохимической коррозии меди в агрессивной среде состава $2 \cdot 10^{-3} \text{ M Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,02 \text{ M FeSO}_4 + 0,02 \text{ M CuSO}_4$ при 25°C .

Решение. Оно сводится к расчету электродных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар и к проверке условия (8.32). Потенциал окислительно-восстановительной пары агрессивной среды ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$):

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 + 0,0592 \lg \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,02} = 0,712 \text{ В.}$$

Потенциал окислительно-восстановительной пары корродирующего металла (Cu^{2+}/Cu):

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + \frac{0,0592}{2} \lg 0,02 = 0,287 \text{ В.}$$

Поскольку $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, коррозия меди возможна: $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$.

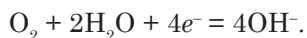
Окислитель агрессивной среды, участвующий в парциальной катодной реакции, в теории электрохимической коррозии часто называют *деполяризатором*. В зависимости от природы катодного процесса различают *коррозию с водородной деполяризацией* и *коррозию с кислородной деполяризацией*.

Коррозия с водородной деполяризацией — это коррозия, где деполяризатором выступают водородные ионы (см. рис. 8.10), а также молекулы воды:

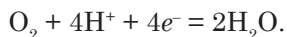


Агрессивная среда чаще всего представлена водными растворами кислот с неокисляющим анионом (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4). Высокоактивные металлы, такие как магний, корродируют с водородной деполяризацией и в нейтральных средах.

Коррозия с кислородной деполяризацией происходит при наличии в агрессивной среде растворенного кислорода O_2 . Кислород намного более сильный окислитель, чем ионы H^+ , поэтому с кислородной деполяризацией корродируют многие металлы, устойчивые в водных растворах кислот (Cu , Ag и др.). Агрессивной средой при коррозии с кислородной деполяризацией может быть вода природных водоемов (пресных и соленых); вода и водные растворы в химической аппаратуре, теплосетях, цистернах; пленка влаги на поверхности металла, образующаяся за счет конденсации паров воды из воздуха или при выпадении атмосферных осадков. В щелочных и нейтральных средах парциальная катодная реакция выглядит так:



Если раствор подкислен, то в парциальной реакции участвуют и ионы водорода:



В любом случае восстановление O_2 вызывает повышение рН раствора, что приобретает особое значение при коррозии в нейтральных средах и вообще в средах с малой буферной емкостью. Ионы OH^- часто образуют с окисленным металлом малорастворимые гидроксидные соединения, и если они не сплошь покрывают поверхность металла, то коррозия будет сосредоточена только на открытых участках. Тогда даже сверхчистый металл с тщательно отполированной поверхностью будет подвержен опаснейшему виду разрушения — *локальной коррозии*.

Поверхность твердого металла никогда не бывает энергетически однородной. Даже на идеально отполированной поверхности абсолютно чистого металла имеется сложный рельеф, представленный атомными ступенями разной высоты, поверхностными вакантными узлами кристаллической решетки, различными положениями атомов на поверхности кристалла. Если же металл вдобавок поликристаллический, то граница кристаллитов всегда становится носителем избыточной энергии. В коррозионных процессах весь набор несовершенств структуры металла порождает *локальные*, или *микрогальванические*, *элементы*. На одних участках поверхности преимущественно локализуются (на мгновение или надолго) парциальные анодные, а на других — парциальные катодные реакции. В пределах локальных элементов возникает локальный ток, плотность которого может оказаться намного выше, чем при равномерной коррозии.

Если корродирующий металл содержит примеси других металлов, загрязнения или инородные включения, может возникнуть устойчивая локализация парциальных реакций коррозии. Например, при кислотной коррозии цинка, содержащего небольшую примесь растворенного никеля, анодом будет поверхность цинка, а катодом — поверхность никелевых кристалликов (рис. 8.11). Никель более благородный металл, чем цинк. Поэтому при растворении основного компонента атомы никеля, высвобождаясь из твердого раствора, не

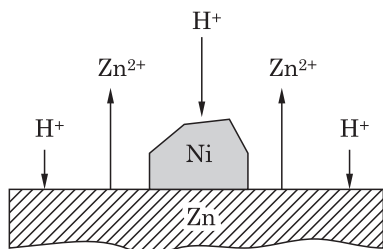


Рис. 8.11. Локальные токи при коррозии цинка с примесью никеля

коррозии. Электроны, потерянные атомами цинка, остаются в общем электронном газе контактирующих металлических фаз. Из электронного газа они потребляются катодной полуреакцией. Последняя преимущественно реализуется в том месте, где она испытывает минимальное торможение.

Хорошо известен опыт, раскрывающий проявление электрохимического механизма. В неконцентрированный раствор HCl или H_2SO_4 поместим небольшой слиток чистого цинка (рис. 8.12). О скорости его коррозии можно судить по интенсивности образования пузырьков водорода. Прикоснемся к слитку платиновой или никелевой иглой. Интенсивность выделения водорода резко возрастет, причем пузырьки будут образовываться не на цинке, а на игле. При

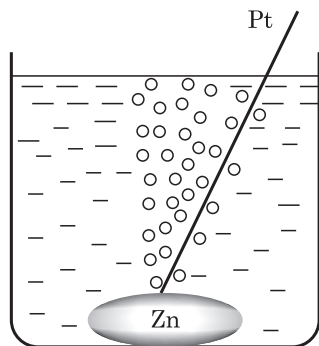


Рис. 8.12. Коррозия цинка в контакте с платиной

нарушении электрического контакта металлов эффект мгновенно исчезает. Причины ускорения коррозии при контакте с иглой те же, что и при коррозии цинка, загрязненного никелем. Катодная полуреакция локализуется на постороннем электроде, где ее скорость выше. При химическом механизме растворения ничего подобного быть не может.

В этом процессе как нельзя лучше выявляется сущность электрохимического механизма

коррозии. Электроны, потерянные атомами цинка, остаются в общем электронном газе контактирующих металлических фаз. Из электронного газа они потребляются катодной полуреакцией. Последняя преимущественно реализуется в том месте, где она испытывает минимальное торможение. В этом процессе как нельзя лучше выявляется сущность электрохимического механизма коррозии. Электроны, потерянные атомами цинка, остаются в общем электронном газе контактирующих металлических фаз. Из электронного газа они потребляются катодной полуреакцией. Последняя преимущественно реализуется в том месте, где она испытывает минимальное торможение.

Вообще металлы, окисляющиеся в агрессивных водных средах, часто проявляют совершенно неожиданные свойства, которые невозможно объяснить, пользуясь понятиями обычных окислительно-восстановительных реакций.

Пример 8.11. Высокая железная бочка с открытым верхом заполнена морской водой. Ее стенки корродируют с кислородной деполяризацией. Какая часть стенок — верхняя или нижняя — преимущественно подвержена разрушению?

Решение. Доступ O_2 к металлу на глубине ограничен. Около поверхности воды, из-за контакта с атмосферой, он значительно свободнее. Поскольку в верхних слоях воды окислителя больше, то, на первый взгляд, и скорость коррозии должна быть выше.

Однако это не так. Подобный вывод был бы правильным, если бы коррозия протекала по химическому механизму. В действительности же верхняя часть

стенок станет катодом (там преимущественно восстанавливается O_2), а нижняя часть — анодом (там преимущественно окисляется Fe) — рис. 8.13. В пределах металлической конструкции создается *коррозионная макропара*, или *пара дифференциальной аэрации*. Возникновение столь необычного явления полностью объяснено электрохимическому механизму коррозии. В пределах металла, находящегося в контакте с водой, циркулирует электрический ток I , направленный сверху вниз. Его замыкание обеспечено электропроводностью агрессивной среды (см. стрелки).

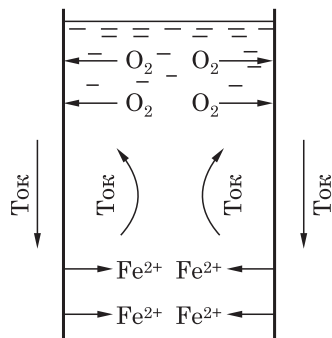


Рис. 8.13. Возникновение коррозионной макропары, вызванной неравномерной аэрацией раствора

Упражнения

8.1. Определите окислитель и восстановитель в реакциях:

- $2NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6HBr$;
- $2NaClO_2 + Cl_2 = 2ClO_2 + 2NaCl$;
- $K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$;
- $CaO + CO + H_2O = CaCO_3 + H_2$;
- $2AgNO_3 + Cl_2 = N_2O_5 + 2AgCl + \frac{1}{2}O_2$;
- $P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$;
- $4HMnO_4 = 4MnO_2 + 2H_2O + 3O_2$;
- $H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O$;
- $NaClO + 2HClO = NaClO_3 + 2HCl$.

8.2. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций методом электронно-ионного баланса:

- $Pb + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + NO$;
- $NH_3 + NaClO \rightarrow N_2H_4 + NaCl$;
- $HNO_2 + HNO_3 \rightarrow NO_2$;
- $PbO_2 + H_2O_2 \rightarrow Pb^{2+} + O_2$ (кислая среда);
- $HNO_3 + S \rightarrow NO_2 + H_2SO_4$;
- $ClO_2 + KOH \rightarrow KClO_2 + KClO_3$.

8.3. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих при работе электрохимических цепей:

- $Pt | Ti^{4+}, Ti^{3+} || Pt^{2+} | Pt$;
- $Ag, AgCl | Cl^- || Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+ | Pt$;
- $Pt | I_2, I^- || Br_2, Br^- | Pt$;

- з) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{OH}^- | \text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$;
 д) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$;
 е) $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}_{(\text{p-p})} | \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p-p})} | \text{O}_2, \text{Pt}$.

8.4. Составьте электрохимические цепи, в которых бы протекали следующие реакции (всюду предполагаются водные растворы):

- а) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$;
 б) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$;
 в) $\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2$;
 г) $2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2 = 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+$;
 д) $4\text{Au}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Au} + 3\text{O}_2 + 12\text{H}^+$;
 е) $2\text{Ag} + \text{Br}_2 = 2\text{AgBr}$;
 ж)* $5\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = 4\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$;
 з)* $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

8.5. При 25 °С энтальпия реакции $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$, идущей между твердыми веществами, равна $-105,1$ кДж/моль. ЭДС электрохимической цепи, работающей за счет этой реакции, равна $0,490$ В. Чему равно изменение энтропии в этой реакции при 25 °С? Сравните полученную величину с термодинамическим значением, равным $-35,26$ Дж/(моль · К).

Ответ: $-35,32$ Дж/(моль · К).

8.6. При 25 °С изменение энтропии в реакции $2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$, идущей между кристаллическими веществами, равно $65,76$ Дж/(моль · К). ЭДС электрохимической цепи, работающей за счет этой реакции, равна $0,0452$ В. Какова энтальпия этой реакции при 25 °С? Сравните полученную величину с термодинамическим значением, равным $10,90$ кДж/моль.

Ответ: $10,88$ кДж/моль.

8.7. Какая максимальная электрическая работа может быть получена от реакций, упомянутых в задачах 8.5 и 8.6?

Ответ: $94,6$ и $8,72$ кДж/моль.

8.8. Рассчитайте потенциал водородного электрода в водном растворе с $\text{pH} = 11,40$ при $p_{\text{H}_2} = 640$ мм рт. ст. и $t = 25$ °С.

Ответ: $-0,6728$ В.

8.9. Рассчитайте потенциал хлоридсеребряного электрода $\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$ при концентрации ионов Cl^- , равной $0,01$ моль/л, и температуре 25 °С. Необходимые для расчета данные возьмите из таблицы.

Ответ: $0,3408$ В.

8.10. Рассчитайте давление, при котором ЭДС электрохимической цепи



при 25 °С будет равна нулю. Можно ли добиться на практике нулевой ЭДС для данной цепи? Почему?

Ответ: $2,1 \cdot 10^{-28}$ бар.

8.11. ЭДС электрохимической цепи $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{раствор HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$ при 25°C равна 0,400 В. Каков pH раствора HCl?

Ответ: 1,50.

8.12. Кадмиевая пластинка погружена в обескислороженный раствор состава 0,05 М HCl + 0,05 М CdCl₂. Возможно ли окисление кадмия ионами водорода при давлении 1 бар и температуре 25°C ?

Ответ: возможно.

8.13. В подкисленном водном растворе при 25°C находится смесь ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} и Ti^{4+} , концентрации которых соответственно равны 0,01; 0,02; 0,02 и 0,01 моль/л. Возможно ли окисление ионов Fe^{2+} ионами Ti^{4+} в растворе такого состава?

Ответ: нет.

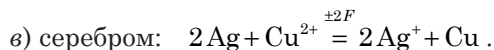
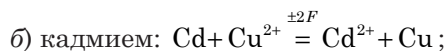
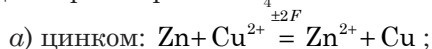
8.14*. Какие из названных ниже водных растворов являются термодинамически устойчивыми: а) 0,01 М Pd²⁺; б) 0,15 М Ag⁺; в) 0,01 М Fe³⁺ + 0,01 М Fe²⁺; г) 0,01 М Cr₂O₇²⁻ + 0,02 М Cr³⁺; д) 0,02 М MnO₄⁻ + 0,01 М Mn²⁺; е) 0,005 М S₂O₈²⁻ + 0,01 М SO₄²⁻? Все растворы имеют pH 2,00 и температуру 25°C .

Ответ: неустойчивы д) и е).

8.15*. Судя по стандартному потенциалу $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -электрода (+1,72 В), ионы Ce^{4+} способны окислять воду. Можно ли добиться стабильности раствора ионов Ce^{4+} , создав концентрацию Ce^{3+} необходимой величины? Оцените эту концентрацию, если концентрацию Ce^{4+} полагать равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и pH = 2.

Ответ: $2 \cdot 10^7$ моль/л.

8.16. Рассчитайте константы равновесия K_c реакций вытеснения меди из водного раствора CuSO₄:



Что можно сказать о возможности этих взаимодействий?

Ответ: $2,1 \cdot 10^{37}$; $1,4 \cdot 10^{25}$; $3,2 \cdot 10^{-16}$.

8.17. По данным таблицы самым сильным восстановителем в водных растворах является литий, а самым сильным окислителем — фтор. Рассчитайте константу равновесия реакции окисления лития фтором с образованием раствора фторида лития при 25°C :



Ответ: $5,1 \cdot 10^{199}$.

8.18*. Напишите уравнения полуреакций, идущих на инертных электродах, и полное уравнение процесса при электролизе расплавов: а) NaI; б) AlBr₃; в) NaOH; г) K₂SO₄; д) KNO₂.

8.19*. Напишите уравнения полуреакций, идущих на инертных электродах, и полное уравнение процесса при электролизе водных растворов: а) NH_4Cl ; б) NH_4F ; в) Na_2CO_3 ; г) NaHCO_3 ; д) MgSO_4 ; е) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

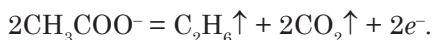
8.20. Электролиз водного раствора AgNO_3 вели током в 190 мА в течение 6 час. Сколько серебра выделилось на катоде?

Ответ: 4,59 г.

8.21. Электролиз водного раствора CuSO_4 вели током в 270 мА в течение 6 час. Масса катода увеличилась на 1,517 г. Какая часть катодного заряда затрачена на побочные реакции?

Ответ: 21 %.

8.22. При электролизе водных растворов солей уксусной кислоты (ацетатов) на инертном аноде происходит окисление ацетатных ионов (синтез Кольбе):



Электролиз водного раствора ацетата натрия вели током 2 А в течение 3 час 30 мин. Сколько литров газов образовалось на инертном аноде? Расчет проведите для 25 °С и давления 1 бар.

Ответ: 9,71 л.

8.23. Водный раствор содержит 1 г KMnO_4 и 10 г H_2SO_4 . Какой электрический заряд потребуется для полного восстановления ионов MnO_4^- до Mn^{2+} на платиновом катоде?

Ответ: 3050 Кл.

8.24*. Электролиз водного раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, подкисленного серной кислотой, вели током 1,45 А в течение 4 час. На катоде выделилось 1,000 г железа и, кроме того, 0,800 л водорода (25 °С, 10^5 Па). Какая часть ионов Fe^{3+} восстановилась до Fe^{2+} ?

Ответ: 65 %.

8.25. Гальванический элемент приготовлен из цинкового стаканчика массой 7,80 г, наполненного концентрированным раствором ZnCl_2 и погруженного в этот раствор графитового стержня. Стержень равномерно покрыт слоем AgCl массой 0,86 г. От элемента отбирают ток силой 50 мА. В течение какого времени элемент будет работоспособен?

Ответ: 3 час 15 мин.

8.26. При изучении кислотной коррозии цинка регистрировали объем выделяющегося водорода. Обнаружено, что с цинковой пластинки, площадь поверхности которой 300 см², выделилось 4,00 л водорода (1 бар, 25 °С) за 2 часа. Каков средний ток коррозии $i_{\text{кор}}$?

Ответ: 144 А/м².

8.27*. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, докажите, что железное изделие, находящееся в водном растворе FeCl_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, термодинамически неустойчиво и корродирует с Fe^{3+} -деполяризацией.

Глава 9

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

9.1. Метод физико-химического анализа. Правило фаз

В этой главе будут расширены представления о гетерогенных равновесиях и рассмотрен один из самых современных методов изучения химического взаимодействия в гетерогенных системах, который называется «физико-химический анализ». Истоки этого метода связаны с работами М. В. Ломоносова* и Д. И. Менделеева**.

Основная задача метода физико-химического анализа — изучение характера химического взаимодействия веществ на основании измерений физических параметров равновесных систем в зависимости от их состава.

Главный результат исследований методом физико-химического анализа заключается в построении диаграмм, которые определяют число образующихся в системе фаз, их природу, области существования и особенности межфазного взаимодействия.

Измеряемыми свойствами могут быть температура плавления, температура других фазовых превращений, электропроводность, твердость, плотность, вязкость и др. Диаграммы, представляющие функциональную зависимость физи-

* Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765) — первый русский ученый-энциклопедист, ученый-естествоиспытатель, химик и физик. Дал определение физической химии и предложил обширную программу физико-химических исследований. Заложил основы молекулярно-кинетической теории тепла, основы науки о стекле, сформулировал закон сохранения и превращения энергии. Открыл наличие атмосферы у планеты Венера. Широко известен работами в области металлургии, геологии, атмосферного электричества, приборостроения, истории, литературного русского языка и др. Разработал проект Московского университета.

** Дмитрий Иванович Менделеев — см. п. 1.2.

ческих свойств, называются *диаграммами состав—свойство*. Когда изучаемое свойство является термодинамическим (температура, давление и др.), диаграмма носит название *диаграммы состояния*, или *фазовой диаграммы*. Наконец, если функцией состава исследуемой системы выбрана температура плавления ее образцов, то такую диаграмму называют *диаграммой плавкости*.

Фундаментальным принципом построения фазовых диаграмм и физико-химического анализа в целом является *правило фаз Гиббса*. Следовательно, исходным понятием физико-химического анализа является понятие *фазы*.

Фаза — совокупность всех одинаковых по химическому составу гомогенных (однородных) частей системы, термодинамические свойства которых описываются одним и тем же уравнением состояния.

В этом определении подчеркивается, что термодинамические свойства фаз, т. е. гомогенных частей системы описываются одними и теми же термодинамическими уравнениями. Определение подразумевает также, что:

- а) система находится в состоянии термодинамического равновесия;
- б) каждая фаза, составляющая систему, физически однородна;
- в) существуют межфазные границы раздела — поверхности, отделяющие данную фазу от других фаз системы.

Понятие фазы применимо только к *макроскопическим* объектам, объемные свойства которых являются определяющими по сравнению с поверхностными. Свойства частиц поверхности раздела отличаются от свойств вещества в объеме фазы (например, они обладают избыточной энергией). Система, образованная из небольшого числа частиц, не может быть разделена на поверхностную и объемную части. Поэтому к системам очень малых объемов понятие фазы неприменимо.

Если система содержит более одной фазы, то она называется *гетерогенной*. Таковой является система, состоящая из жидкой воды и льда. Термодинамические равновесия в таких системах называются *гетерогенными*, или *фазовыми*.

Для изучения фазовых равновесий необходимо уточнить понятие компонента (см. п. 5.1). Пусть термодинамическая система содержит в своем составе одно или несколько химических веществ. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее, называются *составляющими веществами системы*. Например, в водном растворе хлорида натрия два составляющих вещества — H_2O и NaCl . Ионы же Na^+ и Cl^- выделить невозможно, и они составляющими веществами не являются. Если в системе между составляющими веществами не происходит химических взаимодействий, то понятие составляющего вещества тождественно понятию компонента (именно это всегда предполагалось в главе 5). Однако если такие взаимодействия есть, понятие компонента определяется иначе.

Независимые компоненты — это химически индивидуальные вещества, минимальное число которых достаточно для образования всех фаз в системе.

В результате химических реакций образуются новые составляющие вещества, но не все они являются независимыми компонентами. Чтобы определить число компонентов в системе, нужно установить *наименьшее* число независимых частиц, достаточное для выражения состава *всех фаз*, присутствующих в системе.

Например, в системе



содержатся две твердые фазы, одна газовая фаза и три составляющих вещества. Однако несмотря на наличие трех составляющих веществ, эта система является не трехкомпонентной, а *двухкомпонентной*. Чтобы задать состав газовой фазы, нужен один вид частиц CO_2 . Вторым независимым компонентом системы можно выбрать CaO . Вводить дополнительную частицу CaCO_3 уже нет смысла, т. к. она образуется из первых двух. Компонентами могут быть выбраны любые два вещества: CaO и CO_2 , CaO и CaCO_3 или CaCO_3 и CO_2 .

В похожей системе, состоящей из кристаллов хлорида аммония, частично разлагающегося на газы,



содержится две фазы (твердая и газовая), три составляющих вещества, но только *один компонент*. Действительно, состав обеих фаз можно создать просто набором частиц NH_4Cl . Это и есть единственный компонент системы, однозначно задающий и состав твердой фазы (NH_4Cl), и состав газовой фазы ($\text{NH}_3 + \text{HCl}$) при равенстве концентраций газов: $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$. Если же в систему ввести избыточное количество NH_3 или HCl , добавленное вещество придется считать вторым компонентом, т. к. равенство $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$ будет нарушено. Впрочем, независимыми компонентами в данном случае тоже можно считать любые два составляющих вещества, которые, участвуя в реакции, образуют две равновесные фазы определенного состава.

Читателю рекомендуется выяснить, будет ли рассматриваемая система трехкомпонентной, если в нее одновременно ввести произвольные количества NH_3 и HCl . А если равные количества NH_3 и HCl ?

Итак, число независимых компонентов — это вполне определенная величина, зависящая от свойств системы. В термодинамике известен метод определения числа компонентов.

Число независимых компонентов равно числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ в равновесии.

Для системы, состоящей из CaCO_3 , CaO и CO_2 , можно записать только одно уравнение:

$$K_c = [\text{CO}_2] \text{ или } K_p = p(\text{CO}_2).$$

Поэтому она будет двухкомпонентной. В применении же к диссоциации NH_4Cl концентрации веществ NH_3 и HCl , образующих газовую фазу, связаны двумя уравнениями:

$$K_c = [\text{NH}_3][\text{HCl}] \text{ и } [\text{NH}_3] = [\text{HCl}].$$

Поэтому число компонентов равно $3 - 2 = 1$. При введении избытка NH_3 или HCl второе равенство нарушается, и система становится двухкомпонентной.

Столь необычное, на первый взгляд, определение понятия компонента объясняется тем, что свойства систем (гетерогенных и гомогенных) зависят не от того, какие составляющие системы выбраны в качестве компонентов, а от числа независимых компонентов.

Число степеней свободы (вариантность) системы — это число параметров равновесия (давление, температура, концентрации компонентов), которые можно произвольно изменять без изменения числа сосуществующих фаз в системе.

Правило фаз Гиббса определяет связь между числом независимых компонентов, числом внешних параметров (p, T) и количеством *равновесно* сосуществующих фаз. В своей классической формулировке его можно записать так:

Число степеней свободы (вариантность) системы равно разности между числом независимых компонентов и числом сосуществующих фаз плюс два:

$$F = K - \Phi + 2. \quad (9.1)$$

Здесь F — число степеней свободы; K — число независимых компонентов; Φ — число сосуществующих фаз; 2 — число внешних параметров (p и T), используемых при термодинамическом описании системы.

В системах, состоящих из нелетучих компонентов (металлические сплавы, солевые системы), давление обычно считают постоянным. В этом случае правило фаз принимает вид:

$$F = K - \Phi + 1.$$

Если необходимо учесть влияние еще какого-нибудь внешнего параметра (например, магнитного поля), то с учетом давления, температуры и магнитного поля правило фаз записывается следующим образом:

$$F = K - \Phi + 3,$$

т. е. в правую часть формулы необходимо добавлять единицу на каждый новый введенный параметр.

Основные теоретические разработки в области физико-химического анализа были сделаны Д. Гиббсом, Я. Ван-дер-Ваальсом, Х. Розебом, Г. Тамманом, Н. С. Курнаковым*. Особая заслуга Н. С. Курнакова состоит в разра-

* Джозайя Уиллард Гиббс — см. п. 4.9.

Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс — см. п. 2.9.1.

Хендрик Розебом (1854—1907) — нидерландский физикохимик. Труды в области гетерогенных равновесий в различных однокомпонентных и многокомпонентных системах. Его работы положили начало применению теории гетерогенных равновесий.

Густав Тамман (1861—1938) — немецкий физикохимик. Труды в области термодинамики растворов, стеклообразного состояния вещества, теории кристаллизации. Установил диаграммы состояния ряда интерметаллических систем.

Николай Семенович Курнаков (1860—1941) — советский физикохимик, академик АН СССР. Создал основы физико-химического анализа.

При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз и свойства системы в целом изменяются непрерывно, если не возникают новые и не исчезают уже имеющиеся фазы.

Каждой фазе и каждому комплексу фаз, находящихся в равновесной системе, соответствует свой определенный геометрический образ.

9.2. Вывод правила фаз

Если система представлена двумя равновесными фазами, каждая из которых включает два компонента (1 и 2), то условия равновесия этих фаз записывается следующим образом:

Здесь римскими цифрами (верхние индексы) обозначены соответствующие фазы, а арабскими цифрами (нижние индексы) — номер компонента.

Для многокомпонентной системы, содержащей K компонентов и Φ фаз, условие равенства химических потенциалов каждого компонента в каждой фазе запишется следующим образом:

В этой системе уравнений имеется K строк, а в каждой строке $(\Phi - 1)$ независимых уравнений*. Следовательно, общее число уравнений с учетом всех строк равно

* Допустим, имеется ряд уравнений $A = B = C$, т. е. $A = B$; $B = C$ и $A = C$. Но из этих трех уравнений только два будут независимыми, т. к. третье уравнение можно получить комбинацией уже двух имеющихся уравнений.

Теперь подсчитаем количество независимых переменных, входящих в систему уравнений (9.2), с учетом температуры и давления. Независимыми переменными являются температура, давление и концентрации компонентов. Любая фаза состоит из K компонентов, но число независимых концентраций в каждой фазе равно числу входящих в нее компонентов минус один: $(K - 1)^*$.

Общее число независимых компонентов (т.е. независимых переменных) во всех фазах равно

$$\Phi(K - 1).$$

С учетом еще двух независимых переменных — температуры и давления — их общее число оказывается равным

$$\Phi(K - 1) + 2.$$

Если число независимых переменных равно числу связывающих их уравнений [$\Phi(K - 1) + 2 = K(\Phi - 1)$], то каждое независимое переменное может принимать только строго определенное значение (окажутся зафиксированными температура, давление и концентрации компонентов во всех фазах). В этом случае система не имеет ни одной степени свободы. Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то разность между ними соответствует числу переменных, которым можно придавать произвольные значения. Это и есть число степеней свободы системы:

$$F = \Phi(K - 1) + 2 - K(\Phi - 1).$$

После раскрытия скобок и сокращения одинаковых членов получаем окончательно правило фаз в форме (9.1):

$$F = K - \Phi + 2.$$

Его уточненную формулировку можно дать следующим образом:

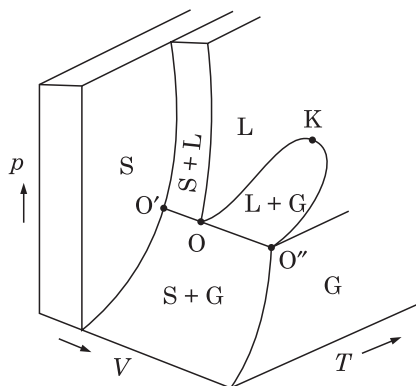
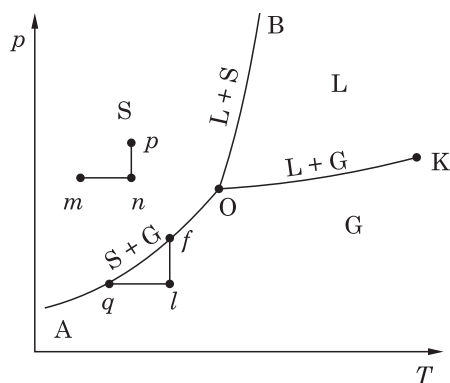
Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, которая имеет в качестве внешних параметров температуру и давление, равно разности между числом независимых компонентов и числом сосуществующих фаз плюс два.

Уравнение (9.1) было выведено Дж. Гиббсом (1876). Оно выражает условия равновесия фаз в гетерогенной системе при любом числе компонентов.

9.3. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем

Фазовая диаграмма однокомпонентной системы (вода, сера, углерод) является пространственной (объемной) диаграммой в координатах p — T — V , где V — мольный объем, или в координатах p — T — S , где S — энтропия. На рис. 9.1 дан общий вид объемной p — T — V диаграммы однокомпонентной системы, которая представляет собой совокупность поверхностей — полей существования каждой фазы.

* В двухкомпонентной системе в каждой фазе концентрация (мольная доля) одного компонента может быть задана произвольно, но концентрация второго (вторая мольная доля) строго определена, т. к. сумма мольных долей всегда равна единице: $x_A + x_B = 1$ и $x_B = 1 - x_A$.

Рис. 9.1. Объемная диаграмма p — T — V однокомпонентной системыРис. 9.2. Фазовая диаграмма p — T однокомпонентной системы

Пространственная фазовая диаграмма неудобна для расшифровки. Поэтому обычно пользуются ее проекцией на плоскость p — T (рис. 9.2), которая позволяет определить, в каком состоянии находится данное вещество при заданных внешних параметрах p и T . Мольные объемы на этой проекции не отражены, их зависимость от температуры и давления прослеживается на двух других проекциях (p — V и T — V).

Проекция p — T однокомпонентной системы вполне достаточно для определения числа сосуществующих фаз при данных p и T . В приведенной на рис. 9.2 диаграмме представлены поля существования твердой S , жидкой L и газообразной G фаз. Внутри каждого поля число степеней свободы, как это следует из правила фаз, равно двум. Действительно, при сохранении любой одной фазы можно произвольно, в пределах области ее существования, изменять как давление, так и температуру.

Определим число степеней свободы в пределах существования твердой фазы S . Пусть сочетание параметров p и T соответствует точке m . Выбранная точка называется *фигуративной*. Произвольно увеличим температуру (отрезок mn на диаграмме) — число фаз не изменится. Это соответствует одной степени свободы системы. Теперь увеличим давление (отрезок np) — система по-прежнему остается однофазной. Следовательно, в однофазном поле система имеет две степени свободы, что подтверждает и расчет с помощью правила фаз:

$$F = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

На линиях монотермических равновесий AO , OB и OK сосуществуют две фазы. Например, точка q соответствует равновесию твердой фазы и пара. В двухфазном состоянии число степеней свободы уменьшается на единицу:

$$F = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Напомним, что при равновесии фаз химические потенциалы вещества в той и другой фазе равны: $\mu_s = \mu_g$.

Графически уменьшение числа степеней свободы иллюстрируется так. Пусть двухфазное состояние системы соответствует точке q на линии AO (рис. 9.2). Произвольно увеличив температуру (отрезок ql), перейдем в од-

нофазную область пара G, т. е. система перестает быть двухфазной. Чтобы вернуться в двухфазное состояние, на моновариантную кривую АО, можно увеличить давление (отрезок lf). Однако в отличие от однофазного поля, изменение давления здесь уже *не может быть произвольным*, оно строго регламентировано расстоянием от точки l до точки f .

Любая точка на линиях моновариантных равновесий соответствует координатам p и T двухфазных равновесий. Линии АО и ОК — это линии температурной зависимости давления насыщенного пара над твердой ($S \leftrightarrow G$) и над жидкой ($L \leftrightarrow G$) фазами. Линия ОВ определяет связь давления и температуры фазового равновесия двух конденсированных фаз ($S \leftrightarrow L$).

Все три линии подчиняются уравнению Клаузиуса—Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{фп}} H}{T(V_2 - V_1)}, \quad (9.3)$$

где p — давление фазового перехода, T — температура фазового перехода, $\Delta_{\text{фп}} H$ — энтальпия фазового перехода, V_1 — объем исходной фазы, V_2 — объем конечной фазы. Уравнение показывает связь давления и температуры фазового перехода с энтальпией перехода и соответствующим изменением объема при фазовом переходе.

Для фазовых равновесий $S \leftrightarrow G$ и $L \leftrightarrow G$ уравнение (9.3) можно упростить. Для этого должны быть выполнены следующие условия.

1) Объем пара V_2 гораздо больше объема конденсированной фазы V_1 , что возможно при невысоких давлениях. Тогда в уравнении (9.3) можно сделать замену $(V_2 - V_1)$ на V_2 .

2) Насыщенный пар, равновесный с кристаллами или жидкостью, подчиняется уравнению Менделеева—Клапейрона, т. е. $V_2 = RT/p$.

3) Мольная энтальпия фазового перехода $\Delta_{\text{фп}} H$ не зависит от температуры, что возможно в небольших температурных интервалах.

При выполнении этих трех условий уравнение Клаузиуса—Клапейрона принимает вид:

$$\frac{dp}{pdT} = \frac{\Delta_{\text{фп}} H}{RT^2},$$

или

$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{фп}} H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2},$$

а после интегрирования от одной точки фазового равновесия (p_1, T_1) до другой (p_2, T_2) :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{фп}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (9.4)$$

В таком виде уравнение позволяет рассчитывать энтальпию фазового перехода (возгонки, испарения), если измерено давление насыщенного пара при двух температурах.

Линия моновариантного равновесия ОВ, которую называют *линией плавления*, разделяет твердую и жидкую фазы. Ее можно понимать как графическую зависимость температуры плавления вещества от внешнего давления. Это практически прямая линия с наклоном влево (для фазовой диаграммы типа H_2O ; рис. 9.3, а) или вправо (для фазовой диаграммы типа CO_2 ; рис. 9.3, б). Согласно уравнению (9.3), наклон линии ОВ определяется разностью молярных объемов жидкой и твердой фазы вещества*. Когда $(V_L - V_S) < 0$, наклон отрицательный (рис. 9.3, а), т. е. $dp/dT < 0$. В этом случае при повышении внешнего давления температура плавления уменьшается. Но для большинства веществ $(V_L - V_S) > 0$, наклон линии ОВ положительный (рис. 9.3, б), т. е. $dp/dT > 0$. Здесь уже с повышением давления температура плавления растет.

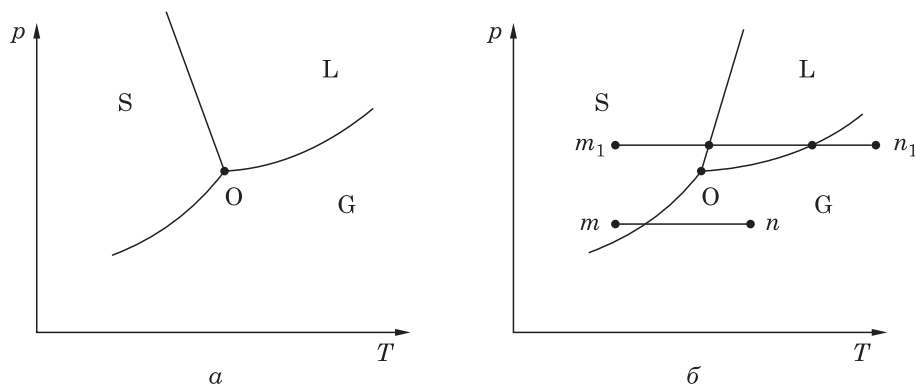


Рис. 9.3. Фазовые диаграммы типа H_2O (а) и типа CO_2 (б)

По рис. 9.3, б легко проследить, при каком внешнем давлении возможна *сублимация вещества*, т. е. переход твердого тела в пар, минуя жидкое состояние. Если внешнее давление меньше давления в тройной точке О, то твердая фаза способна непосредственно переходить в пар (отрезок mn). При внешнем давлении выше давления в точке О линия изобары m_1n_1 сначала пересекает линию плавления и только при более высоких температурах — кривую испарения. В этих условиях твердая фаза сначала плавится, а затем жидкость переходит в пар.

Поля трех фаз S, L, G и линии моновариантных равновесий, разделяющие их, сходятся в *тройной точке* О, которая отвечает неинвариантному (безвариантному) равновесию всех трех фаз:

$$F = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0.$$

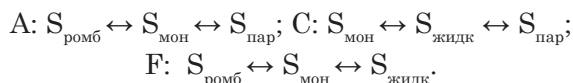
Отсутствие степеней свободы ($F = 0$) означает, что ни один внешний параметр (p или T) для данного состояния системы не может быть задан произвольно или изменен. Например, на фазовой диаграмме типа H_2O (рис. 9.3, а) трехфазное равновесие в тройной точке (лед + вода + пар) реализуется только при $p = 6 \text{ гПа}$ и $T = 0,008 \text{ }^\circ\text{C}$.

* Для процесса плавления вещества энтальпия всегда положительна: $\Delta_{\text{пл}} H > 0$.

На фазовой диаграмме однокомпонентной системы, кроме тройной точки O , отвечающей неинвариантному равновесию трех фаз, существует еще одна неинвариантная точка, называемая *критической* (точка K на рис. 9.2). В ней исчезает различие между жидкостью и паром, и все термодинамические свойства «сосуществующих» фаз становятся тождественными. Это дополнительное условие (см. вывод правила фаз) приводит к уменьшению числа степеней свободы на единицу:

$$F = K - \Phi + 2 - 1 = 1 - 2 + 2 - 1 = 0.$$

Если вещество в твердом состоянии существует в двух *полиморфных модификациях*, то на фазовой диаграмме однокомпонентной системы появляются дополнительные линии моновариантных равновесий и две новые тройные точки. Для серы, например, известны две полиморфные модификации — *ромбическая* и *моноклинная*, что отображается полями их существования $S_{\text{ромб}}$ и $S_{\text{мон}}$ (рис. 9.4). Взаимный переход между полиморфными модификациями происходит на линии моновариантного равновесия AF . Три тройные точки A , C и F отвечают следующим трехфазным равновесиям:



На рис. 9.4 пунктиром обозначены три линии моновариантных *метастабильных равновесий*. Линии сходятся в тройной точке G и отвечают метастабильным равновесиям:

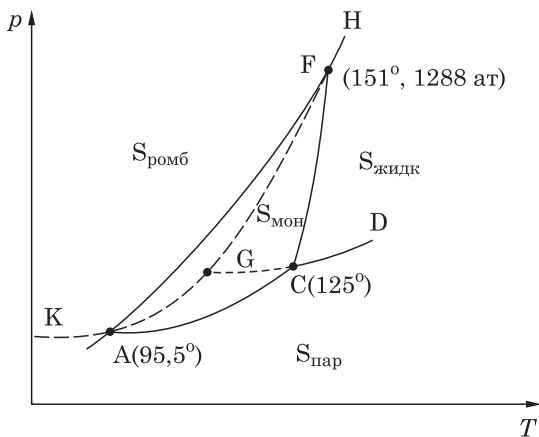
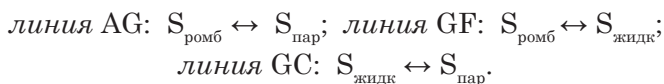


Рис. 9.4. Фазовая диаграмма серы с полиморфными модификациями

По физическому смыслу тройная точка G принципиально отличается от тройных точек A , C и F . В ней сосуществуют: а) перегретые кристаллы ромбической серы*; б) переохлажденная жидкая сера; в) пересыщенный относительно моноклинной серы пар. Следовательно, эта гетерогенная система содержит три *термодинамически неравновесные фазы*. При внешних параметрах p и T , соответствующих точке G , в равновесном состоянии находится только моноклинная сера: она имеет более низкую энергию Гиббса (более

* Если при повышении температуры происходит переход одной кристаллической модификации в другую, то этот процесс может сопровождаться некоторым перегревом выше температуры устойчивого равновесия первой фазы (не путать с процессом плавления фазы).

низкий химический потенциал). Поэтому со временем все три неравновесные фазы самопроизвольно превращаются в моноклинную модификацию.

Пример 9.1. Исследователь, изучая фазовые равновесия в некоторой однокомпонентной системе, получил диаграмму p — T , изображенную на рис. 9.5. Докажите, что диаграмма построена неправильно.

Решение. Согласно диаграмме, в точке О равновесно сосуществуют четыре фазы. По правилу фаз такому равновесию отвечает отрицательная вариантность системы: $F = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 4 = -1$. Следовательно, при значениях p и T , отвечающих фигуративной точке О, по крайней мере одна из четырех фаз со временем должна исчезнуть.

Пример 9.2. При плавлении олова ($t_{\text{пл}} = 231,97^\circ\text{C}$) его плотность изменяется от $7,184$ до $6,980 \text{ г/см}^3$. Энтальпия плавления олова равна $7,10 \text{ кДж/моль}$. Какова температура плавления олова под давлением 150 бар ?

Решение. В однокомпонентных системах зависимость температуры плавления от давления подчиняется уравнению Клаузиуса—Клапейрона (9.3). Перепишем его в форме

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{пл}}(V_1 - V_2)}{\Delta_{\text{пл}} H}$$

и рассчитаем необходимые параметры.

Поделив молярную массу олова ($118,7 \text{ г/моль}$) на плотность, получим молярные объемы твердой и жидкой фаз:

$$V_1 = V_{\text{тв}} = 1,652 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}; \quad V_2 = V_{\text{ж}} = 1,701 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Учтем также, что $T_{\text{пл}} = 231,97 + 273,15 = 505,12 \text{ К}$. Эта точка плавления относится к давлению 1 бар . Подставляя рассчитанные величины в правую часть уравнения Клаузиуса—Клапейрона, найдем $dT/dp = 3,49 \cdot 10^{-3} \text{ К/бар}$. Следовательно, с повышением давления на 1 бар температура плавления олова увеличивается почти на $0,0035 \text{ К}$. Повышение температуры плавления вследствие повышения давления до 150 бар равно

$$\Delta T_{\text{пл}} = \frac{dT}{dp} \Delta p = 3,49 \cdot 10^{-3} \cdot (150 - 1) = 0,52 \text{ К},$$

а сама искомая величина составляет

$$t'_{\text{пл}} = 231,97 + 0,52 = 232,49^\circ\text{C}.$$

Пример 9.3. Энтальпия испарения диэтилового эфира равна $26,60 \text{ кДж/моль}$. Каково давление пара диэтилового эфира при $t_1 = -20^\circ\text{C}$?

Решение. Для равновесия «жидкость—пар» удобнее использовать уравнение Клаузиуса—Клапейрона в форме (9.4). Решение задачи требует дополнительных сведений о двух величинах: какой-либо температуре T_2 и соответствующем ей

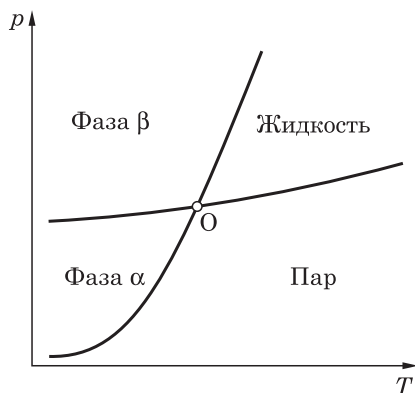


Рис. 9.5. Иллюстрация к примеру 9.1

давлении пара p_2 . Их можно получить из таблиц температур кипения индивидуальных химических веществ. Для диэтилового эфира давление пара $p_2 = 1$ атм достигается при $T_2 = T_{\text{кип}} = 307,66$ К. Подставляя в (9.4) эту пару величин, а также температуру $T_1 = t_1 + 273,15 = 253,15$ К, найдем, что $p_1 = 0,107$ атм.

9.4. Фазовые диаграммы двухкомпонентных (бинарных) систем

Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем в координатах давление — температура — состав (p — T — x) представляют собой намного более сложные геометрические образы, в которых равновесия изображаются объемными фигурами. В диаграммах p — T — x развиваются элементы однокомпонентных диаграмм p — T . Например, если на однокомпонентных диаграммах трехфазное равновесие изображается одной (тройной) точкой, то на двухкомпонентных диаграммах тройные точки трансформируются в линии равновесия трех фаз. Аналогично линии моновариантных равновесий однокомпонентных систем превращаются в двухфазные поверхности.

Объемные фазовые диаграммы обычно рассматривают с помощью набора их сечений при фиксированных значениях одного из внешних параметров (например, давления) или с помощью проекций линий фазовых равновесий на плоскости p — T , p — x и T — x .

Анализ объемных фазовых диаграмм требует хорошего пространственного воображения. Поэтому практические навыки получают, рассматривая фазовые равновесия на простых моделях. К числу таковых относятся фазовые диаграммы *конденсированных систем*, где паровая фаза отсутствует. Действительно, большинство металлических и солевых систем имеет очень малые собственные давления пара компонентов. Фазовая диаграмма, построенная при постоянном внешнем (атмосферном) давлении, фактически совпадает с T , x -проекцией диаграммы p — T — x . В этих случаях давление из рассмотрения исключают и изображают фазовые диаграммы в координатах состав—температура.

Различают несколько видов диаграмм, которые содержат типичные превращения фаз в двухкомпонентных системах:

- 1) диаграмма системы с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии;
 - 2) диаграмма системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком, но ограниченной растворимостью в твердом состоянии;
 - 3) диаграмма системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии;
 - 4) диаграмма системы с образованием химических соединений разной природы;
 - 5) диаграмма системы с полиморфным превращением компонентов.
- Ниже рассматривается часть наиболее важных видов этих диаграмм.

9.4.1. Фазовая диаграмма бинарной системы с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии

Наиболее простой является система с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии (рис. 9.6, а). Ее диаграмма содержит всего три области: жидкого L, твердого $\alpha(\beta)$ и двухфазного L + $\alpha(\beta)$ состояния системы*.

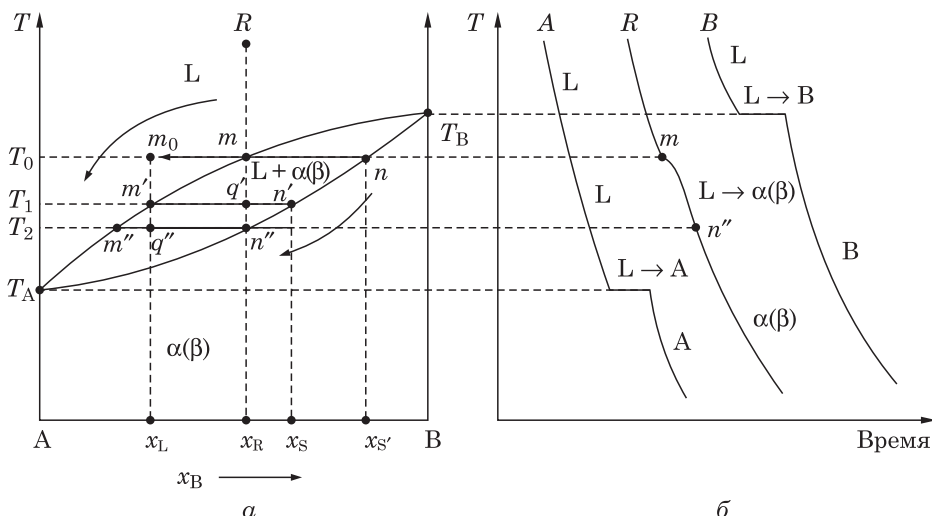


Рис. 9.6. Фазовая диаграмма бинарной системы с полной взаимной растворимостью в жидком и твердом состоянии (а) и типичные кривые охлаждения (б)

Область жидкого состояния (расплава) снизу ограничена кривой $T_A m T_B$ и носит название *линии ликвидуса*. При охлаждении расплава точки этой линии соответствуют началу его кристаллизации. Область твердого состояния системы (твердых растворов) сверху ограничена кривой $T_A n'' T_B$, которая называется *линией солидуса*. Ее точки соответствуют концу процесса кристаллизации. Если рассматривается не охлаждение, а нагрев сплава (по диаграмме — снизу вверх), то линия солидуса будет соответствовать началу плавления, а линия ликвидуса — его завершению.

Область, заключенная между кривыми, относится к двухфазному состоянию системы. На химическом жаргоне такая диаграмма называется «сигарой», а по классификации Розебома она относится к *первому типу* фазовых диаграмм с полной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии.

Любая точка внутри двухфазной области L + $\alpha(\beta)$, например, точка q' на рис. 9.6, а, отражает интегральный (валовой) состав системы x_R . Ему соответ-

* α -Твердый раствор — это раствор, обладающий кристаллической решеткой компонента А; β -твердый раствор — решеткой компонента В. В данном случае, при полной взаимной растворимости компонентов, их решетки идентичны, поэтому твердый раствор обозначен символом $\alpha(\beta)$.

ствуют реально сосуществующие жидкая и твердая фазы, находящиеся в равновесии. Эти фазы называются *сопряженными*. Их составы находят, проводя через точку, лежащую внутри двухфазной области (например, через точку q'), *конноду* — линию, параллельную оси составов. Конноду проводят до пересечения с линиями ликвидуса и солидуса (точки m' и n'). Проектируя эти точки на ось составов, находят составы жидкого и твердого раствора, находящиеся в равновесии при температуре T_1 : состав жидкой фазы x_L и состав твердой фазы x_S . Составы сопряженных фаз *отличаются друг от друга* за исключением особых случаев, о которых будет сказано ниже. Это свойство лежит в основе методов очистки веществ от примесей.

Как известно, чистые вещества кристаллизуются и плавятся при постоянной температуре (см. п. 9.3), однако твердые растворы — в определенном интервале температур. Этот интервал задает двухфазная область диаграммы. Величина интервала зависит от расстояния между линией ликвидуса (начало кристаллизации) и линией солидуса (завершение кристаллизации). Например, расплав состава x_R начинает кристаллизоваться при температуре T_0 (точка m на линии ликвидуса) и заканчивает при температуре T_2 (точка n'' на линии солидуса).

В двухфазной области отрезки конноды позволяют определять соотношение общего числа молей твердой (n_S) и жидкой (n_L) фаз, находящихся в равновесии. К примеру, при температуре T_1 (рис. 9.6, а) это соотношение определяется формулой (*правило рычага*)*:

$$n_S/n_L = q'n'/m'q'.$$

Легко видеть, что при понижении температуры общее количество вещества в кристаллах растет, а в расплаве уменьшается. Так, при температуре T_2 величина n_S/n_L уже определяется отношением отрезков $q''n''$ и $m''q''$.

Для построения фазовых диаграмм прибегают к записи *кривых охлаждения*, которые изображают изменение температуры системы во времени. На кривых охлаждения проявляются любые фазовые превращения. В частности, изменение их наклона (темпа охлаждения) происходит вследствие выделяемого тепла при кристаллизации расплава. Кривые охлаждения обычно получают для систем, состав которых изменяется через несколько мольных процентов. Чем больше исследуется составов, тем точнее будет построена фазовая диаграмма.

На рис. 9.6, б показаны кривые охлаждения чистых компонентов А и В (линии А и В) и твердого раствора $\alpha(\beta)$ состава x_R (линия R). Чистые компоненты кристаллизуются при $T = \text{const}$, чему на кривых охлаждения соответствуют изотермические отрезки, параллельные оси времени. Из этого следует, что процесс кристаллизации невариантный ($F = 0$).

Однако кристаллизация расплава состава x_R захватывает определенный температурный интервал, начало и конец которого отмечают перегибы

* Правило рычага может быть записано и для отношения масс равновесно сосуществующих фаз, но для этого на оси состава должны быть отложены массовые доли компонентов.

в точках m и n'' . Точки соответствуют тем же точкам на линиях ликвидуса и солидуса. Эти перегибы — результат снижения темпа охлаждения из-за выделяющегося тепла кристаллизации. Кристаллизация расплава, когда в равновесии находятся две фазы, — моновариантна ($F = 1$). Процесс охлаждения однофазного расплава и полностью закристаллизовавшегося твердого раствора дивариантен ($F = 2$).

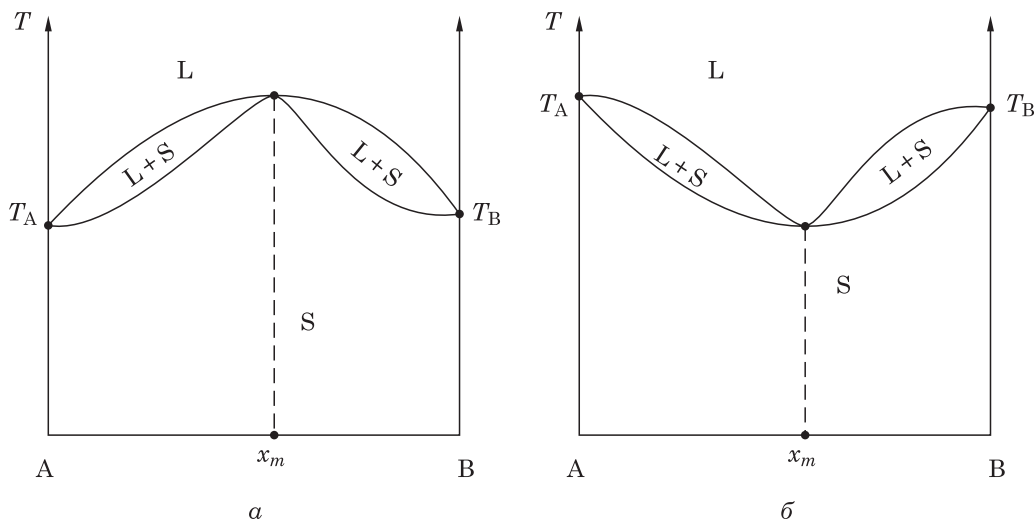


Рис. 9.7. Фазовая диаграмма бинарной системы с непрерывными твердыми растворами; линии ликвидуса и солидуса соприкасаются в точке максимума (а) и в точке минимума (б)

Второй тип фазовой диаграммы с полной взаимной растворимостью в жидком и твердом состоянии (по классификации Розебома) представлен на рис. 9.7, а. Ее особенность — наличие максимума на линиях ликвидуса и солидуса в точке их общего касания. В точке максимума составы обеих фаз тождественны, и система становится условно неонвариантной благодаря дополнительному условию равенства составов твердой и жидкой фаз. В отличие от всех других составов, сплав состава x_m плавится и кристаллизуется *при постоянной температуре*, как чистые компоненты А или В. На кривой охлаждения такого сплава наблюдается горизонтальный изотермический участок.

Третий тип данной фазовой диаграммы по Розебому характеризуется точкой минимума на кривых ликвидуса и солидуса (рис. 9.7, б).

Приведенные три типа фазовых диаграмм подчиняются двум правилам Гиббса—Розебома:

1) твердый раствор обогащен по сравнению с равновесно сосуществующей жидкой фазой тем компонентом, прибавление которого к жидкости (расплаву) повышает температуру ликвидуса;

2) в точках максимума и минимума (точках касания) кривых ликвидуса и солидуса равновесно сосуществующие жидкая и твердая фазы имеют одинаковый состав.

9.4.2. Равновесная и неравновесная кристаллизация твердого раствора

Фазовые диаграммы отражают только равновесное состояние систем. Поэтому их построение на основе кривых охлаждения требует чрезвычайно медленной кристаллизации расплава — такой, чтобы успевали протекать диффузионные процессы выравнивания концентраций в сопряженных фазах. Особенно это относится к твердому состоянию, где перемещения атомов затруднены. Часто линии солидуса, приводимые на фазовых диаграммах, не отвечают равновесному состоянию, и их положение требует тщательной проверки.

Рассмотрим процесс кристаллизации расплава. Обратимся к фигуративной точке R , отвечающей составу x_R (рис. 9.6, a). При охлаждении расплава до T_0 , которой на линии ликвидуса соответствует точка m , начинается кристаллизация. Состав x_s первично выпавшего кристалла определяется пересечением конноды с линией солидуса (точка n). Как видно, кристалл, по сравнению с исходным расплавом, обогащен тугоплавким компонентом В. Поэтому расплав обогащается легкоплавким компонентом А, т. е. при кристаллизации состав расплава смещается влево, до точки m_0 . Для продолжения процесса кристаллизации потребуются снижение температуры, чтобы достигнуть точки m' на линии ликвидуса.

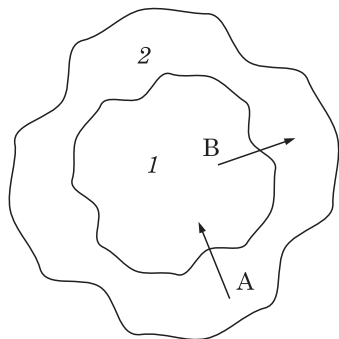


Рис. 9.8. Выравнивание концентраций компонентов А и В в сопряженных кристаллах 1 и 2 в результате твердофазной диффузии

Новая коннода $m'n'$ показывает, что в сравнении с первым выпавшим кристаллом следующий кристалл будет с меньшим содержанием компонента В. Так возникает концентрационный градиент на границе двух кристаллических фаз (рис. 9.8). В двух кристаллах разного состава неизбежен диффузионный процесс выравнивания концентраций: компонент В будет диффундировать из кристалла 1 в кристалл 2, а компонент А, наоборот, из кристалла 2 в кристалл 1. Диффузия будет продолжаться до тех пор, пока состав кристаллов не станет равным x_s (точка n' на линии солидуса). Итак, в процессе кристаллизации составы расплава и растущих кристаллов смещаются влево*: состав расплава — вдоль линии ликвидуса, а состав растущих кристаллов — вдоль линии солидуса (на рис. 9.6, a показано изогнутыми стрелками). Изменением составов твердой и жидкой

фаз объясняется то, что твердые растворы кристаллизуются и плавятся в определенном температурном интервале.

Если процесс кристаллизации вести настолько медленно, что градиент концентраций компонентов в кристаллах окажется бесконечно малым, кристаллизацию можно считать равновесной. Равновесная кристаллизация закончится при температуре T_2 в тот момент, когда состав последнего выпавшего кристалла будет в точности равен составу исходного расплава. Однако равновесная кристаллизация — практически неосуществимый процесс, т. к. диффузия в твердой фазе протекает медленно. Тем не менее, идеализированная модель равновесной

* Точнее сказать — в сторону легкоплавкого компонента системы.

кристаллизации необходима для установления характера процессов в условиях, достаточно близких к равновесным.

В реальных условиях, при неравновесной кристаллизации, диффузионные процессы в твердой фазе протекать не успевают, и выращенный кристалл обычно представляет собой слоистую структуру. В нем внутренние слои обогащены тугоплавким компонентом В, а периферия — легкоплавким А. По достижении температуры T_2 расплав остается незакристаллизовавшимся, т. е. кристаллизация будет продолжаться и при температурах ниже T_2 . Последние слои кристалла переменного состава могут содержать даже чистый компонент А.

9.4.3. Диаграммы состав—свойство неограниченных твердых растворов

Диаграммы состав—свойство неограниченных твердых растворов имеют вид непрерывных кривых, что является следствием принципа непрерывности Курнакова (см. п. 9.1). Как правило, кривые зависимости свойства обращены выпуклостью вверх или вниз. Из наиболее характерных свойств, позволяющих подтвердить образование непрерывных твердых растворов, являются электрофизические и механические свойства.

Их зависимость от состава системы нашла отражение в сформулированных Н. С. Курнаковым законах:

При образовании твердых растворов происходит понижение электропроводности и повышение твердости. При непрерывной твердофазной растворимости изменение электропроводности выражается непрерывной кривой, проходящей через минимум; изменение твердости — непрерывной кривой, проходящей через максимум.

Установленные законы особенно характерны для металлических твердых растворов (рис. 9.9). Присутствие второго компонента в матрице твердого растворителя создает большие деформационные напряжения в кристалле, ответственные за увеличение твердости. Максимальное напряжение достигается при равном мольном содержании компонентов ($x_A = x_B = 0,5$). Удельная электропроводность понижается из-за усиления эффекта рассеяния носителей тока на примесях. Максимальное рассеяние также происходит вблизи состава с равным мольным количеством компонентов. В кристаллах с доминирующей ковалентно-ионной химической связью нередко наблюдаются отклонения от законов Курнакова, что объясняется кристаллохимическими особенностями структуры.

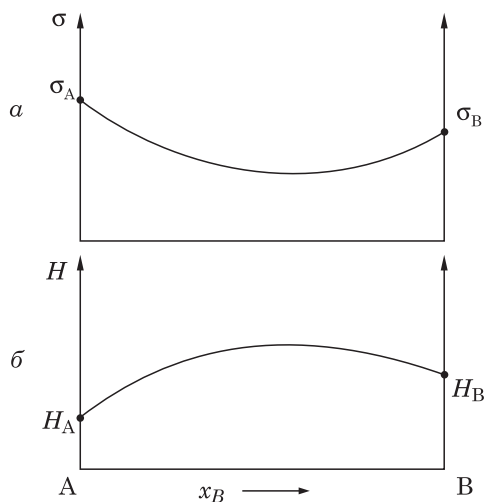


Рис. 9.9. Изотермы удельной электропроводности σ (а) и твердости H (б) для непрерывных твердых растворов

9.4.4. Фазовая диаграмма бинарной системы с эвтектическим типом плавления ограниченных твердых растворов

В большинстве существующих систем растворимость компонентов в твердом состоянии является ограниченной, т. е. между областями твердых растворов на основе компонента А (α -твердый раствор) и на основе компонента В (β -твердый раствор) существует область гетерогенной смеси кристаллов α - и β -твердых растворов. При этом ограниченные твердые растворы могут кристаллизироваться (плавиться) по различным схемам — *эвтектической* или *перитектической*.

Общий вид диаграммы с эвтектическим типом плавления приведен на рис. 9.10, а. Ограниченным твердым растворам α и β , согласно принципу соответствия, отвечают свои линии ликвидуса и солидуса. Линия ликвидуса $T_A E$ представляет зависимость температуры начала кристаллизации α -твердого раствора от состава, линия ликвидуса $T_B E$ — аналогичную зависимость для β -твердого раствора. Обе линии пересекаются в точке E , которая получила название *эвтектической* (в переводе с греч. — «легкоплавкий»). Характер кристаллизации, при которой из расплава выделяются ограниченные твердые растворы, зависит от состава исходного расплава. При охлаждении составы сопряженных фаз $L \leftrightarrow \alpha$ и $L \leftrightarrow \beta$ изменяются вдоль соответствующих линий ликвидуса и солидуса, что на рис. 9.10, а показано стрелками.

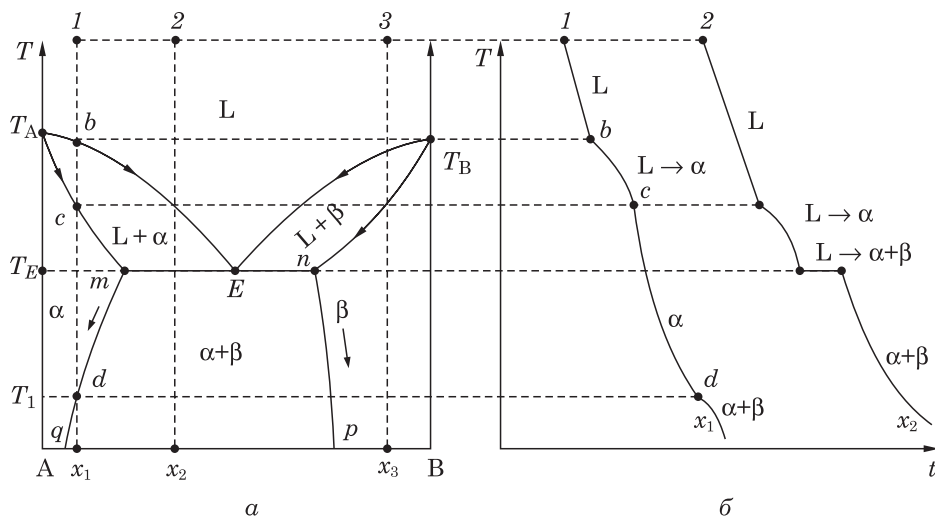


Рис. 9.10. Фазовая диаграмма бинарной системы с эвтектическим типом плавления твердых растворов (а) и типичные кривые охлаждения (б)

Кристаллизация расплава состава x_1 (точка 1), как обычно, начинается по достижении линии ликвидуса (точка b): выпадают кристаллы α -твердого раствора, а расплав обогащается компонентом В. По завершении кристаллизации (точка c) образуется только гомогенный α -твердый раствор. Расплав же состава x_2 (точка 2) кристаллизуется по более сложной схеме. Начало

этого процесса аналогично предыдущему, однако, обогащаясь компонентом В, расплав достигает эвтектической точки E и становится *двойконасыщенным*. Здесь возникает предельная растворимость обоих твердых растворов в жидкости. При температуре T_E начинается и заканчивается изотермическая кристаллизация сразу двух твердых растворов по схеме $L_E \leftrightarrow \alpha_m + \beta_n$. Своеобразная коннода mEn , соединяющая составы трех равновесных фаз — одной жидкой L_E и двух твердых α_m - и β_n -растворов, — получила название *эвтектической прямой*. Расплав состава E называется *эвтектическим*, а образовавшаяся после завершения его кристаллизации смесь кристаллов твердых растворов — $(\alpha + \beta)$ -*эвтектическим сплавом*.

Сплав состава x_2 представляет собой первичные кристаллы α -твердого раствора, которые связывает мелкодисперсная *эвтектическая смесь* кристаллов $(\alpha + \beta)$ -твердых растворов (рис. 9.11).

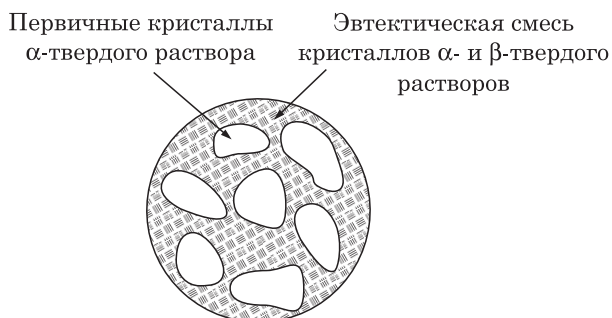


Рис. 9.11. Схема микроструктуры сплава состава x_2

Кривые охлаждения составов приведены на рис. 9.10, б. Ход кристаллизации состава x_1 изображает кривая 1. Отрезок $1b$ соответствует охлаждению расплава, что отвечает дивариантному равновесию (единственная фаза L, две степени свободы: $F = 2 + 1 - 1 = 2$). Участок bc отражает моновариантную кристаллизацию с выделением α -твердого раствора. Здесь в равновесии уже две фазы: $L \leftrightarrow \alpha$, и $F = 2 + 1 - 2 = 1$. Охлаждение α -твердого раствора на участке cd — вновь дивариантное равновесие ($F = 2$). При переходе из однофазной области α в двухфазную $\alpha + \beta$, когда фигуративная точка пересекает кривую mq , на кривой охлаждения в точке d наблюдается излом. Он обусловлен выделением тепла при распаде твердого раствора α . Ввиду незначительности этой теплоты излом иногда не проявляется.

На кривой охлаждения 2 состава x_2 , после окончания моновариантной кристаллизации α -твердого раствора, появляется горизонтальный участок. Он регистрирует невариантную кристаллизацию двойконасыщенного расплава $L \leftrightarrow \alpha_m + \beta_n$. Далее идет моновариантное охлаждение смеси α - и β -твердых растворов.

Растворимость веществ в твердом состоянии может колебаться в очень широких пределах — от десятков мольных процентов до тысячных и миллионных долей. Это отражается на общем виде фазовой диаграммы с ограниченными твердыми растворами. По мере уменьшения твердофазной рас-

творимости области α - и β -твердых растворов, сокращаясь, приближаются к соответствующим ординатам чистых компонентов А и В (рис. 9.12, а, б). В пределе фазовая диаграмма приобретает вид, приведенный на рис. 9.12, в, где α - и β -твердые растворы практически отсутствуют. Очевидно, что и в этом случае твердофазная растворимость компонентов А и В друг в друге существует, но области растворимости в обычном масштабе сливаются с ординатами чистых компонентов.

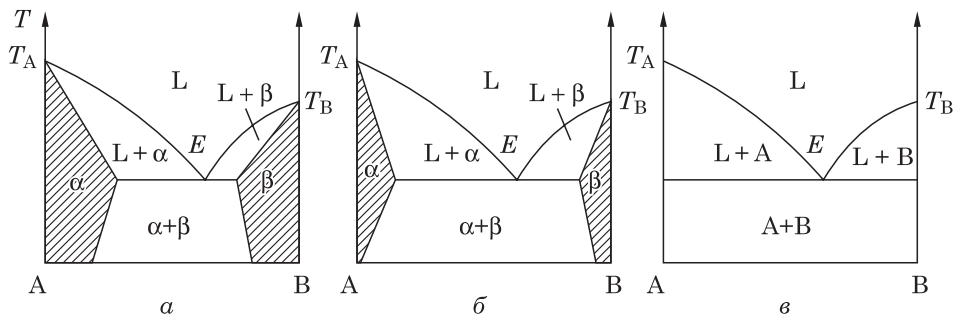


Рис. 9.12. Уменьшение взаимной растворимости компонентов А и В в твердом состоянии

Чтобы отразить исчезающе малые области твердых растворов, на концентрационной оси используют *логарифмический масштаб* (рис. 9.13). При этом интересующая часть фазовой диаграммы становится «растянутой», что позволяет оценить микротвердофазную растворимость с достаточной точностью.

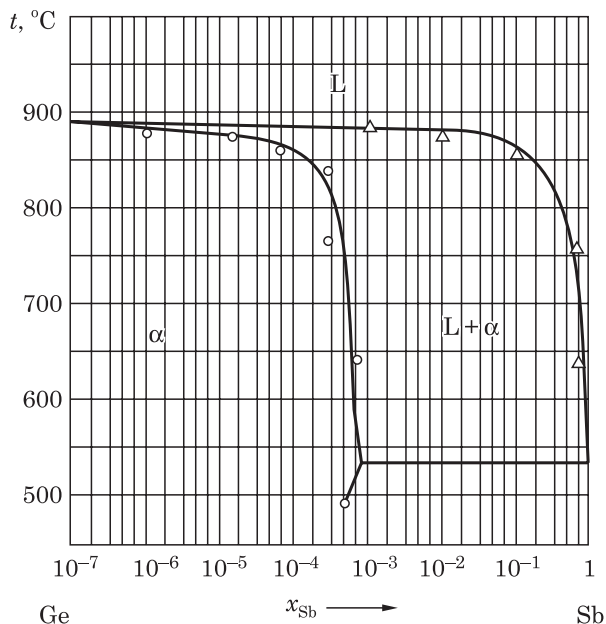


Рис. 9.13. Фазовая диаграмма системы Ge—Sb с логарифмическим масштабом по оси составов

9.4.5 Фазовая диаграмма бинарной системы с перитектическим превращением ограниченных твердых растворов

Перитектический тип плавления (кристаллизации) наблюдается при значительном различии температур плавления чистых компонентов А и В.

В такой системе тоже образуются ограниченные твердые растворы α и β . Однако в отличие от эвтектического типа кристаллизации, здесь протекает процесс *перитектического превращения*: взаимодействие расплава с одним из твердых растворов α приводит к образованию другого твердого раствора β (рис. 9.14, а). В результате один твердый раствор превращается в другой. Этот процесс протекает при $T = \text{const}$ (*перитектическая температура*), причем составы всех трех взаимодействующих фаз L_p , α_m и β_n в течение всего процесса не изменяются. Таким образом, при температуре перитектической горизонтали *mnp* процесс является невариантным ($F = 0$).

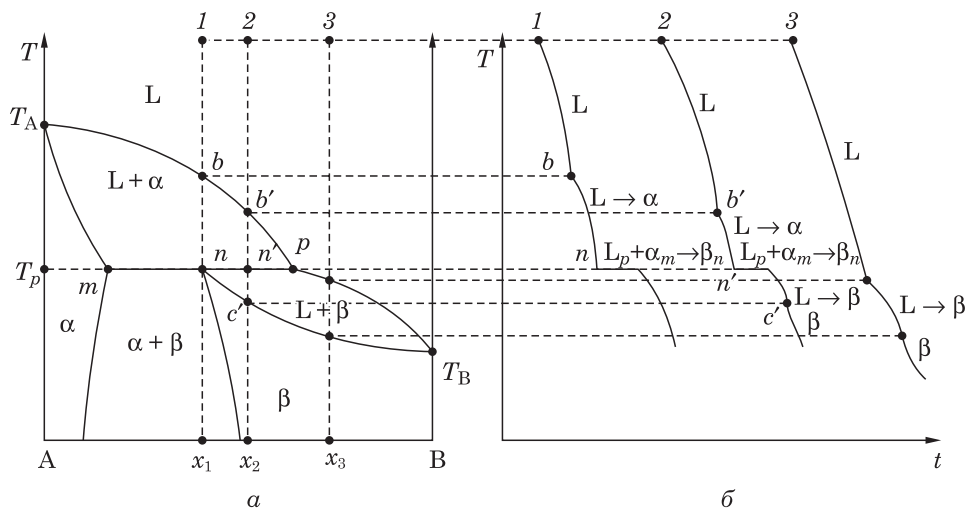


Рис. 9.14. Фазовая диаграмма бинарной системы с перитектическим превращением твердых растворов (а) и типичные кривые охлаждения (б)

Для анализа фазовых превращений рассмотрим ход кристаллизации расплава состава x_1 (фигуративная точка 1 на рис. 9.14, а). По достижении линии ликвидуса (точка b) начинается кристаллизация твердого раствора α . Этот процесс протекает в интервале температур от точки b до точки n. Когда состав расплава, обогащаясь компонентом В, достигает перитектической точки p, происходит невариантное перитектическое превращение твердых растворов с участием расплава состава p: $L_p + \alpha_m \leftrightarrow \alpha_n$. Этот процесс отражен на кривой охлаждения горизонтальным участком (рис. 9.14, б).

Процессы, при которых одна фаза исчезает (растворяется), а другая выделяется, называются *инконгруэнтными** в отличие от *конгруэнтных*, когда обе твердые фазы одновременно или выделяются, или растворяются.

* «Инконгруэнтный» в переводе с латинского *incongruens* означает «несовпадающий».

Перитектический процесс является одним из инконгруэнтных процессов.

Состав расплава x_1 удовлетворяет *стехиометрическому соотношению* $L_p + \alpha_m = \beta_n$. Здесь количественное соотношение расплава L_p и твердого раствора α_m таково, что после завершения перитектического процесса обе эти фазы исчезают, а остается только твердый раствор β_n . Последний при дальнейшем охлаждении частично распадается с выделением кристаллов α -твердого раствора.

Если количественное соотношение компонентов иное, то в избытке остается одна из фаз, и процесс будет протекать по другой схеме. Например, кристаллизация состава x_2 (точка 2 на рис. 9.14, а) вначале будет протекать аналогично рассмотренной выше, но по завершении перитектической реакции перитектическая жидкость останется неизрасходованной. Поэтому после перитектического процесса будет образовываться β -твердый раствор вдоль ликвидуса pT_B . После завершения перитектического процесса сплавы, состав которых находится левее точки n , содержат избыточное количество твердого раствора α_m . Выкристаллизовавшийся слиток окажется двухфазным, т. к. фигуративная точка попадает в область сосуществования твердых растворов α и β . Кристаллизация расплава состава x_3 (точка 3 на рис. 9.14, а) протекает с образованием β -твердого раствора (моновариантный процесс), и перитектическая реакция в этом случае не происходит.

9.4.6. Фазовые диаграммы бинарных систем с образованием химических соединений

При значительном химическом сродстве компонентов в бинарной системе кроме твердых растворов может образоваться одно или несколько химических соединений. На рис. 9.15 представлен один из вариантов диаграммы с

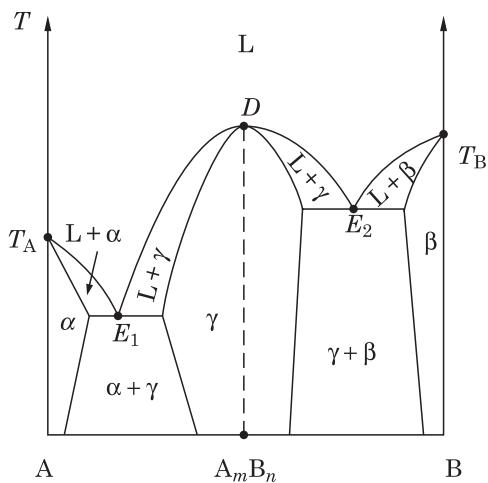


Рис. 9.15. Фазовая диаграмма бинарной системы с конгруэнтно плавящимся химическим соединением

образованием химического соединения с открытым (явным) максимумом. Согласно принципу соответствия, на фазовой диаграмме должна появиться дополнительная линия ликвидуса E_1DE_2 . Она отвечает температурам начала кристаллизации γ -фазы, образованной на базе химического соединения A_mB_n . Стехиометрический состав химического соединения показан на рисунке пунктиром, проведенным из максимума линии ликвидуса на ось составов. Сама γ -фаза представляет собой твердый раствор, образованный растворением избыточного компонента А (левее пунктира) и растворением избыточного компонента В (правее пунктира) в соединении стехиометрического состава A_mB_n .

Несмотря на то, что в системе А—В образуется химическое соединение A_mB_n , система все равно остается двухкомпонентной. Появление еще одного вещества, образующего систему, «компенсируется» наличием одной химической реакции между веществами. В данном случае реакция записывается как $mA + nB \leftrightarrow A_mB_n$.

Физико-химическая природа химического соединения во многом отражается формой линии ликвидуса. Показанный на рис. 9.15 пологий максимум с большим радиусом кривизны может свидетельствовать о значительной диссоциации соединения в расплаве: $A_mB_n \leftrightarrow mA + nB$. Но на рис. 9.16 представлена фазовая диаграмма с образованием химического соединения, практически не диссоциирующего в жидкой фазе. Видно, что линия ликвидуса образована двумя ветвями, пересекающимися под острым углом. Такой максимум часто называют *сингулярным*.

Максимумы на рис. 9.15 и 9.16 соответствуют *конгруэнтному плавлению* соединения, когда составы твердой и жидкой фаз совпадают (лат. *congruens* — «совпадающий»). Кривая охлаждения сплава стехиометрического состава A_mB_n содержит горизонтальный участок ($F = 0$), хотя формальное применение правила фаз к равновесию $[A_mB_n]_S \leftrightarrow [A_mB_n]_L$ обнаруживает одну степень свободы: $F = 2 + 1 - 2 = 1$. Это противоречит эксперименту, свидетельствующему о невариантном процессе. Противоречие легко снимается, если учесть *равенство составов* твердого и жидкого соединения A_mB_n . В итоге число уравнений, связывающих независимые переменные, увеличивается на единицу и соответственно уменьшается на единицу число степеней свободы.

На рис. 9.17, а приведена фазовая диаграмма с химическим соединением A_mB_n и γ -фазой на его основе. Вершина пунктирной линии соответствовала бы конгруэнтному плавлению γ -фазы, но эта вершина недостижима: соединение A_mB_n неустойчиво, и при его нагревании до определенной температуры разлагается на две новые фазы. Такой процесс является *инконгруэнтным*, поскольку составы образующихся фаз не совпадают с составом γ -фазы. Процесс распада твердой фазы ниже точки ее плавления называется *перитектическим*. Распад происходит при *перитектической температуре* T_1 , которой отвечает перитектическая горизонталь pqr . Перитектическая реакция записывается в виде $A_mB_n \leftrightarrow L_p + \beta_r$, т. е. γ -фаза разлагается на жидкость состава L_p и твердый раствор β_r .

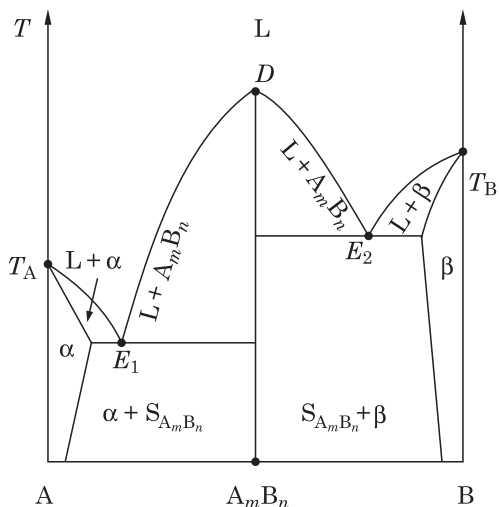


Рис. 9.16. Фазовая диаграмма бинарной системы с конгруэнтно плавящимся химическим соединением, которому отвечает сингулярная точка

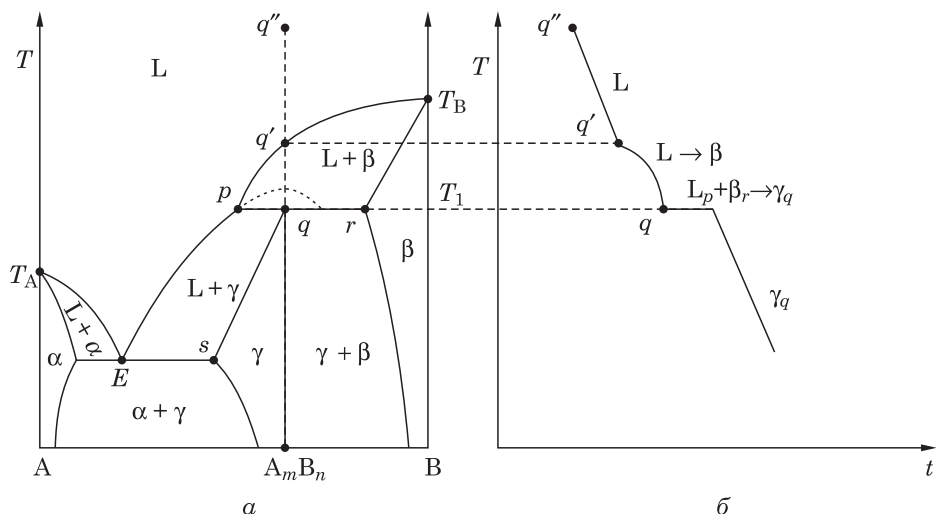


Рис. 9.17. Фазовая диаграмма бинарной системы с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением (а) и кривая охлаждения состава точки q'' (б)

Теперь рассмотрим охлаждение и кристаллизацию расплава, которому на рис. 9.17, а соответствует фигуративная точка q'' . По достижении линии ликвидуса (точка q') начинается образование кристаллов β -твердого раствора. На перитектической горизонтали pqr протекает реакция, обратная перитектическому разложению соединения при нагревании: $L_p + \beta_r \leftrightarrow A_m B_n$. На кривой охлаждения этому невариантному процессу соответствует горизонтальный участок (рис. 9.17, б).

Если состав системы лежит левее или правее стехиометрического состава $A_m B_n$ (ему отвечает точка q), то после завершения перитектической реакции останется либо избыток расплава, либо избыток β -кристаллов. При избытке расплава оставшаяся жидкость будет кристаллизоваться, изменяя свой состав вдоль линии pE . Продукт кристаллизации — γ -фаза, состав которой изменяется вдоль линии qs . При избыточном содержании β -кристаллов система будет представлять собой гетерогенный сплав $\gamma + \beta$.

9.5. Термодинамическое обоснование фазовых равновесий

Фазовая диаграмма представляет собой геометрический образ, отражающий равновесие фаз в гетерогенных системах, к которым применимы термодинамические законы. Термодинамический анализ фазовых диаграмм позволяет оценить многие параметры стабильности компонентов и образующихся соединений: температуру, энтальпию и энтропию плавления; энтальпию, энтропию и гиббсову энергию смешения и др. Зная эти параметры, можно установить физико-химическую природу веществ в изучаемых системах.

Все типы фазовых диаграмм могут быть теоретически выведены и обоснованы, если известны температурная и концентрационная зависимость энергии Гиббса.

Например, для однокомпонентной системы, где нет химических и фазовых превращений, температурная зависимость энергии Гиббса при постоянном давлении изображается ниспадающей кривой с выпуклостью вверх. Очевидно, что каждая фаза характеризуется собственной температурной зависимостью энергии Гиббса. На рис. 9.18 приведены характерные зависимости $G = f(T)$ для твердой и жидкой фаз одного и того же вещества при постоянном давлении. Энтропия этих фаз различна ($S_S < S_L$), поэтому и наклон кривых $G = f(T)$ тоже различен. При определенной температуре кривые пересекаются. В точке пересечения твердая и жидкая фазы находятся в равновесии друг с другом ($G_S = G_L$), т. е. точка пересечения кривых определяет *температуру плавления*. Левее точки пересечения устойчива твердая фаза, т. к. кривая $G_S = f(T)$ проходит ниже кривой $G_L = f(T)$. Правее точки пересечения устойчивой становится жидкая фаза: теперь ветвь кривой G_L находится ниже кривой G_S . Следовательно, ниже точки плавления термодинамически стабильна твердая фаза, а выше — жидкая фаза.

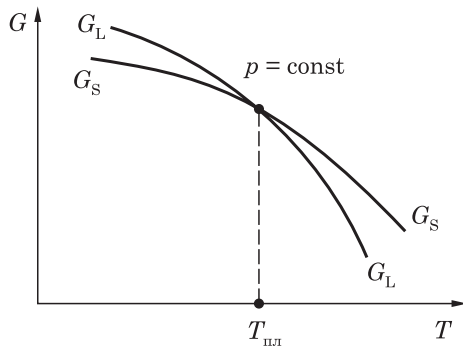


Рис. 9.18. Температурная зависимость энергии Гиббса для твердой и жидкой фаз

Аналогичным путем могут быть обоснованы и другие фазовые равновесия в однокомпонентных системах.

Для термодинамического обоснования фазовых равновесий в двухкомпонентных системах необходимо знание концентрационной зависимости энергии Гиббса $G_{p,T} = f(x_1)$ или $G_{p,T} = f(x_2)$, где x_1 и $x_2 = (1 - x_1)$ — мольные доли компонентов системы. Эта зависимость определяется характером взаимодействия компонентов. Для двухкомпонентной гетерогенной невзаимодействующей смеси чистых компонентов 1 и 2 мольная энергия Гиббса, как известно, вычисляется по правилу аддитивности,

$$G_0(x_2) = (1 - x_2)G_1^0 + x_2G_2^0, \quad (9.5)$$

и изображается прямой линией (пунктир на рис. 5.1). В уравнении (9.5) G_1^0 и G_2^0 — мольные энергии Гиббса чистых компонентов.

При неограниченной растворимости компонентов друг в друге образование ими расплава или твердого раствора сопровождается значительным изменением характера зависимости (9.5). Теперь мольная энергия Гиббса будет включать в себя не только $G_0(x_2)$, но и отрицательную мольную энергию смешения компонентов:

$$G(x_2) = G_0 + \Delta_{\text{см}} G = (1 - x_2)G_1^0 + x_2G_2^0 + \Delta_{\text{см}} G. \quad (9.6)$$

Функция (9.6) изображается кривой с минимумом, она лежит ниже пунктира и на всем протяжении выпукла вниз (на рис. 5.1 — сплошная линия). Выпуклость обусловлена, в частности, возрастанием энтропии при смешении компонентов.

Для идеального раствора (см. п. 5.6.2) энтальпия смешения компонентов равна нулю ($\Delta_{\text{см}} H = 0$), а мольная энтропия смешения положительна, не зависит от природы компонентов и рассчитывается по уравнению:

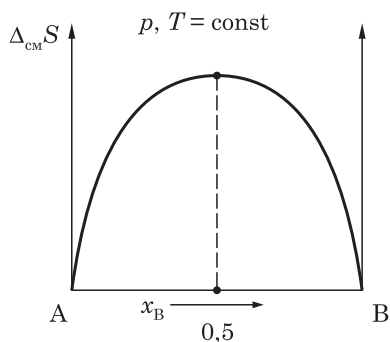


Рис. 9.19. Энтропия смешения компонентов А и В идеального раствора

$$\Delta_{\text{см}} S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = -R[(1 - x_2) \ln(1 - x_2) + x_2 \ln x_2] > 0, \quad (9.7)$$

где R — газовая постоянная. Графически (9.7) выражается кривой выпуклостью вверх и симметричной относительно состава $x_1 = x_2 = 0,5$ (рис. 9.19). А поскольку для идеального раствора $\Delta_{\text{см}} H = 0$, то $\Delta_{\text{см}} G = -T\Delta_{\text{см}} S$. Следовательно, с учетом (9.6) и (9.7) получим:

$$G(x_2) = (1 - x_2)G_1^0 + x_2G_2^0 + RT[(1 - x_2)\ln(1 - x_2) + x_2\ln x_2]. \quad (9.8)$$

Зависимость (9.8) имеет минимум при определенном составе, положение которого задается суммой гиббсовых энергий чистых компонентов, сложенной с гиббсовой энергией их смешения (см. рис. 5.1).

Для реальных расплавов и твердых растворов, компоненты которых смешиваются неограниченно, зависимость $G = f(x_2)$ будет более сложной, но общий вид кривой, изображенной на рис. 5.1, останется прежним.

При изучении термодинамических свойств расплавов и твердых растворов требуется знание не только интегральных величин, но и величин, характеризующих термодинамическое состояние отдельных компонентов в растворе. Они называются *парциальными мольными величинами* (см. п. 5.5). Среди парциальных мольных величин особое значение имеет парциальная мольная энергия Гиббса, которая называется *химическим потенциалом*:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \quad \text{и} \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}.$$

Пример 9.4. Металлы А и В образуют твердый раствор, в котором концентрационная зависимость химических потенциалов подчиняется уравнениям:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A \quad \text{и} \quad \mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B, \quad (9.9)$$

где μ_A^0 и μ_B^0 — химические потенциалы металлов А и В в собственных фазах. Докажите, что при выполнении условий (9.9) энтальпия смешения металлов равна нулю.

Решение. Мольная энергия Гиббса компонентов, взятых до смешения, может быть представлена уравнением (9.5):

$$G_0 = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0;$$

μ_A^0 и μ_B^0 равны мольным значениям G_A^0 и G_B^0 чистых металлов. Для твердого раствора мольная энергия Гиббса, согласно (9.8), равна

$$G = (x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0) + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B).$$

Вычитая G_0 из G , найдем энергию смешения:

$$\Delta_{\text{см}} G = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B).$$

Сравнивая последнее выражение с формулой (9.7) для $\Delta_{\text{см}} S$ (формула доказывается в курсе физической химии) и учитывая $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, заключаем, что $\Delta_{\text{см}} H = 0$.

Напомним, что уравнения (9.9) определяют все термодинамические функции смешения идеальных твердых, жидких и газообразных растворов (см. п. 5.6.2).

При фазовом равновесии химический потенциал любого компонента во всех сосуществующих фазах одинаков. Например, если двухкомпонентная система состоит из жидкого и твердого раствора, то равновесие в такой системе будет иметь место (помимо равенства p и T в каждой фазе) при соблюдении условий:

$$\mu_1^L = \mu_1^S \quad \text{и} \quad \mu_2^L = \mu_2^S.$$

Это условие нами было использовано при выводе правила фаз Гиббса (см. систему уравнений (9.2)).

Для данного состава расплава или твердого раствора вклад химических потенциалов компонентов в мольное значение энергии Гиббса вычисляется по уравнению

$$G(x_2) = (1 - x_2)\mu_1 + x_2\mu_2, \quad (9.10)$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы компонентов в растворе состава x_2 .

Зная концентрационные зависимости энергий в твердом и жидком состояниях, а также их изменение с температурой, можно построить любую фазовую диаграмму. В качестве примера рассмотрим два случая фазовых равновесий: а) равновесие расплава с одним из компонентов системы; б) равновесие жидкого и твердого раствора.

На рис. 9.20 приведен пример равновесия чистого твердого компонента В и расплава состава x_B^L . Условие равновесия сводится к условию равенства химических потенциалов компонента В в твердой и в жидкой фазах: $G_B^S = \mu_B^0 = \mu_B^L$. Символом μ_B^0 обозначен химический потенциал компонента В в собственной (твердой) фазе. Состав раствора, равновесного с кристаллами чистого компонента В, можно найти, проведя касательную из точки G_B^S (эта точка обозначает мольную энергию Гиббса кристаллов В) к кривой энергии расплава.

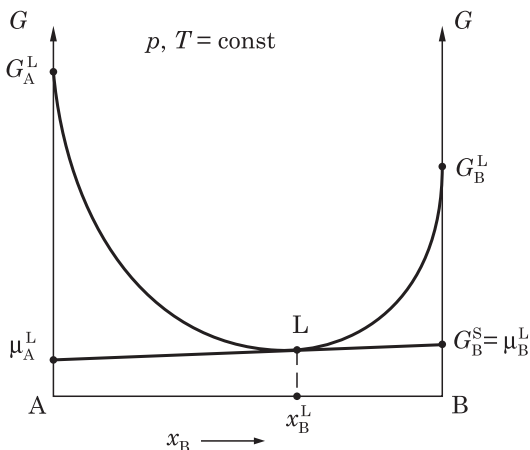


Рис. 9.20. Равновесие жидкий раствор — чистый твердый компонент В

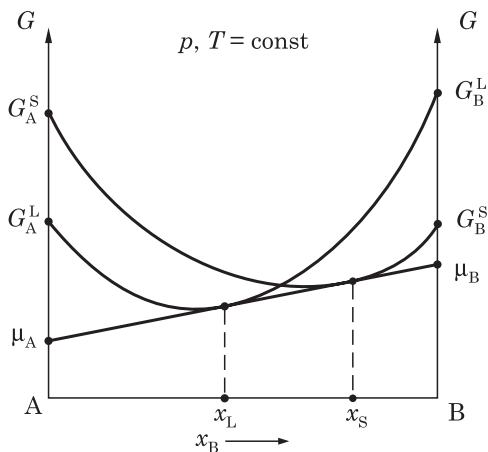


Рис. 9.21. Равновесие жидкого и твердого растворов

Точка касания L определяет искомый состав расплава, а точка пересечения касательной с левой осью G указывает значение химического потенциала компонента A в расплаве: $\bar{G}_A = \mu_A^L$.

Рис. 9.21 иллюстрирует равновесие расплава и твердого раствора. При $p, T = \text{const}$ составы равновесных фаз определяются общей касательной к обеим кривым $G = f(x_B)$. Законность проведения такой касательной также основана на равенстве химических потенциалов каждого компонента в обеих фазах. Составы равновесных растворов определяются по точкам касания, а химические потенциалы компонентов в равновесно сосуществующих фазах — по точкам пересечения касательной с осями G .

С изменением температуры положение G^L - и G^S -кривых тоже изменяется, и точки касания всякий раз предсказывают уже другие составы равновесных фаз*. На рис. 9.22 эта ситуация изображена для равновесия твердого и жидкого растворов с полной взаимной растворимостью компонентов.

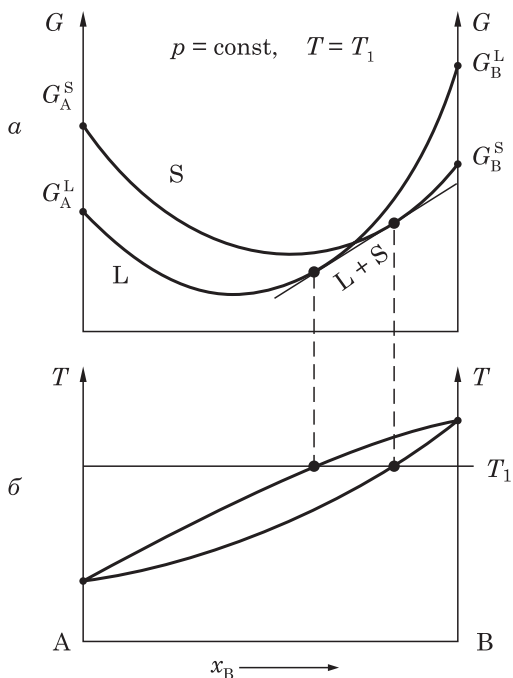


Рис. 9.22. Соответствие между взаимным расположением G^L - и G^S -кривых при T_3 (а) и равновесием жидкого и твердого растворов при той же температуре (б)

Упражнения

9.1. Некоторая порция карбоната магния помещена в пустой сосуд. Сосуд плотно закрыли и нагрели. В результате термического разложения установилось химическое равновесие:



Сколько компонентов присутствует в системе?

Ответ: 2.

* Описание вывода фазовых диаграмм на основе кривых энергий Гиббса дано в [25].

9.2. Определите число компонентов в следующих системах: а) диссоциирующая на ионы вода; б) водный раствор хлорида натрия, полностью диссоциирующего на ионы Na^+ и Cl^- ; в) водный раствор муравьиной кислоты, частично диссоциирующей на ионы H^+ и HCOO^- ; г) водный раствор этилацетата, частично подвергнутого гидролизу по уравнению $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Ответ: 1; 2; 2; 2.

9.3. В закрытом сосуде находятся в равновесии насыщенный раствор NaCl с избытком твердой фазы и водяной пар. Сколько фаз и компонентов присутствует в системе?

Ответ: 3; 2.

9.4. Как изменится ответ к предыдущей задаче, если система будет содержать ненасыщенный раствор и водяной пар?

9.5. Тройной точке воды соответствует температура $0,0076^\circ\text{C}$ и давление пара $4,579$ мм. рт. ст. При давлении 1 атм температура равновесного сосуществования льда и жидкости равна 0°C . Рассчитайте на основе этих данных энтальпию плавления льда, если удельные объемы льда и жидкой воды соответственно равны $1,0908$ и $1,0002$ м³/кг. Сравните полученную величину с термодинамической, равной $333,5$ Дж/г.

Ответ: 328 Дж/г.

9.6. В недалеком прошлом причина легкого скольжения коньков по льду связывалась с образованием тонкой пленки из жидкой воды между полозом и льдом. Пленка возникала якобы вследствие давления на лед (напомним, что для воды $dT_{\text{пл}}/dp < 0$) и, таким образом, служила своеобразной смазкой. Рассчитайте, при каком давлении на лед может возникнуть такая пленка, если температура льда равна -10°C . Каким весом должен обладать конькобежец, у которого коньки имеют площадь скольжения 5 см²? Необходимые данные возьмите из упражнения 9.5.

Ответ: 1330 атм; более 6500 кг.

9.7. Под давлением $2 \cdot 10^3$ Па циклогексан кипит при температуре $-8,7^\circ\text{C}$, а под давлением в $1 \cdot 10^4$ Па — при температуре $20,9^\circ\text{C}$. Рассчитайте на основе этих данных нормальную температуру кипения циклогексана (при $p = 101325$ Па).

Ответ: $77,2^\circ\text{C}$.

9.8. Исследования с использованием металлического цинка при высоких температурах требуют осторожности, поскольку он обладает значительным давлением пара, которое быстро возрастает с температурой. Оцените температуру, при которой давление пара над жидким цинком составит 5 атм, если его нормальная температура кипения $906,2^\circ\text{C}$, а энтальпия парообразования $115,3$ кДж/моль.

Ответ: 1090°C .

9.9. Уравнение зависимости давления насыщенного пара от температуры над твердой или жидкой фазой, полученное неопределенным интегрированием дифференциального уравнения Клаузиуса—Клапейрона, имеет вид:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{фн}}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const},$$

где const — постоянная интегрирования. В таблице дана зависимость давления насыщенного пара от температуры над кристаллическим калием:

p , Па	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
T , К	275,6	293,3	313,4	336,5

Пользуясь представленным уравнением, определите графически среднее значение энтальпии возгонки калия в данном температурном интервале.

У к а з а н и е . Воспользуйтесь специальными координатами $\ln p - 1/T$.

Ответ: около 85 кДж/моль.

9.10. На основе температурной зависимости давления насыщенного пара над кристаллическим никелем определите графически среднюю энтальпию возгонки никеля в указанном интервале температур (см. упражнение 9.9):

p , Па	0,01	0,1	1	10	100
T , К	1198	1287	1389	1510	1653

Ответ: около 330 кДж/моль.

9.11*. Тройная точка бензола имеет координаты: $p = 4800$ Па, $t = 5,50$ °С. Постройте диаграмму фазового равновесия бензола вблизи тройной точки. Энтальпия плавления бензола равна 10,6 кДж/моль, энтальпия испарения 30,8 кДж/моль. Плотности бензола в твердом и жидком состояниях равны соответственно 0,891 и 0,879 г/см³.

9.12*. Постройте диаграмму фазового равновесия ртути вблизи тройной точки ($p = 1,47 \cdot 10^{-4}$ Па, $t = -38,9$ °С), используя следующие данные: $\Delta_{\text{пл}}H = 2,30$ кДж/моль; $\Delta_{\text{исп}}H = 59,23$ кДж/моль; плотность твердой ртути 14,193 г/см³; $dT_{\text{пл}}/dp = 5,21 \cdot 10^{-8}$ К/Па.

9.13. В таблице представлена температурная зависимость давления паров ртути ниже температуры ее кипения при атмосферном давлении:

p , Па	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	1	10	100
T , К	247,5	266,7	289,2	315,2	347,8	387,0

Графически, методом линейной экстраполяции, определите нормальную температуру кипения ртути. Сравните полученную величину с точным значением: 356,7 °С.

Ответ: около 330 °С.

9.14*. В справочной литературе указано, что растворимость ромбической серы в сероуглероде при комнатной температуре составляет около 40 г, а моноклинной серы — около 70 г на 100 г CS₂. Что можно сказать об относительной устойчивости ромбической и моноклинной серы при комнатной температуре? На каком основании?

9.15*. На рис. 9.23 изображены пять диаграмм фазового равновесия в двухкомпонентных системах [31]:

а) обозначьте все области диаграмм, укажите название и смысл каждой линии;

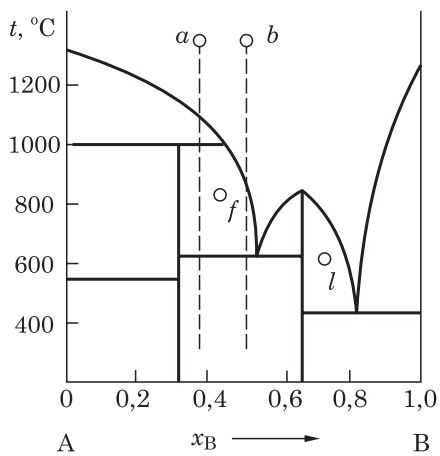
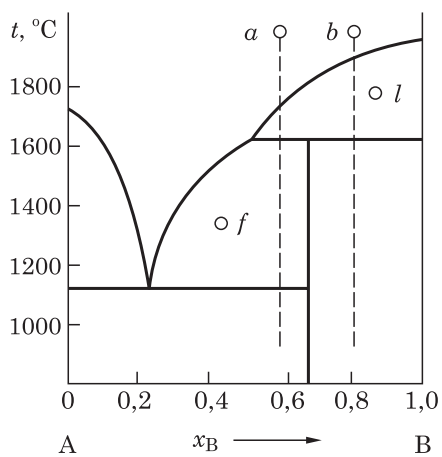
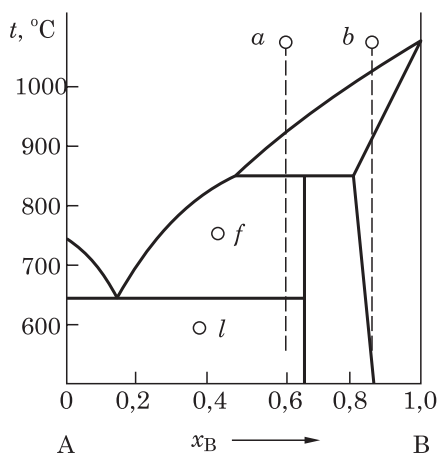
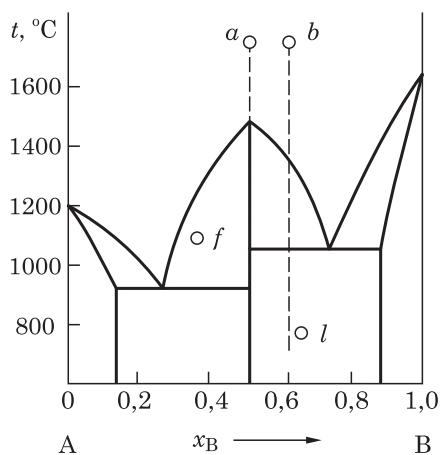
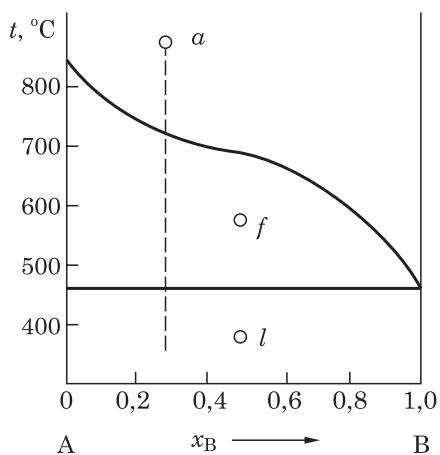


Рис. 9.23. Иллюстрации к упражнению 9.15

б) рассмотрите процесс охлаждения расплавов вдоль изоплет (линий постоянного соотношения компонентов), отмеченных точками a и b . Изобразите примерный вид кривых охлаждения;

в) для фигуративных точек f и l назовите равновесно сосуществующие фазы. Определите вариантность системы в этих точках и поясните, что она означает;

г) укажите на фазовых диаграммах составы всех эвтектических смесей и температуры, при которых они плавятся;

д) укажите на фазовых диаграммах линии, которые свидетельствуют о конгруэнтном и об инконгруэнтном характере плавления;

е) поясните использование правила рычага для фигуративных точек f и l .

Г л а в а 10

ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ. ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На фазовых диаграммах с образованием химических соединений (рис. 9.15—9.17) стехиометрический состав A_mB_n соответствует *закону кратных отношений*. Кристаллическую структуру такого соединения можно трактовать как состоящую из двух подрешеток, каждая из которых содержит атомы только одного сорта*. Но в такой идеализированной структуре при температурах выше 0 К неизбежно возникают различного рода *точечные дефекты*, обусловленные стремлением кристалла к увеличению неупорядоченности (росту энтропии). Дефекты создают механизм, приводящий к образованию твердых растворов различной физико-химической природы. В частности, появляются *соединения переменного состава*. Этот факт сказывается на фазовой диаграмме в виде концентрационной области, которую называют *областью гомогенности фазы*.

В настоящей главе рассматриваются физико-химические причины образования разных видов точечных дефектов, их влияние на стехиометрию состава и некоторые структурно-чувствительные свойства кристаллических тел.

10.1. Кристаллическое состояние вещества

В твердом теле межатомные и межмолекулярные взаимодействия весьма сильны, поэтому атомы и молекулы ориентируются друг относительно друга в определенных фиксированных положениях. В этих положениях атомы совершают лишь небольшие тепловые колебания. Все это способствует сохранению твердым телом объема и формы. При заданных физических условиях взаимное расположение частиц диктуется условиями минимума энергии

* Такая трактовка стехиометрического соединения справедлива только для фаз с катион-анионными связями.

всего твердого тела. Изменяя эти условия, иногда можно добиться другого равновесного расположения частиц, что в твердом теле вызовет *полиморфное превращение*.

Если определенные физические условия задают определенное взаимное расположение атомов и молекул, то, очевидно, это расположение будет одним и тем же во всех частях твердого тела. Поэтому внутренняя структура твердых тел периодическая: она реализуется в виде *кристаллической решетки*, а сами твердые тела являются кристаллами. Положения в пространстве, где элементы кристалла (атомы, молекулы) находятся в состоянии равновесия, называются *узлами кристаллической решетки*.

Кристаллической структуре присущ *ближний и дальний порядок*. Если два соседних атома (или две соседние молекулы) имеют определенную ориентацию относительно друг друга, то два аналогичных атома (или две такие же молекулы), отстоящие на расстояние в два, десять или тысячу периодов кристаллической решетки, должны иметь те же ориентации.

Дальний порядок — строгая периодическая упорядоченность во взаимном расположении атомов или молекул в веществе, повторяющаяся на неограниченно больших расстояниях.

Этому описанию явно противоречат *аморфные* твердые тела (стекла, пластмассы, смолы). Структура аморфного тела не имеет дальнего порядка, для него в расположении атомов возможен только ближний порядок.

Ближний порядок — согласованное расположение атомов на малых расстояниях (в несколько единиц или десятков межатомных расстояний).

Итак, тела с правильным расположением частиц называются кристаллическими. Строго говоря, только такие тела и считаются твердыми. Аморфные тела не находятся в состоянии внутреннего термодинамического равновесия. Со временем они изменяют свою структуру, приближаясь кристаллическому состоянию.

10.1.1. Точечные дефекты в кристаллах

Понятие безупречного, совершенно упорядоченного расположения частиц в кристаллах является лишь полезной моделью, наподобие той, которая используется при описании свойств идеального газа. Кристаллы, в которых заняты все узлы кристаллической решетки, а все междоузлия свободны, называются *идеальными*. Долгое время считалось, что идеальное строение кристаллической решетки — это ее нормальное состояние. Однако многочисленные физические эксперименты показали, что в действительности дело обстоит иначе.

Частицы кристалла располагаются в пространстве упорядоченно. Их тепловое движение сводится к колебаниям в узлах решетки, а иногда и к вращению некоторых атомных групп. Теперь уточним: узел кристаллической решетки — это не просто координата расположения центра тяжести, а *среднее по времени* значение координаты ее центра тяжести. Значит, даже в

идеальном кристалле периодичность пространственного расположения частиц (ближний и дальний порядок) нужно понимать как усредненное, но их мгновенное расположение идеально периодическим не бывает.

Реальные кристаллы всегда имеют отклонения от идеальной структуры, которые называют *дефектами кристаллической решетки*. Дефекты оказывают определенное, часто очень сильное, влияние на многие свойства кристаллов. Например, теоретические оценки прочности идеальных кристаллов на разрыв предсказывают величины в 100—200, а иногда и в 1000 раз большие, чем наблюдаемые на самом деле. Еще более сильно дефекты могут сказываться на электрических свойствах кристаллов, в особенности полупроводников. Очень чувствительны к дефектам оптические и магнитные свойства, скорость химических реакций в объеме кристалла, поглощение гиперзвуковых колебаний кристаллом и др.

Наиболее простой вид дефектов — *точечные дефекты*. Это микроскопические дефекты размера атома кристалла, которые представляют собой различные нарушения кристаллической решетки вследствие изменения способа заполнения отдельных ее узлов. Различают следующие виды точечных дефектов.

1) Вакансии, т. е. отсутствие атомов в каких-либо узлах решетки (*дефект по Шоттки*). Вакансии возникают при перемещении некоторых атомов из узлов кристаллической решетки на поверхность кристалла (рис. 10.1, а). Причиной их перемещения являются тепловые колебания атомов около положений равновесия, которые могут привести к передаче одному из атомов избыточной энергии от его соседей (*флуктуации энергии*). Получив дополнительную энергию, атом становится подвижным и начинает перемещаться на поверхность, а образовавшееся незанятое место (вакансия) заполняется соседним атомом. Таким образом, происходит диффузия вакансий в глубь кристалла. Образование вакансий усиливается с повышением температуры, и при каждой температуре выше абсолютного нуля существует определенная (равновесная) их концентрация.

2) Комбинации вакансий в узлах решетки и атомов в междоузлиях (*дефект по Френкелю*, или *пара Френкеля*; рис. 10.1, б). Они также образуются при тепловом возбуждении кристалла и заключаются в переходе атома из узла решетки в междоузлие. При этом возникает сразу два точечных дефекта: вакансия и внедренный в междоузлие собственный атом.

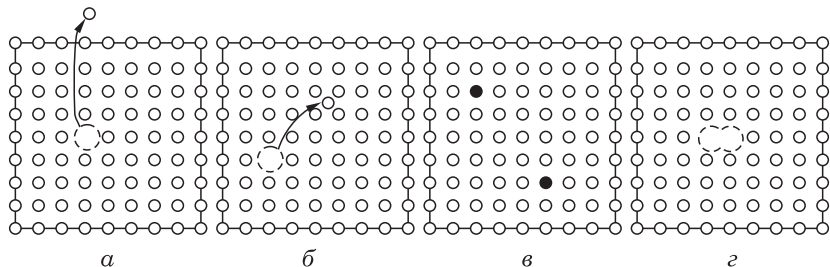


Рис. 10.1. Точечные дефекты в кристаллах простых веществ: а — дефект по Шоттки; б — дефект по Френкелю; в — чужеродные атомы в узлах решетки; г — парная вакансии.

В плотноупакованных структурах большинства металлических кристаллов размеры междоузлий меньше размеров самих атомов. В них образование дефектов по Френкелю требует больших затрат энергии. Такие кристаллы преимущественно содержат дефекты по Шоттки. Однако если размеры междоузлий велики, то могут преобладать дефекты по Френкелю.

3) Чужеродные атомы в узлах решетки или в междоузлиях, которые образуют небольшую примесь к основному веществу (рис. 10.1, в).

4) Если кристалл образован сложным веществом (например, FeS), то могут возникнуть дефекты, вызванные избытком или недостатком одного из видов атомов (например, $\text{Fe}_{0,99}\text{S}$ или $\text{Fe}_{1,01}\text{S}$).

Твердые растворы замещения образуются при растворении избыточного количества компонента А или В в стехиометрическом соединении A_mB_n . Если атомы А замещают в узлах кристаллической решетки какую-то часть атомов В, то область гомогенности смещается в сторону компонента А. Замещение же атомами В части атомов А сдвигает область гомогенности в сторону компонента В.

Образование *твердых растворов внедрения* происходит при внедрении избыточных атомов одного из компонентов соединения в междоузлия кристаллической структуры. Состав твердых растворов такого типа обозначается формулами $\text{A}(\text{A}_i)_x\text{B}$ или $\text{AB}(\text{B}_i)_x$. Первая из них соответствует внедрению избыточных атомов компонента А в междоузлия химического соединения, вторая — внедрению избыточных атомов компонента В.

Твердые растворы вычитания также формируются на основе стехиометрического химического соединения A_mB_n . Их состав смещается в сторону избыточного содержания одного из компонентов за счет образования вакансий в подрешетке другого компонента. Состав твердого раствора вычитания отражается формулами $\text{AB}_{1-x}(\text{V}_\text{B})_x$ или $\text{A}_{1-x}(\text{V}_\text{A})_x\text{B}$. Примером твердого раствора вычитания служит сульфид железа FeS. В нем имеется дефицит атомов железа, и его формулу записывают Fe_{1-x}S , причем x меняется от 0 (FeS) до 0,18 ($\text{Fe}_{0,82}\text{S}$). Примером двусторонней фазы с очень узкой областью гомогенности является сульфид свинца $\text{PbS}_{0,9995-1,0005}$.

5) Комбинации уже названных дефектов. Это парные вакансии, или дивакансии (рис. 10.1, г), сочетания из вакансии и чужеродного атома и более сложные образования.

Точечные дефекты *нарушают только ближний порядок* в кристаллах, не затрагивая дальнего порядка.

Вакансии, парные вакансии, атомы в междоузлиях кристалла не неподвижны. Из-за тепловых колебаний узлов решетки вакансии и соседствующий с ней атом способны обмениваться местами. Это равнозначно перемещению вакансии и одновременному движению атомов в противоположном направлении (см. рис. 10.1, а). Если в кристалле создана достаточно высокая концентрация вакансий, то там могут возникать направленные потоки атомов, т. е. твердофазная диффузия. Диффузионные потоки могут создаваться и междоузельными атомами.

10.1.2. Концентрация точечных дефектов

При любой температуре выше абсолютного нуля кристалл, совершенно лишенный точечных дефектов, нежизнеспособен. Как ни удивительно, но такой кристалл обладает более высокой энергией Гиббса, чем аналогичный кристалл с термодинамически равновесной концентрацией дефектов. Другими словами,

Переход от идеального кристалла к равновесно разупорядоченному кристаллу — это самопроизвольный процесс, сопровождающийся убылью энергии Гиббса.

Со временем в кристалле образуется равновесная концентрация точечных дефектов, и кристалл переходит в состояние внутреннего термодинамического равновесия. Этот вывод является одним из важнейших достижений физики твердого тела (Я. И. Френкель, 1926).

Возникновение точечного дефекта по Шоттки или по Френкелю можно пояснить так. Атомы в узлах решетки совершают малые тепловые колебания. Средняя энергия отдельных колебательных движений имеет величину порядка kT , где k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, T — абсолютная температура. Но атомы в решетке не независимы. Их колебания подобны колебаниям связанных маятников, между которыми неизбежны случайные перераспределения энергии. Очень малая доля атомов может приобрести энергию, намного выше среднего значения. Ее может оказаться достаточной для того, чтобы атом покинул узел решетки, ушел на поверхность кристалла (дефект Шоттки) или перешел в междоузлие (дефект Френкеля). В обоих случаях образуется вакансия. Часть рожденных таким путем вакансий исчезает, заполняясь блуждающими атомами из междоузлий; другая часть гибнет, достигнув поверхности кристалла или каких-либо макроскопических дефектов. Рождение и гибель вакансий, в конце концов, приводит к установлению равновесия, которому, как и в химическом равновесии, отвечает минимум энергии Гиббса (рис. 10.2).

Оценку равновесной концентрации вакансий (дефектов Шоттки) можно сделать по формуле Больцмана:

$$x_{V, \text{равн}} = \frac{N_{V, \text{равн}}}{N_0} \sim e^{-\epsilon/kT}, \quad (10.1)$$

где $N_{V, \text{равн}}$ — число вакантных узлов кристаллической решетки; N_0 — общее число узлов решетки; ϵ — энергия образования одной вакансии; k — постоянная Больцмана. В табл. 10.1 приведено несколько значений равновесных концентраций вакансий для медного кристалла при разных температурах, вычисленных по формуле (10.1).

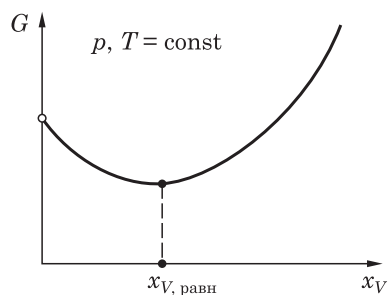


Рис. 10.2. Энергия Гиббса для кристалла как функция концентрации вакансий. Минимум кривой отвечает равновесной концентрации

Т а б л и ц а

Доля вакантных узлов в медном кристалле при разных температурах (оценка по (10.1)). Энергия образования вакансии в меди равна $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж

T, K	$x_{V, \text{равн}}$	T, K	$x_{V, \text{равн}}$
0	0	300	$1,6 \cdot 10^{-17}$
100	$4,4 \cdot 10^{-51}$	500	$8,5 \cdot 10^{-11}$
200	$6,7 \cdot 10^{-26}$	1000	$9,2 \cdot 10^{-6}$
250	$7,2 \cdot 10^{-21}$	1356,6	$1,9 \cdot 10^{-4}$

Концентрации, как видим, очень малые. Даже при температуре плавления меди (1356,6 К) отношение $N_{V, \text{равн}}/N_0$ близко к $2 \cdot 10^{-4}$: на 5 тыс. атомов, размещенных в узлах решетки, приходится один вакантный узел. При низких температурах (до 200—250 К) концентрации вообще исчезающе малы — они едва имеют физический смысл.

Реальные кристаллы всегда содержат гораздо большее количество разнообразных дефектов кристаллической решетки (не только точечных), чем то, которое определяется условием минимума энергии Гиббса. При выращивании кристаллов под действием термических, механических и иных факторов могут возникать и точечные, и линейные, и объемные (трехмерные) дефекты. Когда число дефектов сильно преобладает над равновесным количеством, такие дефекты называют *биографическими*. Понятно, что кристалл с биографическими дефектами — это термодинамически неравновесный кристалл. На рис. 10.2 ему соответствует точка, лежащая далеко на восходящей ветви кривой. Однако для возвращения кристалла в равновесное состояние часто требуется очень большое время.

10.2. Метод квазихимических реакций

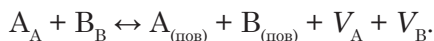
Для описания процессов дефектообразования в кристаллах используют *метод квазихимических реакций* по аналогии с обычными химическими реакциями. При этом соблюдают принципы электронейтральности и материального баланса. К ним добавляется *принцип сохранения числа узлов в кристалле*, который заключается в том, что при образовании дефектов соотношение между числом различных кристаллографических позиций остается постоянным. Например, при взаимодействии оксида меди Cu_2O с кислородом O_2 на поверхности кристалла образуется дополнительное количество узлов, содержащих атомы кислорода. При этом внутри кристалла, в подрешетке меди, возникает эквивалентное количество вакансий. Атомы меди перемещаются на поверхность, где на каждый дополнительный узел образуются два дополнительных узла меди. Все это приводит к неизменности соотношения числа узлов в медной и кислородной подрешетках при сохранении стехиометрии соединения Cu_2O .

Для обозначения различного рода дефектов часто используют *символику Крёгера*, которая заключается в следующем. В бинарном кристалле АВ символы A_A и B_B обозначают атомы, занимающие свои регулярные узлы в

решетке; V_A и V_B — вакансии в подрешетках А и В; F_i — атом примеси в междоузлии (дефект внедрения). Из приведенной символики видно, что структурный элемент (атом, дефект) обозначен основной буквой, а его положение в решетке — подстрочным символом.

Пользуясь символикой Крёгера, процессы разупорядочения кристалла можно выражать квазихимическими уравнениями.

1) Разупорядочение по Шоттки выглядит так:

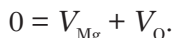


Из уравнения видно, что часть атомов А и В переходит на поверхность и образуется соответствующее число незанятых узлов внутри кристалла. Теперь можно сократить тождественные члены в левой и правой частях уравнения ($A_A \equiv A_{(\text{пов})}$):

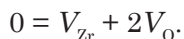


Эту реакцию иногда образно трактуют как растворение вакуума в кристалле (образуется структура разрыхления).

В химии твердого тела принято считать, что при разупорядочении типа Шоттки в различных подрешетках кристалла образуется эквивалентное число вакансий. Поэтому стехиометрия химического соединения не нарушается. Например, в кристалле MgO при нагреве образуется одинаковое число вакансий в подрешетках магния и кислорода:

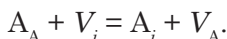


Разупорядочение по Шоттки в кристалле ZrO_2 приводит к удвоенному числу вакансий в кислородной подрешетке по сравнению с циркониевой:

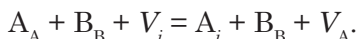


Стехиометрия соединений в таких случаях остается неизменной.

2) Разупорядочение по Френкелю, т. е. переход атома А из узла в вакантное междоузлие:



Если разупорядочение происходит в кристалле АВ, то этот процесс протекает с сохранением стехиометрии:



3) Антиструктурное разупорядочение наблюдается только в кристаллах химических соединений, компоненты которых достаточно близки по своей кристаллохимической природе. Оно заключается в том, что разноименные атомы обмениваются своими кристаллографическими позициями:



Теперь рассмотрим взаимодействие кристалла с окружающей средой. От этого взаимодействия зависит состав химического соединения в процессе его синтеза. Если кристалл АВ, компонент В которого отличается повышенной летучестью, поместить в замкнутую систему и создать там избыточное давление пара В, то при взаимодействии «пар В — кристалл» могут протекать следующие процессы.

1) Повышенное давление пара компонента В по сравнению с равновесным его давлением над стехиометрическим соединением приведет к внедрению избыточного количества атомов В в междоузлия кристалла. Состав соединения будет описываться формулой AB_{1+x} (*структура внедрения*).

2) Повышенное давление пара компонента В приведет к образованию вакансий в подрешетке компонента А, что также изменит соотношение компонентов в пользу атомов В, но при этом образуется соединение состава $A_{1-x}B$ (*структура вычитания*).

Эти процессы описываются с помощью квазихимических реакций:

$$1/2B_{2(\text{пар})} = B_i; \quad (10.2)$$

$$1/2B_{2(\text{пар})} = B_B + V_A. \quad (10.3)$$

Уравнение (10.2) соответствует внедрению избыточного компонента В в междоузлия, а уравнение (10.3) — образованию вакансий в подрешетке компонента А.

Последний случай можно интерпретировать так. Избыточное давление пара одного из компонентов химического соединения приводит к образованию дополнительных узлов на поверхности кристалла, включающих атомы этого компонента и, как следствие, к появлению соответствующего количества вакансий внутри кристалла в подрешетке другого компонента (принцип сохранения отношения числа узлов).

В результате взаимодействия кристалла с окружающей средой возможно нарушение закона постоянства состава Пруста, т. е. отклонение от стехиометрии. Такие соединения по своей природе кардинально отличаются от соединений молекулярной структуры (H_2O , H_2O_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 , $C_6H_{12}O_6$). Например, в земной коре при синтезе оксида железа FeO в подрешетке железа образовывались вакансии. Формула оксида приобрела вид $Fe_{1-x}O$, где x может достигать 0,11 ($Fe_{0,89}O$). Здесь соотношение числа атомов железа и кислорода равно 0,89:1, или в переводе на целочисленные величины — 89:100. Это означает, что на каждые 100 атомов кислорода не хватает 11 атомов железа.

10.3. Область гомогенности химических соединений

На базе химического соединения A_mB_n стехиометрического состава могут образовываться твердые растворы различной физико-химической природы. На фазовых диаграммах им соответствуют *области гомогенности* — интервалы составов, в пределах которых устойчиво существует γ -фаза.

Области гомогенности бывают *двусторонними*, когда на фазовой диаграмме твердые растворы существуют по обе стороны от стехиометрического состава A_mB_n (см. рис. 9.15). Они характерны, например, для оксида титана (II), где область гомогенности простирается от состава $TiO_{0,58}$ (левая граница области) до состава $TiO_{1,33}$ (правая граница области). Все составы оксида от $TiO_{0,58}$ до TiO будут характеризоваться дефицитом атомов кислорода, а составы от TiO до $TiO_{1,83}$ — избытком атомов кислорода по сравнению со стехиометрическим составом. Формула оксида титана (II) с учетом отклонения от стехиометрии может быть представлена как $TiO_{0,58-1,33}$.

Существуют также многочисленные *односторонние* фазы, область гомогенности которых расположена по одну сторону от стехиометрического состава. Вид такой диаграммы приведен на рис. 10.3. Область гомогенности γ -фазы расположена справа от стехиометрического состава A_mB_n . Сплавы этой фазы могут существовать, если только их состав содержит определенный избыток компонента В. Интересно отметить, что максимальная температура плавления γ -фазы, обозначенная точкой a (максимум на кривой ликвидуса), тоже смещена в сторону избыточного содержания компонента В.

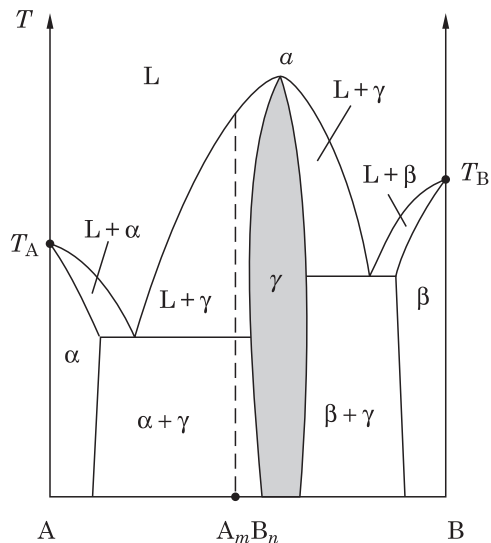


Рис. 10.3. Фазовая диаграмма с односторонней фазой

Процесс формирования твердых растворов на базе химического соединения непосредственно связан с *нарушением дальнего порядка* в подрешетках фазы. Эти нарушения бывают различной физико-химической природы и определяются типом твердого раствора. Как сказано выше (см. п.10.1.1), по своей структуре они могут быть твердыми растворами замещения, твердыми растворами внедрения и твердыми растворами вычитания.

Ширина области гомогенности фазы зависит от характера химической связи. Так, в соединениях с ионно-ковалентным типом связи (большая доля ионности), как правило, наблюдаются очень узкие области гомогенности. Например, оптические свойства твердого хлорида натрия NaCl, несмотря на чрезвычайно узкую область гомогенности, радикально меняются при его обработке в парах металлического натрия или в газообразном хлоре.

Подводя итоги, отметим, что, несмотря на эндотермичность процессов дефектообразования, они при $T > 0$ К протекают самопроизвольно благодаря положительной энтропии смешения. Поэтому каждой температуре кристалла соответствует своя равновесная концентрация точечных дефектов. С ростом температуры она экспоненциально увеличивается. Таким образом, реальные кристаллы всегда содержат определенную концентрацию точечных дефектов, которые влияют на физико-химические, электрические и другие структурно-чувствительные свойства твердого тела.

Короткопериодный вариант Периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Периоды	Ряды	Группы										VIII	
		I	II	III	IV	V	VI	(H)	VII	He 2			
1	1	H 1 1,0079 Водород	1s ²								He 2 4,00260 Гелий	1s ²	<div>Символ</div> <div>Порядковый (атомный) номер</div> <div>Окислительная масса</div> <div>H 1 1,0079</div> <div>Водород</div> <div>Конфигурация валентных электронов</div> <div>Название</div>
2	2	Li 3 6,941 Литий	Be 4 9,01218 Бериллий	2s ²	B 5 10,81 Бор	2s ² р ¹	C 6 12,011 Углерод	N 7 14,0067 Азот	O 8 15,9994 Кислород	F 9 18,99840 Фтор	Ne 10 20,179 Неон	2s ² р ⁶	
3	3	Na 11 22,98977 Натрий	Mg 12 24,305 Магний	3s ²	Al 13 26,98154 Алюминий	3s ² р ¹	Si 14 28,086 Кремний	P 15 30,97376 Фосфор	S 16 32,06 Сера	Cl 17 35,453 Хлор	Ar 18 39,984 Аргон	3s ² р ⁶	
4	4	K 19 39,098 Калий	Ca 20 40,08 Кальций	4s ²	Sc 21 44,9559 Скандий	3d ¹ 4s ²	Ti 22 47,90 Титан	V 23 50,9414 Ванадий	Cr 24 51,996 Хром	Mn 25 54,9380 Марганец	Fe 26 55,847 Железо	3d ⁶ 4s ²	
5	5	29 Cu 63,546 Медь	Zn 30 65,38 Цинк	4s ²	Ga 31 69,72 Галлий	4s ² р ¹	Ge 32 72,59 Германий	As 33 74,9216 Мышьяк	Se 34 78,96 Селен	Br 35 79,904 Бром	Kr 36 83,80 Криптон	4s ² 4р ⁶	
6	6	Rb 37 85,4678 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	5s ²	Y 39 88,9059 Итрий	4d ¹ 5s ²	Zr 40 91,22 Цирконий	Nb 41 92,9064 Ниобий	Mo 42 95,94 Молибден	Tc 43 [97] Технеций	Ru 44 101,07 Рутений	4d ⁸ 5s ¹	
7	7	47 Ag 107,868 Серебро	Cd 48 112,40 Кадмий	5s ² р ¹	In 49 114,82 Индий	5s ² р ²	Sn 50 118,69 Олово	Sb 51 121,75 Сурьма	Te 52 127,60 Теллур	I 53 126,9045 Йод	Xe 54 131,30 Ксенон	5s ² р ⁶	
8	8	Cs 55 132,9054 Цезий	Ba 56 137,34 Барий	6s ²	La* 57 138,9055 Лантан	5d ¹ 6s ²	Hf 72 178,49 Гафний	Ta 73 180,9479 Тантал	W 74 183,85 Вольфрам	Re 75 186,207 Рений	Os 76 190,2 Осий	5d ⁸ 6s ²	
9	9	79 Au 196,9665 Золото	Hg 80 200,59 Ртуть	6s ² р ¹	Tl 81 204,37 Таллий	6s ² р ²	Pb 82 207,2 Свинец	Bi 83 208,9804 Висмут	Po 84 [209] Полоний	At 85 [210] Астат	Rn 86 [222] Радон	6s ² р ⁶	
10	10	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 [226] Радий	7s ²	Ac** 89 [227] Актиний	6d ¹ 7s ²	Rf 104 [261] Резерфордий	Db 105 [262] Дубний	Sg 106 [263] Сиборгий	Bh 107 [264] Борий	Hs 108 [265] Хассий	6d ⁷ 7s ²	
формула высшего оксида		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄				
формула летучего водородного соединения					RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH					

* Лантаноиды

58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,9077 Прозеродий	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [145] Прометий	62 Sm 150,4 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,9254 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,9304 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,9342 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,97 Лютеций
--------------------------	---------------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	--------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------

** Актиноиды

90 Th 232,0381 Торий	91 Pa [231] Протактиний	92 U 238,029 Уран	93 Np [237] Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Курций	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калиформий	99 Es [254] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделевий	102 No [259] Нобелий	103 Lr [260] Лоуренсий
----------------------------	-------------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	--------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	----------------------------	------------------------------

Полудлинный вариант Периодической системы элементов Д. И. Менделеева

1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																	
1																		2																		3</																																																																																																																																																																																																																																																																																															

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Уравнение состояния идеальных газов

Идеальный газ — это научная абстракция, представляющая собой наиболее простую модель одной из форм агрегатного состояния вещества. Чтобы считать газ идеальным, необходимо выполнение следующих условий.

1) Молекулы идеального газа — математические точки, т. е. тела, лишенные линейных размеров и объема.

2) Молекулы не притягиваются друг к другу и не отталкиваются друг от друга. Их взаимодействия происходят только при столкновениях, когда на чрезвычайно короткое время и на очень малых расстояниях «включаются» межмолекулярные силы. В промежутках же между столкновениями молекулы движутся свободно, не испытывая влияния каких-либо сил.

3) Время столкновения молекул гораздо меньше среднего промежутка времени между столкновениями.

4) Столкновения молекул являются только упругими. В результате столкновений молекулы изменяют свою кинетическую энергию и импульс, меняют направление движения.

Газы, обладающие свойствами 1—4, называются идеальными газами.

Как следствие свойств 1 — 4 идеальный газ имеет простейшее уравнение состояния. Оно называется *уравнением Менделеева—Клапейрона*:

$$pV = nRT. \quad (\text{III.1})$$

Здесь p — давление; V — объем; n — количество вещества газа; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. В системе единиц СИ давление должно быть выражено в паскалях, объем — в кубических метрах, количество вещества — в молях, температура — в кельвинах; в этой же системе $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. При вычислении числа молей газа структурной единицей следует считать его динамически независимую частицу*.

Уравнение Менделеева—Клапейрона связывают воедино четыре переменные величины. В частности, если взято определенное количество вещества n , остальные величины — p , V , T — могут принимать такой набор значений, который не противоречит равенству (III.1). Уравнение Менделеева—Клапейрона — единственное уравнение состояния, которое не требует какой-либо индивидуальной информации о природе вещества. В него не входят никакие молекулярные параметры: ни число атомов в молекуле, ни масса молекул, ни длины связей или валентные углы, ни дипольные моменты.

Для установления физического смысла газовой постоянной R , входящей в уравнение (III.1), запишем формулу работы изобарного расширения газа:

$$A = p(V_2 - V_1);$$

p — давление, V_1 — начальный объем, V_2 — конечный объем. Согласно уравнению (III.1)

* Если в газе присутствуют обычные молекулы (Ne , O_2 , CO_2 , CH_4), то расчет n ведет по этим молекулам. Если газ представлен молекулярными ассоциатами $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_3$, $(\text{NO}_2)_2$, то и расчет должен быть по частице-ассоциату.

$$p(V_2 - V_1) = nR(T_1 - T_2),$$

где T_1 — начальная, а T_2 — конечная температура газа. При $n = 1$ моль и $T_2 - T_1 = 1$ К получим $A = R$.

Следовательно, постоянная R равна работе изобарного расширения 1 моль идеального газа при нагревании на 1 К. Заметим, что эта работа не зависит от давления газа p .

Уравнение состояния, подобное уравнению (III.1), можно записать и для смеси нескольких идеальных газов. Представим, что в различных сосудах одинакового объема V заключены разные идеальные газы при одинаковой температуре T . Пусть в этих сосудах давления газов будут p_1, p_2, \dots, p_k . Каждое из p_i может быть вычислено по уравнению (III.1). Если приготовить смесь этих газов в том же объеме и при той же температуре, то из-за независимого движения молекул давление в сосуде будет равно сумме давлений p_i :

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k. \quad (\text{III.2})$$

Давления p_1, p_2, \dots, p_k , производимые каждым газом в смеси, называются *парциальными давлениями*.

Давление, создаваемое смесью идеальных газов, складывается аддитивно из парциальных давлений компонентов, т. е. оно равно сумме парциальных давлений компонентов (закон Дальтона).

Но для каждого компонента смеси идеальных газов выполняется уравнение (III.1):

$$p_i V = n_i R T, \quad (\text{III.3})$$

где n_i — число молей i -го газа. Сложим левые и правые части равенств (III.3) для всех газов:

$$(p_1 + p_2 + \dots + p_k) V = (n_1 + n_2 + \dots + n_k) R T.$$

Тогда с учетом (III.2) получим:

$$p V = n R T,$$

где $n = n_1 + n_2 + \dots + n_k$, т. е. общее число молей в смеси. Уравнение состояния смеси идеальных газов имеет точно такой же вид, как и уравнение состояния (III.1) для химически однородного идеального газа.

Поэтому на основании уравнения Менделеева—Клапейрона невозможно ответить на вопрос, имеем ли мы дело с чистым газообразным веществом или со смесью таких веществ. Из уравнения Менделеева—Клапейрона, как частный случай, следуют другие законы идеальных газов: *закон Авогадро, закон Бойля—Мариотта, закон Гей-Люссака, закон Шарля*.

Если газовая смесь подчиняется уравнению Менделеева—Клапейрона, то химический потенциал любого ее компонента может быть представлен любым из уравнений (5.23), см. п. 5.6.1.

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

Теплоемкость. Температурная зависимость энтальпии реакции. Уравнение Кирхгофа

IV.1. Понятие теплоемкости

Теплоемкость вещества — важнейшая термодинамическая характеристика. Она представляет собой отношение количества теплоты, получаемое веществом при нагревании, к соответствующему изменению температуры. Различают *удельную* теплоемкость, относящуюся к единице массы вещества, и *молярную* (*мольную*) теплоемкость, относящуюся к 1 моль вещества.

Молярной (мольной) теплоемкостью вещества называется величина, представляющая собой количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 моль этого вещества на 1 К.

С другой стороны, различают *изохорную* ($V = \text{const}$) и *изобарную* ($p = \text{const}$) теплоемкости. Связь молярной изохорной и молярной изобарной теплоемкости идеальных газов выражается формулой

$$C_p = C_v + A = C_v + R,$$

где A — работа расширения 1 моль идеального газа при изобарном нагревании на 1 К. Эта работа равна газовой постоянной $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Для твердых и жидких тел объем при нагревании меняется незначительно, поэтому во многих случаях (но не всегда!) принимают $C_p = C_v$.

При нагревании макроскопической системы от температуры T_1 до T_2 *средняя теплоемкость* системы может быть вычислена по формуле

$$\langle C \rangle = Q / (T_2 - T_1), \quad (\text{IV.1})$$

где Q — количество теплоты, получаемое системой. В определении (IV.1) предполагается, что в данном интервале температур не происходит ни фазовых превращений веществ (плавление, испарение, полиморфизм), ни химических реакций.

Истинная теплоемкость может быть выражена из формулы (IV.1), если в ней полагать бесконечно малую разность температур T_1 и T_2 :

$$C = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

В частности, при постоянном давлении теплота нагревания Q_p эквивалентна изменению энтальпии ΔH , и истинная теплоемкость в этих условиях записывается как

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p; \quad (\text{IV.2})$$

индекс p указывает, что процесс происходит при постоянном давлении. Истинная теплоемкость при постоянном объеме определяется аналогично (IV.2), но с использованием понятия внутренней энергии:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

IV.2. Зависимость теплоемкости вещества от температуры

Теплоемкость вещества зависит от температуры, влияние которой сказывается в различных температурных интервалах по-разному. Характер температурной зависимости теплоемкости металлов приведен на рис. IV.1.

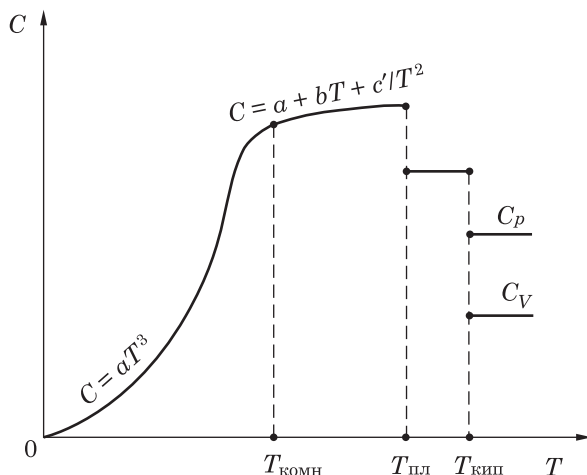


Рис. IV.1. Характер изменения теплоемкости металлов от температуры в отсутствие фазовых превращений в твердом состоянии

В области очень низких температур теплоемкость твердых металлов возрастает особенно быстро, подчиняясь уравнению кубической параболы (закон Дебая):

$$C_v = aT^3.$$

Коэффициент a определяется физико-химической природой металла.

Вблизи комнатной температуры $T_{\text{комн}}$ теплоемкость металлов и многих простых веществ принимает значение, определяемое *правилом Дюлонга и Пти*. Согласно этому правилу, молярная теплоемкость простых веществ в твердом состоянии — величина постоянная, близкая к 25 Дж/(моль · К). Исключение из этого правила составляют такие простые вещества, как бор, углерод, кремний, сурьма и некоторые другие.

Выше комнатной температуры и вплоть до температуры плавления $T_{\text{пл}}$ теплоемкость продолжает расти. Этот участок наиболее важен в практическом отношении. Для органических веществ его обычно аппроксимируют степенным рядом:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (\text{IV.3})$$

Для неорганических веществ, в том числе и для металлов, зависимость $C_p = f(T)$ лучше передается уравнением:

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}. \quad (\text{IV.4})$$

Теплоемкость жидкого состояния обычно меньше, чем твердого и до температуры кипения $T_{\text{кип}}$ она изменяется не столь круто, как для твердого тела*. Поскольку большинство металлов в газообразном состоянии являются одноатомными, то их теплоемкости представляют собой величины, характерные для одноатомных газов: $C_p \approx 21$ Дж/(моль · К) и $C_v \approx 12,6$ Дж/(моль · К).

IV.3. Зависимость энтальпии вещества от температуры

Энтальпия и изобарная теплоемкость связаны уравнением (IV.2), из которого следует:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (\text{IV.5})$$

Формула позволяет определить изменение энтальпии вещества при его изобарном нагревании от T_1 до T_2 .

Если рассматривается интервал температур от 0 до T , который включает возможность фазовых (в том числе и полиморфных) превращений, то (IV.5) будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} \Delta H = H_T - H_0 = & \int_0^{T_{\alpha\beta}} C_p^\alpha \cdot dT + \Delta_{\alpha\beta} H + \int_{T_\alpha}^{T_{\text{пл}}} C_p^\beta \cdot dT + \Delta_{\text{пл}} H + \\ & + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_p^{\text{ж}} \cdot dT + \Delta_{\text{исп}} H + \int_{T_{\text{кип}}}^T C_p^{\text{пар}} \cdot dT. \end{aligned}$$

Здесь H_T и H_0 — энтальпия вещества соответственно при температуре T и абсолютном нуле; $T_{\alpha\beta}$, C_p^α и C_p^β — температура полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$, теплоемкость α - и β -фазы; $\Delta_{\alpha\beta} H$, $\Delta_{\text{пл}} H$ и $\Delta_{\text{исп}} H$ — энтальпии полиморфного превращения, плавления и испарения вещества. Интегралы выражают плавное увеличение энтальпии вещества с температурой. Остальные слагаемые ΔH , связанные с фазовыми превращениями, создают скачкообразный рост энтальпии (рис. IV.2).

Графически энтальпия нагревания тела от T_1 до T_2 (в пределах одной фазы) соответствует площади под кривой $C_p = f(T)$, как показано на рис. IV.3.

IV.4. Зависимость энтальпии реакции от температуры.

Уравнение Кирхгофа

Энтальпию химической реакции, протекающей в стандартных условиях, легко вычислить, пользуясь термохимическими таблицами. Как правило, таблицы содержат стандартные энтальпии образования химических соединений из простых веществ. При температурах, отличных от 25 °С, тепловые эффекты будут другими.

* При температуре фазового превращения первого рода $C_p = \pm\infty$.

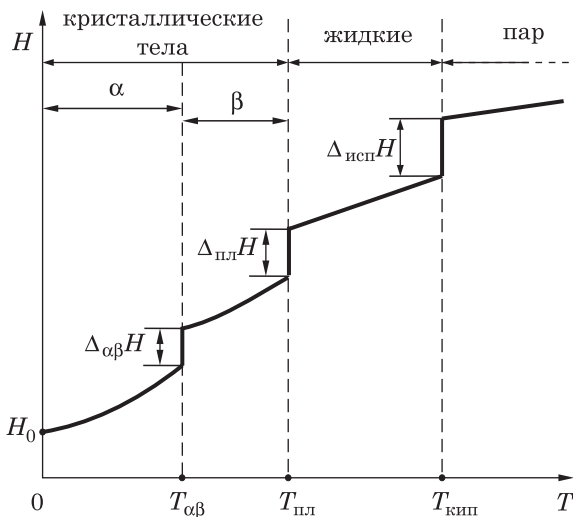


Рис. IV.2. Температурная зависимость энтальпии вещества при наличии процесса полиморфного превращения

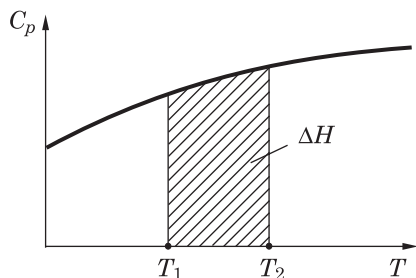


Рис. IV.3. Графическое определение $\Delta H = H_{T_2} - H_{T_1}$ по зависимости $C_p = f(T)$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выражается уравнением Кирхгофа*, общая форма записи которого:

$$\frac{d(\Delta_r H)}{dT} = \sum_j \nu_j C_{pj}(\text{прод}) - \sum_i \nu_i C_{pi}(\text{исх}) = \Delta C_p, \quad (\text{IV.6})$$

где ΔC_p — разность молярных теплоемкостей участников реакции, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов реакции ν_i и ν_j .

Из уравнения (IV.6) следует, что знак температурного коэффициента энтальпии определяется знаком ΔC_p : при $\Delta C_p > 0$ энтальпия реакции растет с увеличением температуры, а при $\Delta C_p < 0$ — уменьшается. При $\Delta C_p = 0$ (редкий случай) энтальпия реакции от температуры не зависит (рис. IV.4).

Пусть энтальпия реакции $A + B = D + E$ (для простоты считаем $\nu_i = \nu_j = 1$) при температуре T_1 равна $\Delta_r H_1$. Для осуществления этой же реакции при температуре $T_2 > T_1$ нагреем исходные вещества A и B от T_1 до T_2 , в результате чего их энтальпия увеличится на $\Delta H_{12} = (C_{pA} + C_{pB})(T_2 - T_1)$.

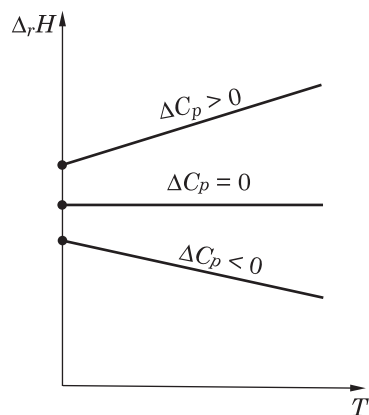


Рис. IV.4. Зависимость энтальпии реакции от знака величины ΔC_p по уравнению Кирхгофа

* Густав Кирхгоф (1824—1887) — немецкий физик. Основопологающие работы в области теории электричества и магнетизма, теории упругости и деформации, гидродинамики, термодинамики паров и растворов. Первооткрыватель спектрального анализа (совместно с Р. Бунзеном). Ввел понятие абсолютно черного тела и открыл закон его излучения (закон Кирхгофа). Открыл химические элементы — цезий и рубидий.

Пусть энтальпия рассматриваемой реакции при температуре T_2 окажется равной $\Delta_r H_2$. Охладим продукты D + E от T_2 до T_1 , изменив их энтальпию на отрицательную величину $\Delta H_{21} = (C_{pD} + C_{pE})(T_1 - T_2)$.

Поскольку исходные и конечные состояния реакционной системы в первом и во втором случае одинаковы (рис. IV.5), общее изменение энтальпии одно и то же:

$$\Delta_r H_1 = (C_{pA} + C_{pB})(T_2 - T_1) + \Delta_r H_2 + (C_{pD} + C_{pE})(T_1 - T_2).$$

После элементарных преобразований получим уравнение Кирхгофа:

$$\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1); \quad (\text{IV.7})$$

$\Delta C_p = (C_{pD} + C_{pE}) - (C_{pA} + C_{pB})$ есть разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

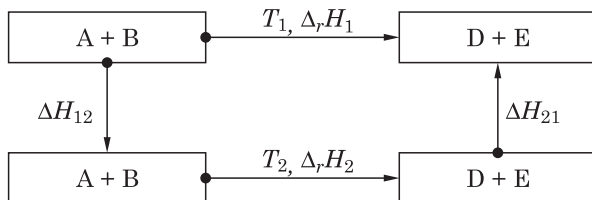


Рис. IV.5. Иллюстрация к выводу уравнения Кирхгофа (IV.7)

Уравнение Кирхгофа утверждает, что

Энтальпия реакции при температуре T_2 равна энтальпии реакции при температуре T_1 плюс разность молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, умноженная на разность температур $T_2 - T_1$.

Аналогично для внутренней энергии реакции, когда $V = \text{const}$:

$$\Delta_r U_2 = \Delta_r U_1 + \Delta C_V(T_2 - T_1). \quad (\text{IV.8})$$

В уравнениях (IV.7) и (IV.8) принимается, что теплоемкости веществ не зависят от температуры. Поэтому эти уравнения можно использовать только для узкого интервала температур ΔT .

Для широкого интервала температур и в том случае, когда теплоемкость сильно зависит от температуры, необходимо взять интеграл по температуре:

$$\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \left[\sum_j \nu_j C_{pj}(\text{прод}) - \sum_i \nu_i C_{pi}(\text{исх}) \right] dT. \quad (\text{IV.9})$$

В подынтегральном выражении записана разность между суммой степенных рядов (IV.3) и (IV.4) для продуктов реакции и аналогичной суммой для исходных веществ. При подсчете этой разности степенной ряд для каждого вещества должен быть умножен на соответствующий стехиометрический коэффициент уравнения реакции.

Очевидно, что равенство $\Delta_r H_1$ и $\Delta_r H_2$ будет тогда, когда интеграл в уравнении (IV.9) окажется равным нулю.

ПРИЛОЖЕНИЕ V

Диаграммы равновесия жидкость—пар в двухкомпонентной системе

Если компоненты 1 и 2 идеального жидкого раствора различаются по величинам давлений собственных паров p_1^0 и p_2^0 , то согласно закону Рауля в паре будет преобладать тот компонент, у которого это давление выше (см. п. 5.8, уравнения (5.31) и (5.32)). Компонент с более высоким давлением пара p_i^0 называют *летучим*, а другой, с меньшим давлением, — *нелетучим*.

В том, что при $p_1^0 \neq p_2^0$ состав жидкости и состав пара различаются, легко убедиться, разделив уравнение (5.31) на уравнение (5.32):

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{x_1}{x_2}. \quad (\text{V.1})$$

Из уравнения состояния идеальных газов следует, что $p_1/p_2 = y_1/y_2$, где y_1 и y_2 — мольные доли компонентов в паровой фазе. Следовательно,

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{x_1}{x_2}. \quad (\text{V.2})$$

Если, например, $p_1^0 > p_2^0$, то $y_1/y_2 > x_1/x_2$.

При равновесном сосуществовании идеального жидкого раствора и идеальной паровой фазы пар всегда обогащен летучим компонентом.

Этот частный результат имеет большое практическое значение. На его основе производят разделение жидких смесей, ведут очистку веществ.

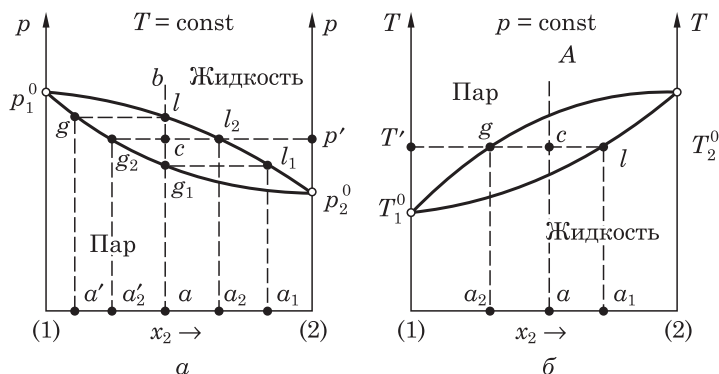


Рис. V.1. Диаграммы равновесия жидкость—пар для идеального раствора в координатах состав — давление (а) и в координатах состав — температура (б)

Уравнению (V.1) можно дать графическую иллюстрацию. В координатах состава $x_2 = 1 - x_1$ и общего давления пара p точки p_1^0 и p_2^0 изображают давления паров чистых компонентов 1 и 2 при заданной температуре T (рис. V.1, а). На оси x_2 откладывают и читают состав жидкой фазы, состав равновесного с ней пара и

общий (валовой) состав двухфазной системы. Несовпадение составов жидкости и пара выражено двумя линиями. Нижняя — это *линия пара*, верхняя — *линия жидкости*. Таким образом, все поле диаграммы разделено на три области. Ниже линии пара система однофазна и состоит из смеси паров компонентов. Выше линии жидкости система тоже однофазна: это жидкий двухкомпонентный раствор. Область, заключенная между обеими линиями, относится к двухфазному состоянию системы. На химическом жаргоне диаграмма фазового равновесия такого типа называется «сигарой» (см. п. 9.4.1).

Вертикальная линия ag_1clb определяет общий состав системы, который, естественно, при фазовых превращениях не изменяется*. Создавая разные давления на систему избранного состава, получают однофазное либо двухфазное состояние — все зависит от того, в какую из трех областей попадет *фигуративная* (изображающая) точка с координатами x_2 и p . Если сжимать пар изотермически, двигаясь от точки a , то двухфазное состояние возникнет только по достижении давления, отвечающего точке g_1 . Здесь появляются признаки гетерогенности: образуется первая порция жидкости состава a_1 . Для определения этого состава из точки g_1 проводят *конноду* g_1l_1 . Найденная таким способом точка l_1 отвечает сопряженной жидкой фазе, состав которой читают по оси x_2 . Как и следовало ожидать, *жидкость обогащена нелетучим компонентом 2*.

Увеличив давление до p' , получают гетерогенную систему с примерно равными количествами веществ в фазах. Коннода g_2l_2 определяет состав сопряженных фаз: пара состава a_2' и жидкости состава a_2 . Заметим, что в паре преобладает летучий компонент 1, а в жидкости — нелетучий компонент 2, причем суммарные количества веществ в паровой и жидкой фазах относятся как длины отрезков конноды cl_2 и cg_2 (*правило рычага*, см. также п. 9.4.1):

$$\frac{(n_1 + n_2) \text{ в паре}}{(n_1 + n_2) \text{ в жидкости}} = \frac{cl_2}{cg_2}.$$

Последняя порция пара конденсируется в точке l . Состав жидкости не отличается от общего состава системы, а пар по-прежнему обогащен летучим компонентом (точка a'). При дальнейшем повышении давления (по lb) возникновение паровой фазы исключено.

С повышением температуры давления паров p_1^0 и p_2^0 растут, при этом «сигара» на рис. V.1, a тоже будет смещаться вверх. Однако из-за неодинакового характера p^0, T -зависимости у компонентов смещение «сигары» сопровождается изменением ее размеров и формы.

Диаграммы равновесия жидкости и пара могут быть построены в координатах x_2 и T , но давление, воздействующее на систему, должно быть задано постоянным (рис. V.1, б). Температуры T_1^0 и T_2^0 — это температуры кипения чистых жидкостей 1 и 2 при выбранном давлении. Действительно, *температура кипения — это температура, при которой давление пара над жидкостью равно внешнему давлению, оказываемому на жидкость* (см. п. 5.9). Только при этих условиях парообразование может происходить в объеме жидкости, что, собственно, и представляет собой кипение. Ясно, что летучий компонент 1 имеет более

* Пример закрытой системы с постоянным числом частиц.

низкую температуру кипения (у него давление пара выше), чем нелетучий компонент 2 (у него давление пара ниже). Соответственно и области существования пара и жидкости меняются местами.

Читается эта диаграмма по аналогии с предыдущей. Например, фигуративной точке с отвечает равновесие фаз, при котором состав жидкости определяется точкой a_1 , а состав пара — точкой a_2 . В паре, как видно, преобладает летучий компонент.

Диаграммы равновесия в форме «сигары» характерны для идеальных систем либо для систем с небольшими отклонениями от идеальности. Растворы с сильными отклонениями от закона Рауля имеют иной вид диаграмм, варианты которых показаны на рис. V.2.

Рис. V.2, а представляет p, x_2 -диаграмму, характерную для растворов с сильными положительными отклонениями от закона Рауля. Это *диаграмма с максимумом*. В точке максимума А линия жидкости и линия пара соприкасаются. Фигура выглядит, как две «сигары», соединенные в точке А. Соответственно, в T, x_2 -координатах эта же система представлена *диаграммой с минимумом* (рис. V.2, б). Когда раствор показывает значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, p, x_2 -диаграмма имеет минимум (рис. V.2, в), а T, x_2 -диаграмма — максимум (рис. V.2, г).

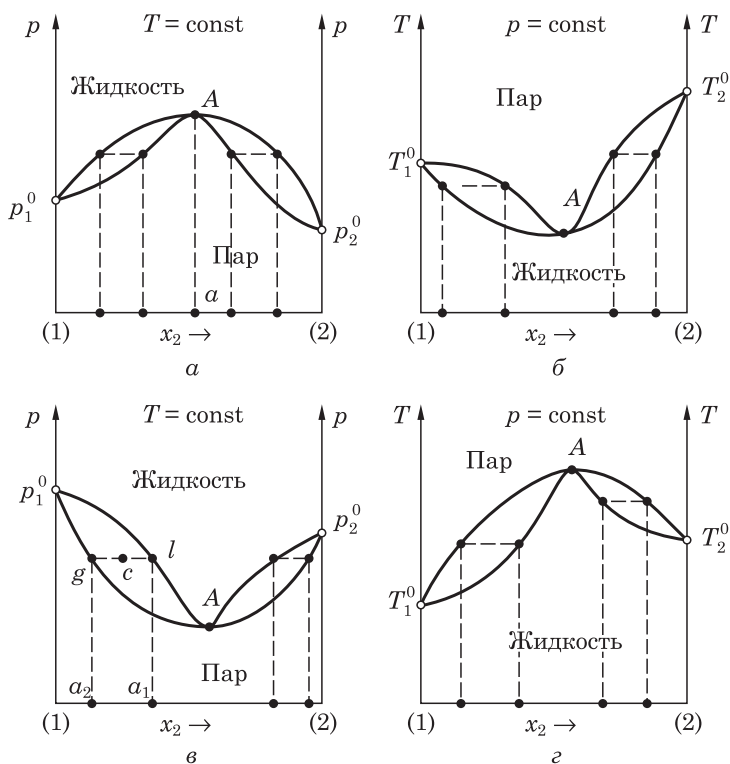


Рис. V.2. Диаграммы равновесия жидкость—пар для растворов с сильными положительными (а, б) и с сильными отрицательными (в, г) отклонениями от закона Рауля

При чтении диаграмм с экстремальной точкой A с каждой из «сигар» поступают в точности, как с фигурами на рис. V.1. Например, валовому составу c (см. рис. V.2, e) отвечает равновесие жидкости l и пара g состава a_1 и a_2 соответственно.

Особый интерес представляют составы системы, отвечающие экстремальным точкам A . В них переход из одной фазы в другую происходит при вполне определенном давлении (если $T = \text{const}$) или при вполне определенной температуре (если $p = \text{const}$). Дело обстоит так, словно фазовый переход протекает в однокомпонентной системе, без изменения состава жидкости и пара. При постоянном давлении жидкость такого состава выкипает полностью, как химически чистое вещество.

Смесь жидкостей (раствор), состав которой соответствует экстремальной точке A , называется *нераздельно кипящей*, или *азеотропной*. Явление, когда при определенном составе системы жидкость и равновесный с ней пар приобретают одинаковый состав, называется *азеотропией*. В таблице приведено несколько примеров азеотропных растворов.

Т а б л и ц а

*Примеры азеотропных растворов
(температуры кипения и составы соответствуют $p = 1 \text{ атм}$)*

Компонент 1 $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Компонент 2 $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Параметры азеотропа	
		x_2 , мольн. %	t , $^\circ\text{C}$
H_2O 100	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 78,3	89	78,2
H_2O 100	HF 19	34	130
H_2O 100	HNO_3 86	38	121
H_2O 100	HCOOH 101	31	108
H_2O 100	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 97	43	88
CH_3OH 65	C_6H_6 80	39	58
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 78	C_6H_6 80	55	32
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 78	CCl_4 77	63	63
CS_2 46	CH_3COCH_3 56	40	39

Азеотропные смеси разделить перегонкой невозможно. Для их разделения используют другие методы.

Обратим внимание на еще одну особенность поведения двухкомпонентных систем с азеотропными составами. Судя по рис. V.2, компонент 1 всюду считает-

ся летучим, а компонент 2 — нелетучим ($p_1^0 > p_2^0$, $T_1^0 < T_2^0$). Однако рис. V.2, а, б указывают, что в доазеотропных составах пар обогащен компонентом 2, а жидкость — компонентом 1. В аazeотропных составах в паре преобладает компонент 1, а в жидкости — компонент 2. Из анализа рис. V.2, в, г следуют противоположные выводы. Эти выводы легко сделать, если сравнить составы фаз, соединенных коннодами.

Очевидно, что равновесия в системах, образующих азеотропные смеси, не идентичны равновесиям в системах, подчиняющихся закону Рауля. Общие принципы равновесий жидкость—пар и в идеальных, и в реальных системах были установлены опытным путем русским химиком Д. П. Коноваловым (1881) и позднее термодинамически обоснованы Дж. Гиббсом (1886). Они называются *законами Гиббса—Коновалова*.

Первый закон Гиббса—Коновалова:

Насыщенный пар обогащен тем компонентом, прибавление которого увеличивает общее давление пара в системе.

В справедливости закона легко убедиться, анализируя диаграммы на рис. V.2. Например, согласно рис. V.2, а, прибавление компонента 2 увеличивает общее давление пара только в доазеотропной области (здесь кривая пара идет вверх); в этой же области состава компонентом 2 обогащен пар. Утверждение же «пар обогащен летучим компонентом» является частной формулировкой закона.

Второй закон Гиббса—Коновалова:

В точках экстремума общего давления или температуры составы жидкости и пара одинаковы.

Доказательство законов Гиббса—Коновалова дается в курсах физической химии. Читателю предлагается убедиться в несостоятельности диаграммы, у которой касание линии жидкости и линии пара произошло не в экстремальной точке.

Диаграммы равновесия жидкости и пара — это графическое изображение физико-химических свойств двухкомпонентных систем со сложными межмолекулярными взаимодействиями. Инженеру-технологу они дают информацию, необходимую для разработки технологии перегонки жидких смесей и очистки веществ от примесей.

Рассмотрим процесс разделения жидкой смеси на компоненты на примере диаграммы вида «сигара». Пусть раствор состава a_1 нагревается при постоянном давлении в открытой системе (рис. V.3). Достигнув температуры T_1 , жидкость начнет кипеть. Сопряженный с жидкостью l_1 пар g_1 удаляется из системы. Его состав — a'_1 , т. е. пар уносит больше летучего компонента 1 и меньше нелетучего компонента 2. Остающаяся жидкость постепенно обогащается компонентом 2, из-за чего фигуративная точка сдвигается вправо. Соответственно повышается и температура кипения. Пусть через некоторое время температура достигнет значения T_2 , а состав жидкости — a_2 . Фигуративная точка переместится по линии l_1l_2 (показано стрелкой). В паре g_2 также произойдет повышение доли компонента 2, что изображается линией g_1g_2 со стрелкой.

Конденсация полученного пара дает первую жидкую фракцию (первую фракцию «конденсата»), состав которой лежит приблизительно посередине между

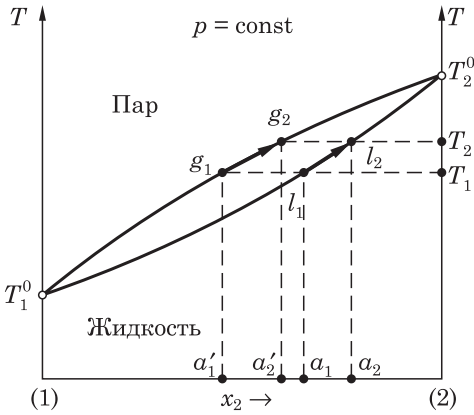


Рис. V.3. Иллюстрация к процессу разделения компонентов жидких смесей методом ректификации

составами a'_1 и a'_2 . Эту фракцию снова нагревают до точки кипения, получая новые порции пара с еще большим содержанием компонента 1. То же делают и с неиспарившейся жидкостью состава a_2 , обогащая ее далее компонентом 2.

Повторяя эти операции много раз, приходят к практически чистым жидкостям. На этих операциях основана *ректификация*, т. е. способ разделения жидкостей, состоящих из двух или большего числа компонентов. Испарение жидкости и раздельная конденсация паров выполняется в особых перегонных аппаратах — *ректификационных колоннах*.

Описанные выше процессы протекают несколько иначе, если диаграмма жидкость—пар содержит экстремальную точку А. В случае рис. V.2, б (диаграмма с минимумом) кипение жидкого раствора перемещает фигуративную точку либо к чистому компоненту 1, либо к чистому компоненту 2, смотря по тому, левее или правее состава А находилась исходная фигуративная точка. Состав же конденсированной фракции будет смещен в сторону состава А.

В случае же рис. V.2, в (диаграмма с максимумом) кипение перемещает фигуративную точку в положение А независимо от того, каков был исходный состав системы. Понятно, что состав образующегося пара будет с большим содержанием компонента 1 или 2 по сравнению с составом кипящей жидкости. Жидкость, достигнув состава А, далее кипит как чистое вещество.

Таким образом, в случае диаграмм с экстремумом один из продуктов ректификации (многократного испарения и конденсации) будет чистый компонент 1 или 2, а второй — смесь азеотропного состава.

Библиографический список

1. *Афиногенов Ю. П.* Физико-химический анализ многокомпонентных систем / Ю. П. Афиногенов, Е. Г. Гончаров, Г. В. Семенова, В. П. Зломанов. — М. : МФТИ, 2006. — 332 с.
2. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — М. : Академия, 2001. — 743 с.
3. *Браун Т.* Химия — в центре наук : в 2 ч. / Т. Браун, Г. Ю. Лемей. — М. : Мир, 1983. — Ч. 1. — 448 с.
4. *Бушманов Б. Н.* Физика твердого тела / Б. Н. Бушманов, Ю. А. Хромов. — М. : Высш. шк., 1971. — 224 с.
5. *Витинг Л. М.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие / Л. М. Витинг, Л. А. Резницкий. — М. : Изд-во МГУ, 1995. — 221 с.
6. *Вольхин В. В.* Общая химия : основной курс: учеб. пособие / В. В. Вольхин. — СПб. : Лань, 2008. — 464 с.
7. *Гончаров Е. Г.* Общая химия (избранные главы) : учеб. пособие / Е. Г. Гончаров, Ю. П. Афиногенов, А. М. Ховив. — Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2010. — 404 с.
8. *Дикерсон Р.* Основные законы химии : в 2 т. / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. — М. : Мир, 1982. — Т. 1. — 652 с. ; Т. 2. — 620 с.
9. Задачи по физической химии : учеб. пособие / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская [и др.]. — М. : Экзамен, 2003. — 320 с.
10. *Зайцев О. С.* Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества / О. С. Зайцев. — М. : Высш. шк., 1983. — 248 с.
11. *Зайцев О. С.* Химическая термодинамика к курсу общей химии / О. С. Зайцев. — М. : Изд-во МГУ, 1973 — 296 с.
12. *Зломанов В. П.* p — T — x диаграммы двухкомпонентных систем / В. П. Зломанов. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1980. — 152 с.
13. *Карапетьянц М. Х.* Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Химия, 1992. — 592 с.
14. *Карапетьянц М. Х.* Строение вещества / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Высш. шк., 1978. — 304 с.

15. *Карпетьянц М. Х.* Химическая термодинамика / М. Х. Карпетьянц. — М. : Химия, 1975. — 584 с.
16. *Кикоин А. К.* Молекулярная физика : учеб. пособие / А. К. Кикоин, И. К. Кикоин. — СПб. : Лань, 2007. — 480 с.
17. *Краснов К. С.* Молекулы и химическая связь / К. С. Краснов. — М. : Высш. шк., — 1977. — 280 с.
18. *Кэмпбел Дж.* Современная общая химия : в 3 т. / Дж. Кэмпбел. — М. : Мир, 1975. — Т. 1. — 549 с.
19. *Михайлов В. А.* Химическое равновесие : учеб. пособие / В. А. Михайлов, О. В. Сорокина, Е. В. Савинкина, М. Н. Давыдова. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 197 с.
20. Общая химия : учебник / под ред. Е. М. Соколовской, Л. С. Гузеев. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1989. — 640 с.
21. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. — М. : Физматлит, 2005. — 544 с.
22. *Степин Б. Д.* Неорганическая химия: учебник для хим. и хим.-технол. спец. вузов / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. — М. : Высш. шк., 1994. — 608 с.
23. *Тамм М. Е.* Неорганическая химия : в 3 т. / М. Е. Тамм, Ю. Д. Третьяков. — М. : Академия, 2004. — Т. 1. — 240 с.
24. Теоретические основы неорганической химии : учеб. пособие / Е. Г. Гончаров, Ю. П. Афиногенов, В. Ю. Кондрашин, А. М. Ховив. — Воронеж : Издательский дом ВГУ, 2014. — 589 с.
25. *Угай Я. А.* Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай. — М. : Высш. шк., 2007. — 527 с.
26. Физические величины: справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский [и др.] ; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
27. *Фримантл М.* Химия в действии / М. Фримантл. — М. : Мир, 1991. — 528 с.
28. *Хаускрофт К.* Современный курс общей химии : в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002. — Т. 1. — 540 с.
29. *Шрайвер Д.* Неорганическая химия : в 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс. — М. : Мир, 2004. — Т. 1. — 679 с.
30. *Эткинс П.* Кванты. Справочник концепций / П. Эткинс. — М. : Мир, 1977. — 496 с.
31. *Эткинс П.* Физическая химия. В 3-х ч. Ч. 1 : Равновесная термодинамика / П. Эткинс, Дж. Де Паула. — М. : Мир, 2007. — 494 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокатализ 335
Автопротолиз 287
– константа 287
Агрессивная среда 380
Аддитивность 179, 230
Адсорбция 338
Азеотропия 444
Аккумуляторы 378
Активированный комплекс 329
Активность термодинамическая 241, 302
Активные центры поверхности 339
Алмаз 126
Амфолит 293
Амфотерность 263
Анионы 259, 370
Анод 361, 370
– инертный 371
– растворимый 375
Атом 12, 42
– по Бору 13
– по Бору—Зоммерфельду 15
– по Резерфорду 12
– электронные состояния 23, 25, 38, 42
– энергетические уровни 14, 24, 42, 45
Атомной орбитали знаки 38
Атомной орбитали узлы 31, 38, 40
Атомные орбитали 23, 28, 42, 88
– виртуальные 88
– вырожденные 27, 44, 47, 104
– симметрия 88
Атомный номер 45
Атомный радиус 29, 34, 51
– ионный 52
– ковалентный 52
– металлический 52
– орбитальный 53
– эффективный 52
Аэрозоль 222
Ближний порядок 424
Бора магнетон 28
Борна—Габера цикл 118
Буферная емкость 295
Буферный раствор 293
Вакансия кристаллической решетки 425
Валентность 81
– атомов 81
– координационная 146
Ван-дер-Ваальса силы 129
Вант-Гоффа изобара 213
Вант-Гоффа изотерма 210
Вариантность системы 394
Величина
– дискретная 13, 18, 21, 24, 41, 44
– интенсивная 171, 233
– парциальная мольная 234, 416
– экстенсивная 171, 233
Вероятности плотность 21
Вероятность
– обнаружения электрона 22, 30
– термодинамическая 187
Вещества
– амфипротонные 293
– амфолиты 293
– газообразные 434
– составляющие системы 392
Взаимодействие
– дативное π 166
– диполь-дипольное 132
– дисперсионное 133
– донорно-акцепторное 137, 152, 154
– индукционное 133
– ион-дипольное 132
– $L \rightarrow M$ - π 165
– межионное 301
– межмолекулярное 129
– окислительно-восстановительное 343, 345
– ориентационное 132
– π 165

- Вода 138, 268
- диссоциация 268
 - ионное произведение 268, 287
 - электрохимическая устойчи-
вость 356, 368, 371, 373
- Водородная связь 136
- внутримолекулярная 140
 - межмолекулярная 137
 - сильная 137
 - симметричная 137
 - слабая 137
- Волна де Бройля 16
- Волновая функция 19
- атомная 23, 28, 42
 - нормированная 22
 - радиальная 29
 - свойства 21
 - сферическая (шаровая) 29
 - условие нормировки 22
- Волново-корпускулярный дуализм 16
- Восстановитель 345
- Восстановление 345
- Время полупревращения 320
- Вырождение
- кратность 27
 - электронного газа 128
 - энергетических уровней 27, 44,
47, 97
- Газ
- благородный 134
 - вырожденный 128
 - идеальный 434
 - реальный 130
 - уравнение состояния 130, 434
 - электронный 128
- Гальвани-потенциал 354
- Генератор электрохимический 379
- Германий 127
- Гибридизация атомных орбиталей 73
- примеры 75, 153
- Гидратация ионов 265, 298
- Гидраты 299
- Гидролиз 271
- аниона 273
 - влияние температуры 275
 - катиона 273
 - константа 273
 - соли 272
 - степень 274
 - ступенчатый 276
- Гипотеза Планка 13
- Группы элементов 50
- Давление
- осмотическое 250
 - относительное понижение 243
 - паров жидкости 242
 - парциальное 204, 435
- Дальний порядок 424
- Движение
- свободное 16
 - условно финитное 23
- Двойной электрический слой 355
- Дентатность 146
- Депассивация 381
- Десорбция 339
- Дефекты точечные в кристаллах 424
- биографические 428
 - вакансии 425
 - комбинации 426
 - концентрация 427
 - по Френкелю 425
 - чужеродные атомы 426
 - по Шоттки 425
 - химия 428
- Диаграмма
- жидкость—пар 441
 - плавкости 392
 - состав—свойство 392
 - состояния 403, 442
 - типа «сигара» 403, 442
 - фазовая 392
 - энергетическая 61, 91, 93—104,
156, 160, 164, 176, 329, 336, 339
 - энтальпийная 177
- Диамагнетизм 86, 98, 104, 152
- Дискретность уровней 18, 23, 44, 61
- Дисперсионные силы 133
- Дисперсионная среда 222
- Дисперсная фаза 222
- грубодисперсная 222
 - коллоидно-дисперсная 222
 - микрогетерогенная 222

Диссоциация

- амфотерных электролитов 263
- по Аррениусу 257
- по Брёнстеду 259
- воды 268
- кислот и оснований 259, 288
- константа 259
- показатель 261
- солей 266
- степень 258
- ступенчатая 261
- термодинамика 297
- электролитическая 255

Дифракция 17

Диффузия 238, 406

Диэлектрик 126

Длина свободного пробега 128

Длина связи 64

Дырка 127

Дэвиссона–Джермера опыт 17

Закон(ы)

- Авогадро 435
- Гесса 178
- Гиббса—Коновалова 445
- Дальтона 435
- Дебая 437
- действующих масс для равновесия 204
- действующих масс для скорости 317
- кратных отношений 423
- Кулона 16
- Курнакова 395, 407
- Лавуазье—Лапласа 180
- Ома 302
- Периодический 48
- постоянства состава Пруста 430
- разбавления Оствальда 260, 290
- распределения Максвелла—Больцмана 327
- Рауля 243, 443
- сохранения заряда 345
- Фарадея 375

Заряд

- на атоме 107
- эффективный ядерный 42

Зона

- валентная 126
- деструктурированного растворителя 300
- запрещенная 26
- проводимости 126
- сольватированного иона 300
- энергетическая 124

Изовероятностные линии электронной плотности 35, 109

Изомерия комплексных соединений 148

Импульс микрочастицы 17

Ингибитор 336

Индукция химическая 200

Инконгруэнтный процесс 411

Интермедиат 309

Ион (-ы)

- водорода 285
- водорода молекулярный 89
- гидратация 285, 299
- гидроксония 285
- комплексные 147, 153—164
- окружение 299
- поляризация 110
- поляризуемость 110
- сольватация 299
- электронное строение 153—164

Ионное произведение

- воды 268, 287
- растворителя 287

Ионные радиусы 112

Карбонилы металлов 154

Карты электронной плотности 35, 109

Катализ 335

- гетерогенный 335, 338
- гомогенный 336

Катализатор 335

- отравление 335

Катионы 259, 370

Катод 361, 370

Квадратичная интегрируемость 21

Квантование

- по Бору 14
- момента импульса 14, 27, 41
- энергии 14, 24, 44

- Квантовая механика 17
Квантовая химия 66
Квантовое число 14
 – главное 14, 25
 – магнитное 25
 – орбитальное 25
 – спиновое 41
 – спиновое магнитное 41
Кинетика химическая 309
Кислоты 259, 286
 – диссоциация 259, 288
 – сила 259, 288
Кислотность раствора 260
Клаузиуса неравенство 185
Ковалентной связи образование 60
 – донорно-акцепторное 71
 – обменное 71
Коллигативные свойства 252
Комплексные соединения 145
 – внешнеорбитальные 153
 – внешняя сфера 145
 – внутренняя сфера 145
 – внутриорбитальные 153
 – в растворе 280
 – высокоспиновые 157
 – изомерия 148
 – магнитные свойства 152, 158
 – низкоспиновые 157
 – номенклатура 147
 – окраска в растворах 160
 – хелатные 146
Компонент раствора 223, 441
Компоненты системы независимые 392
Конгруэнтное плавление 413
Конденсированная система 402
Коннода 404, 442
Константа
 – автопротолиза 287
 – гетерогенного равновесия 208
 – гидролиза 273
 – диссоциации 259
 – диссоциации термодинамическая 303
 – кислотности 288
 – образования комплекса 281
 – основности 289
 – скорости реакции 317
 – устойчивости комплекса 281
 – Фарадея 363, 376
 – химического равновесия 204, 208
Концентрация 224
 – неравновесная 210
 – равновесная 202
 – расчет 227
 – предельно возможная 224
 – способы выражения 224
Координаты
 – декартовы 23
 – сферические 23
Координационная сфера 116
Коррозионная макропара 387
Коррозионная среда 380
Коррозионно-стойкое легирование 381
Коррозия металлов 379
 – газовая 380
 – локальная 385
 – механизмы 380
 – парциальные реакции 382
 – равномерная 383
 – с водородной деполяризацией 384
 – с кислородной деполяризацией 385
 – скорость 383
 – сопряженные реакции 382
 – термодинамическая возможность 384
 – химическая 380
 – электрохимическая 381
Коэффициент
 – активности 241
 – борновского отталкивания 117
 – изотонический 256
 – стехиометрический 180, 204
Крегера символика 428
Кремний 127
Кривые охлаждения 404, 408—414
Криоскопия 247
Кристаллизация 403, 408—414
 – неравновесная 406
 – перитектическая 411

- равновесная 406
- эвтектическая 408
- Кристаллическая решетка 114, 121, 131, 424
 - узлы 424
 - энергия 117
- Кристаллическая структура 113, 121, 131
 - гексагональная 122
 - гранецентрированная 116, 122
 - объемно-центрированная 122
 - плотной упаковки модель 122
 - примитивная 116
- Кристаллогидраты 300
- Кристаллы 423
 - дефекты 425
 - идеальные 424
 - равновесно разупорядоченные 427
- Лантаноидное сжатие 53
- Лапласа оператор 20, 24
- Линеаризация 332
- Лиганды 145
 - монодентатные 146
 - полидентатные 146
 - сильного поля 157
 - слабого поля 157
- Линия
 - жидкости 442
 - ликвидуса 403
 - моновариантного равновесия 397
 - пара 442
 - солидуса 403
- Лондона силы 133
- Магнитный момент 28
- Мембрана 250
- Мембранное равновесие 251
- Мембранные свойства 354
- Метаболизм 199
- Металл 120, 126
- Метастабильность 206
- Метод
 - валентных связей 66
 - вариационный 89
 - квазихимических реакций 428
 - линейных комбинаций 87
 - молекулярных орбиталей 87, 163
 - отрезков 237
 - полуреакций 350
 - Слэтера 42
 - электронного баланса 350
- Механизм (-ы)
 - коррозии 380
 - образования связи 69—72
 - химической реакции 313, 316, 324
- Миграция ионов 370
- Множитель предэкспоненциальный 332, 334
- Модель
 - Косселя 105
 - плотной упаковки 122
 - Резерфорда 12
 - эффективных атомных радиусов 52
- Молекулы
 - активные 329
 - водорода 61, 67, 93
 - гетероядерные 99
 - гомоядерные 93
 - изоэлектронные 71, 75
 - многоатомные 102
 - «неклассические» 87
 - неполярные 83
 - полярные 83
 - реакционноспособные 328
 - электронные формулы 98
 - энергетические уровни 93, 98, 100, 104
- Молекулярность элементарной стадии 314
- Молекулярные орбитали 87
 - антисвязывающие 90
 - антисимметричные 9, 91
 - виртуальные 94
 - вырожденные 97, 104
 - многоцентровые (делокализованные) 86, 102
 - несвязывающие 102, 163
 - связывающие 90
 - симметричные 88, 90, 91
 - разрыхляющие 90

- π 89, 90
- σ 89, 90
- Момент
 - дипольный 83
 - импульса 14, 27, 41
 - магнитный 28
- Напряжение разложения 372
- Непротолит 288
- Нормировки условие 22
- Область гомогенности 430
- Окисление 345
- Окислитель 345
- Окраска комплексных соединений 160
- Олово серое 127
- Орбитали
 - атомные 28, 38
 - молекулярные (см. Молекулярные орбитали)
- Орбита первая боровская 15, 34, 37
- Осмоз 250
- Основания 259, 286
 - диссоциация 259
 - растворимые 289
 - сила 288
- Осциллятор 134
- Пара дифференциальной аэрации 387
- Парамагнетизм 86, 99, 152
- Параметр расщепления 156, 165
- Парциальные молярные величины 234, 416
- Пассиватор 381
- Пассивация металла 381
- Пассивное состояние 381
- Период элементов 49
- Периодическая система элементов 4, 432, 433
- Периодичность свойств элементов 51
- Перитектическая горизонталь 411, 414
- Перитектическая температура 411
- Перитектическое превращение 411
- Перпетуум мобиле 172
- Плотные упаковки 122, 131
- Подвижность 129
 - дырок 129
 - электронов 129
- Показатель
 - Борна 117
 - водородный (pH) 260
 - гидроксидный (pOH) 260
 - диссоциации (pKD) 261
 - кислотности (pKa) 294
 - основности (pKb) 294
- Полиморфизм 122, 400, 424
- Полупроводник 127
- Полуреакции 351
 - восстановительные 351, 361
 - коррозионного процесса 378, 382
 - окислительные 351, 361
 - при электролизе 370—375
 - равновесные потенциалообразующие 361
 - термодинамическая возможность 359
 - электродные 361
- Полуэлемент 360
- Поляризация
 - ионов 110
 - электрода 372
- Порядок реакции 315
- Постулат (-ы)
 - Бора 14
 - Планка 188
 - основной химической кинетики 317
- Постоянная
 - Авогадро 363
 - Больцмана 128, 187, 427
 - газовая 434
 - криоскопическая 248
 - Планка 13
 - Планка приведенная 14
 - Фарадея 363, 376
 - эбулиоскопическая 47
 - экранирования 42
 - электрическая 16
- Потенциал
 - гальвани 354
 - ионизации 54
 - межфазная разность 354
 - стандартный электродный 365
 - химический 236, 416
 - электродный 359

- Потенциала скачок 354
- Правило (-а)
- аддитивности 179, 230
 - Вант-Гоффа 326
 - Гиббса—Розебома 405
 - Дюлонга и Пти 437
 - Ключковского 46
 - рычага 404, 442
 - фаз Гиббса 396
 - Хунда 47, 124
- Приближение МО ЛКАО 87, 163
- Принцип
- Бергло—Томсена 192
 - вариационный 89
 - Ле Шателье 216
 - максимального перекрывания 69
 - минимальной энергии 45
 - неопределенностей Гейзенберга 18
 - непрерывности Курнакова 395, 407
 - Паули 43, 45, 48, 124
 - соответствия Курнакова 395
 - сохранения числа узлов в кристалле 428
- Проблема многих тел 42
- «Проваль» электронные 46
- Проводимость
- ионная 302, 362
 - металлическая 127
 - электронная 127, 362
 - электронно-дырочная 127
- Проводник
- второго рода 362
 - первого рода 362
- Продукты реакции 309
- Произведение растворимости 278
- термодинамическое 303
- Промотирование электронов 73
- Промотор 335
- Протолиз 86
- константа кислотности 288
 - константа основности 289
 - степень 290
- Протолит 286
- Протон 285
- Процесс
- изобарный 175
 - изохорный 175
 - инконгруэнтный 411
 - конгруэнтный 413
 - необратимый 182, 185
 - обратимый 181, 185
 - равновесный 181
 - самопроизвольный 181
 - стадии 313, 315, 324
 - экзотермический 174
 - эндотермический 174
- Работа 173
- максимальная 183, 198
 - механическая 173, 198
 - полезная 173, 198
- Равновесие
- автопротолитическое 287, 293
 - влияние температуры 213
 - динамическое 202
 - гетерогенное 208, 392
 - гомогенное 205
 - жидкость—пар 441
 - кислотно-основное 286
 - константа 204, 208
 - ложное 206
 - мембранное 251, 354
 - на границе металл–раствор 354
 - метастабильное 206, 400
 - моновариантное 397, 405, 411, 413
 - неустойчивое 206
 - нонвариантное 399, 404, 411, 413
 - подвижное 354
 - протолитическое 286
 - термодинамическое 193, 202
 - фазовое 193, 395
 - химическое 204, 211
 - электродное 354
- Разупорядочение кристалла
- антиструктурное 429
 - по Шоттки 429
 - по Френкелю 429
- Расплав двояконасыщенный 409
- Растворимость вещества 224
- Растворитель 223

- амфипротонный 293
- амфолит 293
- апротонный 287
- деструктурированный 300
- дифференцирующий 92
- ионное произведение 287
- нивелирующий 292
- протогенный 293
- протонный 287
- протофильный 291
- Растворы 222, 255
 - азеотропные 444
 - буферные 293
 - идеальные 239
 - изотонические (изопиестические) 252
 - истинные 222
 - кислотность 260
 - коллоидные 222
 - компоненты 223
 - концентрация 224
 - насыщенные 224
 - нейтральные 269
 - ненасыщенные 224
 - неэлектролитов 222
 - комплексобразование 280
 - пересыщенные 224
 - предельно разбавленные 245
 - реальные 240
 - твердые 240, 403—414
 - термодинамика образования 230
 - физическая теория 223
 - химическая теория 223
 - электролитов 255
- Расщепление в кристаллическом поле 156
- Реагенты 309
- Реакции
 - автокаталитические 335
 - гидролиза солей 271
 - диспропорционирования 349
 - изобара 213
 - изотерма 210
 - ионного обмена 282
 - многостадийные (сложные) 313
 - молекулярность 314
 - нейтрализации 269
 - обратимые 315
 - окислительно-восстановительные 345
 - параллельные 316
 - парциальные 382
 - перитектические 411, 413
 - порядок 315, 323
 - последовательные 316, 324
 - одностадийные (простые) 313
 - протолитические 286
 - протонотранспортные 293
 - самопроизвольные 181, 198, 210
 - сопряженные 200, 382
 - стадии 314, 316, 324
 - термодинамическая возможность 211
 - цепные 316
 - экзотермические 174
 - эндотермические 174
- Резонанс электронных структур 68
- Ректификация 446
- Розебома классификация 405
- Ряд
 - напряжений металлов 367
 - спектрохимический 157, 163, 165
- Свойства
 - интенсивные 171
 - коллигативные 252
 - экстенсивные 171
- Связь химическая 60
 - банановая 86
 - водородная 136
 - дативная 72
 - делокализованная 87, 104
 - длина 64
 - донорно-акцепторная 71, 137
 - ионная 106
 - ионно-ковалентная 108
 - ковалентная 62
 - ковалентно-ионная 108
 - координационная 146
 - кратная 70
 - кратность 94
 - локализованная 66
 - металлическая 120

- многоцентровая 105, 120
- направленная 72
- насыщаемая 81
- ненаправленная 110, 120
- ненасыщаемая 110, 120
- неполярная 83
- обменный механизм образования 71
- π 70
- поляризация 83
- полярная 83
- разрыв 65
- с «дефицитом» электронов 120
- σ 70
- энергия 65
- Сера 400
- Симбатная зависимость 238
- Симметрия молекулярных орбиталей 89, 90, 97
- Сингулярный максимум 413
- Система
 - гетерогенная 208, 392
 - гомогенная 205
 - дисперсная 222
 - жидкость—пар 242, 441
 - знаков термодинамическая 175
 - знаков термохимическая 175
 - компоненты 223, 392, 441
 - конденсированная 402
 - Периодическая 49
 - составляющие вещества 392
 - термодинамическая 170
- Скорость гомогенной реакции 309
 - влияние температуры 326
 - истинная 310
 - средняя 310
- Смесь
 - азеотропная 444
 - кристаллов 406—414
 - кристаллов эвтектическая 409
 - нераздельно кипящая 444
- Совместимость по симметрии 88
- Соединения химические
 - комплексные 145
 - переменного состава 430
- Соли
 - гидролиз 271
 - диссоциация 266
 - электролиз растворов 374
- Сольватация ионов 299
- Сольватная оболочка 300
- Сольваты 299
- Сопряженные пары частиц 286, 343
- Сопряженные реакции 200, 382
- Состояние
 - в квантовой механике 19
 - возбужденное 14, 26
 - диаграмма 392
 - метастабильное 206
 - основное (нормальное) 14, 25
 - переходное 330
 - стандартное 178, 191, 200, 239
 - стационарное 20
 - химического равновесия 202, 204, 209, 211
- Спектр
 - излучения (эмиссионный) 15
 - энергетический 15, 24
- Спин микрочастицы 40
- Сродство
 - к протону 91
 - к электрону 56, 107
 - к электрону второго порядка 108
 - химическое 209
- Стадия
 - лимитирующая 316, 324, 330
 - элементарная 310
- Стандартные условия 21, 178, 180, 191, 200, 239, 365
- Степень
 - гидролиза 274
 - диссоциации 258
 - ионности связи 111
 - протолиза 290
 - окисления 82, 344
 - свободы макросистемы 394
- Структура
 - внедрения 122, 426
 - вычитания 426
 - гексагональная плотная 122, 131

- гранецентрированная кубическая 122, 131
- замещения 426
- ионных кристаллов 113
- льда 139
- металлов 122
- объемно-центрированная кубическая 116, 122
- примитивная 116
- Сублимация вещества 399
- Твердые растворы 403, 426
 - внедрения 122, 426
 - вычитания 426
 - замещения 426
 - неограниченной растворимости 403
 - ограниченной растворимости 408—411
 - твердость 407
 - электропроводность 407
- Температура
 - кипения 246, 442
 - кристаллизации 247
 - критическая 400
 - перитектическая 411, 413
- Теория
 - Аррениуса 257, 331
 - Бора 14
 - Бора—Зоммерфельда 15
 - Брэнстеда 259, 266
 - Брэнстеда—Лоури 286
 - валентных связей 152
 - Вернера 145
 - Гайтлера—Лондона 66
 - Гейзенберга и Шредингера 18
 - Гиллеспи 78
 - Друде—Лоренца 128
 - зонная 123
 - Косселя 106
 - кристаллического поля 155
 - растворов Менделеева 223
 - растворов физическая 223
 - Полинга 152
 - поля лигандов 163
 - протолитическая (протонная) 284
 - сильных электролитов 301
- Тепловой эффект реакции 178
- Теплоемкость 436
 - зависимость от температуры 437
- Теплота 173
 - образования вещества 180
 - плавления вещества 184
 - приведенная 185
 - стандартная 180 178
- Термодинамика 169
 - второе начало 183
 - общая 169
 - первое начало 172
 - статистическая 169
 - техническая 170
 - третье начало 188
 - химическая 170
- Термодинамическая система знаков 175
- Термохимическая система знаков 175
- Термохимия 178
- Ток коррозии 382
- Точка
 - критическая 400
 - перитектическая 411, 413
 - сингулярная 413
 - тройная 399, 400
 - узловая 31
 - фигуративная 397, 442
 - эвтектическая 408
 - экстремальная 444
- Трансактивность 149
- Трансвлияние 149
 - ряд лигандов 149
- Упорядоченность системы 188, 193
- Уравнение (-я)
 - Аррениуса 331
 - Ван-дер-Ваальса 130
 - Вант-Гоффа 210, 213, 251
 - Гиббса—Дюгема 237
 - квазихимическое 428
 - кинетическое 319–323
 - Кирхгофа 438
 - Клаузиуса—Клапейрона 398
 - Менделеева—Клапейрона 171, 434
 - Нернста 365

- состояния системы 171
- термохимические 178
- Шрёдингера 19, 24
- электрохимической термодинамики основное 363
- Фаза (-ы) 392
 - внедрения 122, 426
 - двусторонние 430
 - область гомогенности 430
 - односторонние 431
 - сопряженные 404
- Фазовое превращение 398, 436
- Фазовые диаграммы 392
 - двухкомпонентных систем 402
 - однокомпонентных систем 396
- Фактор
 - стерический 333, 337
 - энтальпийный 193
 - энтропийный 193, 340
- Физико-химический анализ 391
- Флуктуации энергии 425
- Формула
 - Больцмана 427
 - де Бройля 16
 - Лондона 134
 - Малликена 111
 - Планка 13
- Фотон 14
- Функция
 - волновая (см. Волновая функция)
 - радиальная 29
 - радиального распределения 37
 - состояния системы 171
 - термодинамическая 171
 - узел 31, 34
- Химическая индукция 200
- Химические источники тока 377
- Химический потенциал 236, 416
- Цвета дополнительные 161
- Цепь электрохимическая 361
- Частота
 - излучения 13
 - циклическая 14
- Число
 - квантовое 14, 25, 27, 41
 - компонентов системы 393
 - координационное 114, 146
 - окислительное 344
 - степеней свободы системы 394
- Щелочь 289
 - сила 289
- Эбулиоскопия 246
- Эвтектическая кристаллизация 408
- Эвтектическая прямая 409
- Эвтектический сплав 409
- Эквивалент
 - химический 227
 - электрохимический 376
- Эквивалентное число 227
- Электрод
 - водородный 357
 - кислородный 365
 - равновесный 354
 - сравнения 357
- Электродвижущая сила 359
- Электродный потенциал 359
 - знаки 359
 - равновесный 359
 - смещение от равновесного значения 372
- Электролиз 370
 - примеры 371—375
- Электролизер 370
- Электролит 255
 - амфотерный 263
 - сила 258
- Электронная корреляция 133
- Электронная оболочка 42
- Электронное облако 29
 - контурные карты 35, 109
 - форма 30
 - «фотографии» 35
- Электронное сродство 56, 107, 108
- Электронные конфигурации 45, 50, 98
- Электронные пары 69, 104
 - делокализованные 104
 - локализованные 67
 - неподеленные 69
 - разрыхляющие 90, 93
 - связывающие 90, 93
- Электронный «провал» 46

- Электронный слой 42
- Электронный уровень 14, 24, 43
 - вырожденный 27, 44
- Электроны
 - делокализованные 104
 - дифракция 17
 - обобществленные 61, 69
 - спаренные 43
- Электроотрицательность 57, 111
- Электрорафинирование 375
- Элемент
 - гальванический 377
 - Даниэля—Якоби 377
 - Лекланше 377
 - локальный 385
 - микрогальванический 385
 - топливный 379
- Элементарный акт взаимодействия 310
- Элементы химические 48
 - актиноиды 50
 - лантаноиды 49
 - переходные 49
- Эмульсия 222
- Энергия
 - активации 326, 330
 - внутренняя 173
 - Гельмгольца 196
 - Гиббса 193, 197, 298, 363, 415
 - гидратации 298
 - дискретность 13, 25, 44
 - излучения атома 13
 - ионизации атома 54, 107
 - кристаллической решетки 117
 - межмолекулярного взаимодействия 130
 - расщепления 156
 - связи 65
 - сольватации 301
 - сродства к электрону 56, 107
- Энтальпия 175
 - зависимость от температуры 438
 - испарения вещества 135
 - образования вещества 180
 - реакции 178
 - смешения веществ 231
- Энтропия 184
 - расчет изменения 190
 - вещества стандартная 191
 - статистическая интерпретация 187
- Эффект
 - Дебая 133
 - Джоуля—Томсона 130
 - индукционный 133
 - инертной s -электронной пары 80
 - криоскопический 247
 - сопряжения 85
 - эбулиоскопический 246
 - экранирования 42
- Эффективный ядерный заряд 42
- Яды каталитические 335
- Ячейка
 - квантовая 43
 - электролитическая 370

*Евгений Григорьевич ГОНЧАРОВ,
Владимир Юрьевич КОНДРАШИН,
Александр Михайлович ХОВИВ,
Юрий Петрович АФИНОГЕНОВ*

**КРАТКИЙ КУРС ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**
Учебное пособие

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*
Выпускающие *Н. А. Крылова, О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 27.03.17.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 37,70. Тираж 100 экз.

Заказ № 162-17.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета в ПАО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.