

# ОСНОВЫ С О Б Щ Е Й Н Б Х И М И И О Щ И В Е М И Ы Й И

И. А. Пресс

ХИМИЗДАТ

**И. А. Пресс**

---

# **ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Допущено  
Научно-методическим советом по химии  
Министерства образования и науки  
Российской Федерации  
в качестве учебного пособия  
для студентов высших учебных  
заведений, обучающихся  
по техническим направлениям  
и специальностям



Санкт-Петербург  
ХИМИЗДАТ  
2006

УДК 546 (075.8)  
П 734

Федеральная целевая программа  
"Культура России"  
(подпрограмма "Поддержка  
полиграфии и книгоиздания России")

Рецензенты:

1. Хлебников А. Ф., д-р хим. наук, проф. СПбГУ
2. Гутенёв М. С., д-р хим. наук, проф. СПбГТУ

Пресс И. А.

П 734 Основы общей химии: Учебное пособие. – СПб.:  
ХИМИЗДАТ, 2006. – 352 с.: ил.  
ISBN 5-93808-116-5

Написано на базе телевизионного курса лекций по химии, прочитанных автором по телевидению в течение 12 лет.

Изложены теоретические основы современной химии. Первый раздел "Строение вещества" охватывает такие темы, как "Строение атома", "Периодическая система Д. И. Менделеева", "Химическая связь и строение молекул". Во втором разделе "Превращение вещества" обсуждаются закономерности протекания химических реакций (темы "Химическая термодинамика", "Химическая кинетика", "Химическое равновесие", "Растворы", "Окислительно-восстановительные реакции", "Электрохимия").

Предназначено студентам высших учебных заведений, изучающим дисциплины химического цикла.

Может оказать реальную помощь в процессе самостоятельного изучения химии, в том числе при подготовке к экзамену. Приведены краткие материалы для повторения, контрольные вопросы, тестовые задания. Учтена возможность недостаточной предвузовской подготовки читателей по химии.

Содержание учебного пособия отвечает требованиям государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования по направлению подготовки дипломированного специалиста 650 000 – "Техника и технологии" и отнесенным к нему специальностям и направлению подготовки бакалавра 550 000 – "Технические науки".

П  $\frac{1703000000-025}{050(01)-06}$  Без объявл.

ISBN 5-93808-116-5

© Пресс И. А., 2006

© ХИМИЗДАТ, 2006

Предисловие	8
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
<b>СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА</b>	
Введение	12
<i>Глава 1. СТРОЕНИЕ АТОМА</i>	13
1.1. Атом и материя	13
1.2. Экспериментальные доказательства сложного строения атома	14
1.3. Субатомные частицы	16
1.4. Модели атома	18
1.5. Атом и квантовая механика	23
1.6. Квантовые числа	29
1.7. Квантовые ячейки	33
1.8. Электронные формулы атомов	35
1.9. Ядро атома	38
1.9.1. Введение	38
1.9.2. Характеристики атомного ядра	38
1.9.3. Изотопы	39
1.9.4. Дефект массы	41
1.9.5. Ядерные силы	42
1.9.6. Модели ядра	43
1.9.7. Ядерные превращения	44
<i>Глава 2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА</i>	52
2.1. Введение	52
2.2. Экспериментальная база периодического закона	52
	3

2.3. Систематизация элементов до Д. И. Менделеева	53
2.4. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева	57
2.5. Периодический закон и современная теория строения атома	61
2.6. Свойства элементов	66
2.6.1. Металлические свойства	68
2.6.2. Неметаллические свойства	71
2.6.3. Электроотрицательность	74
2.6.4. Атомные радиусы	75
2.7. Формы и свойства соединений элементов	76
<b>Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ</b>	<b>83</b>
3.1. Введение	83
3.2. Причины образования химической связи	83
3.3. Механизм образования химической связи	85
3.4. Ковалентная связь	85
3.5. Донорно-акцепторная связь	89
3.6. Водородная связь	93
3.7. Металлическая связь	96
3.8. Химическая связь и квантовая механика	97
3.8.1. Метод валентных связей (метод ВС)	98
3.8.2. Метод молекулярных орбиталей (метод МО)	108
3.8.3. Зонная теория	114
<b>ЧАСТЬ ВТОРАЯ</b>	
<b>ПРЕВРАЩЕНИЕ ВЕЩЕСТВА</b>	
Введение	118
<b>Глава 4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА</b>	<b>122</b>
4.1. Предмет химической термодинамики	122
4.2. Общие понятия	122
4.3. Энтальпия	124
4.4. Энтропия	131
4.5. Свободная энергия Гиббса	134

<b>Глава 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА</b>	<b>137</b>
5.1. Предмет химической кинетики	137
5.2. Скорость химической реакции	137
5.3. Теории активных столкновений и переходного состояния реакции	139
5.4. Способы инициирования химических реакций	142
5.5. Гомогенные и гетерогенные химические реакции	145
5.6. Факторы, влияющие на величину скорости реакции	146
5.6.1. Природа реагирующих веществ	146
5.6.2. Температура	147
5.6.3. Концентрации реагирующих веществ	148
5.6.4. Катализ	150
<b>Глава 6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ</b>	<b>154</b>
6.1. Понятие химического равновесия	154
6.2. Динамический характер химического равновесия	154
6.3. Константа химического равновесия	156
6.4. Смещение химического равновесия	159
6.4.1. Температура	160
6.4.2. Давление	161
6.4.3. Концентрации	162
<b>Глава 7. РАСТВОРЫ</b>	<b>164</b>
7.1. Общая характеристика растворов	164
7.2. Раствор как дисперсная система	164
7.3. Вода как растворитель	166
7.4. Физико-химическая природа растворов	168
7.5. Термодинамика процесса растворения	172
7.6. Растворимость	174
7.7. Способы выражения содержания растворенного вещества в растворе	178
7.8. Коллигативные свойства растворов	181
7.8.1. Давление насыщенного пара	182
7.8.2. Температуры кипения и замерзания	184
7.8.3. Осмотическое давление	186

<b>Глава 8. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b>	<b>190</b>
8.1. Электролиты и неэлектролиты	190
8.2. Изотонический коэффициент	191
8.3. Механизм электролитической диссоциации	192
8.4. Сильные и слабые электролиты	195
8.5. Ионные равновесия в растворах электролитов	198
8.5.1. Кислотно-основные индикаторы	198
8.5.2. Диссоциация воды	199
8.5.3. Влияние одноименных ионов	203
8.5.4. Равновесие в растворах труднорастворимых электролитов	204
8.6. Обменные взаимодействия в растворах электролитов	205
8.7. Гидролиз	207
<b>Глава 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ</b>	<b>210</b>
9.1. Основные понятия и терминология	210
9.2. Степень окисления	211
9.3. Прогнозирование окислительных и восстановительных свойств	212
9.4. Электронные уравнения	216
9.5. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	216
9.6. Классификация окислительно-восстановительных реакций	221
<b>Глава 10. ЭЛЕКТРОХИМИЯ</b>	<b>224</b>
10.1. Предмет электрохимии	224
10.2. Электродные потенциалы	224
10.3. Химические источники тока	228
10.4. Примеры практического применения химических источников тока	234
10.5. Электролиз	238
10.6. Практическое применение электролиза	241
10.7. Коррозия металлов	246
10.8. Методы защиты металлов от коррозии	250
<b>Библиографический список</b>	<b>256</b>

<b>БИОГРАФИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК</b>	257
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ</b>	293
Перечень базовых умений по курсу химии	293
Типовые экзаменационные тестовые задания по курсу химии	296
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ (главы 1–10)</b>	298
Вопросы для самопроверки	325
Тестовые задания	331
Ответы на тестовые задания	339
<i>Приложения</i>	340
<i>Предметный указатель</i>	346



“Еще один учебник химии”, – подумаете Вы, взяв в руки эту книгу, и будете совершенно правы: учебников химии издается в настоящее время предостаточно. Проблема лишь в том, чтобы выбрать “свой”, адресованный лично Вам. Кому же предназначен этот? Кому следует предпочесть это издание многочисленным образцам высокой полиграфии, ласкающим взгляд глянцевыми обложками и красочными иллюстрациями?

**Особенностей настоящего издания несколько:**

- ☐ *наличие дополнительных материалов для тех читателей, чей начальный уровень подготовки по химии недостаточно высок для успешного освоения вузовского курса,*
- ☐ *большое количество материалов для самостоятельного изучения химии и подготовки к экзамену,*
- ☐ *высокая степень наглядности изложения учебного материала (учебник написан на базе телевизионного курса химии),*
- ☐ *исторический ракурс рассмотрения основ химической науки.*

Теперь подробнее.

Первое. Статус вузовского учебника предполагает наличие у читателя серьезного базиса школьных знаний. А что же делать тем, у кого остались далеко не самые радужные воспоминания о школьном курсе химии, или тем, у кого перерыв в учебе был весьма значительным, а потому школьные знания по данному предмету приобрели весьма фрагментарный характер? Если вы относитесь к этой категории учащихся, понимание ваших проблем автором данного учебника вам гарантировано: ряд вопросов изложен в нем “с нулевого цикла”, многие базовые понятия и термины расшифрованы и пояснены.

Следует добавить, что настоящее издание предусматривает высокую степень самостоятельности в процессе изучения предмета, и для автономной работы созданы все необходимые условия. Читатель, занимающийся самостоятельной проработкой учебного материала, имеет возможность проверить эффективность своей работы, воспользовавшись вопросами для самоконтроля и тестовыми заданиями, содержание которых соответствует экзаменационным требованиям, предъявляемым к студентам, обучающимся по техническим направлениям и специальностям.

Еще одно немаловажное обстоятельство. Методика подачи учебной информации в этом учебнике нацелена на эмоциональность ее восприятия. (Учиться должно быть интересно!) Учебник написан автором и ведущим телевизионного курса химии, выходявшего в эфир по Ленинградскому телевидению в 1976–1988 гг. Высокая степень наглядности подачи учебного материала с экрана телевизора, свойственная телевизионным лекциям, в немалой степени сохранена и здесь: вы найдете в учебнике большое количество примеров и смысловых иллюстраций, предложений проделать химический опыт (как виртуальный, так и реальный), убедиться в справедливости теоретических рассуждений экспериментальным путем, посмотреть вокруг себя и убедиться в том, что с обсуждаемым явлением вы имеете дело в повседневной жизни. Такой стиль изложения способствуют активному восприятию учебной информации, что является необходимым условием эффективности ее усвоения.

Наконец, автор уделяет значительное внимание историческим аспектам химической науки, показывает процесс смены теорий и представлений в его динамике, персонифицирует законы, правила, понятия (ведь за каждым из них стоит конкретное имя, личность, судьба!). В книге приведен биографический справочник, в котором сообщаются краткие сведения о биографиях ученых, трудами которых человечество с давних пор стремится разгадать загадки мироздания и посмотреть на многообразие окружающего мира с большей степенью осмысленности.

Казалось бы, зачем обращаться к прошлому? Ведь все самое передовое совершается в науке сегодня, а открытия, сделанные в прежние времена, устарели, как реторта алхимика. И потом, мак-

симально краткое, академически сухое и бесстрастное изложение материала – вот что нужно студенту, чтобы "быстренько" подготовиться к экзамену.

Автор с этими утверждениями категорически не согласен. "Научные открытия, даже самые потрясающие, самые революционные, никогда не возникают на пустом месте... Изучение прошлого не только не отрицает научного новаторства, но, напротив, позволяет по-настоящему его оценить."\* Что же касается подготовки к экзамену, то в учебнике имеются краткие материалы для повторения, которые содержат основные положения тем в сжатой, концентрированной форме.

Автор с благодарностью и вниманием отнесется ко всем замечаниям и рекомендациям, высказанным как коллегами, так и теми, кому этот учебник предназначен – студентами.

---

\* Азимов А. Зачем нужна история науки? // Химия и жизнь. 1976. № 10. С. 49.

ЧАСТЬ  
ПЕРВАЯ

# СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

---

*Глава 1*

СТРОЕНИЕ АТОМА

**13**

*Глава 2*

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

**52**

*Глава 3*

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

**83**

Химия – наука о строении, свойствах и превращении вещества. Качество жизни современного человека в значительной степени обеспечивается достижениями этой науки. Более того, все процессы жизнедеятельности живых существ являются химическими реакциями. Если бы не происходило химических превращений, Земля превратилась бы в безжизненную планету.

Знание принципиальных основ химической науки позволяет человеку грамотно эксплуатировать сложнейшую технику и оборудование, рационально использовать материальные и энергетические ресурсы, осознанно решать вопросы охраны окружающей среды, обеспечения безопасности жизнедеятельности людей. Формирование естественнонаучной картины окружающего мира невозможно без понимания основ этой науки.

Химия является компонентом системы естественных наук, созданных человечеством для описания и осмысления окружающего мира. Все компоненты этой системы тесно связаны друг с другом. Развитие естественных наук приводит к их все большему взаимопроникновению и взаимообогащению, возникновению тенденции к формированию единой системы знаний. Химия активно взаимодействует с такими естественными науками, как физика (через химическую физику, ядерную химию и физическую химию), биология (через биохимию), геология (через геохимию), медицина (через биохимию и фармакологию).

## СТРОЕНИЕ АТОМА

### 1.1. АТОМ И МАТЕРИЯ

Представлениям об атоме как некотором "первокирпичике" материи более двух тысяч лет. Каждый школьник сегодня знает, что слово это возникло от древнегреческого "ατομος", что означает "неделимый". Менее известен тот факт, что среди мыслителей Древней Греции не было единства по вопросу о природе вещества: является ли она корпускулярной или непрерывной. Обе противоположные точки зрения находили своих последователей.

Согласно первой из философских концепций материальный мир представляет собой совокупность атомов и той пустоты, в которой эти атомы перемещаются. Представители этой философской школы (Демокрит, Эпикур) рассматривали атомы как мельчайшие неделимые частицы (корпускулы), вечные и неизменные, пребывающие в постоянном движении и различающиеся формой и величиной. Термин атом подразумевал абсолютно неделимую и неизменяемую частицу, представляющую собой предел делимости материи.

Сторонники другого направления (Аристотель и его последователи) придерживались прямо противоположной точки зрения. Они считали, что вещество можно делить бесконечно. Вещество считалось непрерывным континуумом.

В наше время представление об атомном строении вещества является общепринятым. Однако существуют области науки, которые базируются на представлениях о непрерывной природе некоторых форм материи (в частности, это относится к электромагнитному и гравитационному полям).

Две формы существования материи – вещество и поле – во многих экспериментах проявляют себя весьма независимо. Тем не менее их единство и взаимная дополняемость очевидны и могут расцениваться как общая иллюстрация единства окружающего нас мира. Нет сомнений, что в будущем, с развитием техники эксперимента понятие "атом" существенно дополнится и расширится. Не исключено, что и сами представления об атоме

существенным образом изменятся. Однако на данном этапе развития науки нет оснований ожидать революционных изменений в этой области, поскольку атомная теория опирается на прочный фундамент экспериментальных данных.

## 1.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СЛОЖНОГО СТРОЕНИЯ АТОМА

Около 2300 лет атом считался самой малой простейшей частицей, из множества которых построены все материальные тела. Согласно таким представлениям, атом не может иметь внутренней структуры, являясь конечной неделимой частицей вещества, пределом делимости материи.

Этот период продолжался с IV в. до н.э., когда древнегреческий философ Демокрит (460–370 г. до н.э.) ввел это понятие, и до конца XIX в., когда результаты исследований в области физики стали противоречить представлениям о неделимости атома.

Какие же *экспериментальные факты* свидетельствуют в пользу сложного строения атома?

Конец XIX в. ознаменовался рядом открытий в области физики, показавших, что атом имеет сложную структуру и состоит из частиц меньших размеров – субатомных частиц. Первое из них основывалось на изучении лучей, испускаемых отрицательно заряженным электродом – катодом и потому получивших название катодных. Существование *катодных лучей* было продемонстрировано Уильямом Круксом и Эугеном Гольдштейном в 1870-е гг. Знакомый нам сегодня пример подобного явления – свечение неоновых трубок, используемых в световой рекламе. Это же явление лежит в основе работы кинескопа телевизора.

В 1895 г. Конрад Вильгельм Рентген открыл X-лучи, названные впоследствии *рентгеновскими лучами* (правда, американцы, англичане и французы сохранили первоначальное название, данное Рентгеном, – “X-rays” – X-лучи).

Проводя опыты с катодными лучами, 8 ноября 1895 г. Рентген обнаружил слабое свечение экрана, несмотря на то, что вся аппаратура была плотно закрыта черной бумагой. Он объяснил этот факт проникновением через бумагу излучения, изучил и описал его свойства. С помощью X-лучей Рентген сфотографировал скелет кисти своей руки и кусочки металла, помещенные в деревянный ящик. Рентген установил такие свойства X-лучей, как высокая проникающая способность, ионизирующее воздействие. Однако природа рентгеновских лучей, представляющих собой электромагнитные колебания с малыми длинами волн, стала понятна существенно позже.

В следующем году Антуан Анри Беккерель показал, что соль урана самопроизвольно испускает невидимое глазу излучение, подобное рентгеновским лучам. Беккерель изучил свойства этого излучения и пытался раскрыть его природу. Однако ему это не удалось: ученый ошибочно счел обнаруженное им излучение одной из форм фосфоресценции.

"Лучи Беккереля" впоследствии были подробно изучены Пьером и Марией Кюри. Самопроизвольное испускание излучения каким-либо элементом было названо ими *радиоактивностью* (1898 г.).

Мария Склодовская-Кюри установила, что кроме урана радиоактивностью обладает также торий и его соединения. Далее она предположила, что в природных рудах, в которых уран обычно соседствует с торием, должен содержаться еще один, пока неизвестный элемент с более высокой активностью. Используя химические методы разделения, М. Кюри выделила из урановой руды два новых радиоактивных элемента: полоний и радий. Радиоактивность радия оказалась приблизительно в миллион раз выше, чем радиоактивность урана. Следует отметить, что содержание радия в руде было весьма низким: из одной тонны руды удалось выделить всего лишь 0,1 г радия.

Работа М. Склодовской-Кюри без преувеличения может быть названа научным подвигом. Источником финансирования исследований был семейный бюджет. В результате жесткой экономии были приобретены нескольких сот килограммов урановой руды, стоимость которой была крайне высока. Каторжная работа по переработке огромного количества руды проводилась в оборудованном под лабораторию заброшенном сарае (бывшем морге) с асфальтовым полом и протекающей во время дождей стеклянной крышей. В большой стеклянной ванне растворялось около двадцати килограммов руды. Мария сама перетаскивала мешки с рудой, бутылки с растворами, несколько часов подряд перемешивала кипящий раствор в чугунном сосуде... Руда обрабатывалась горячей концентрированной соляной кислотой, а затем сероводородом для осаждения труднорастворимых сульфидов. Условия работы были совершенно невыносимыми: каждый входящий в лабораторию задерживал дыхание, чтобы не задохнуться парами кислот. Из-за плохой вентиляции окна держали открытыми, зимой температура воздуха в сарае не превышала шести градусов тепла. Вместе с тем по оценке самой Марии "... в этом дрянном сарае протекали лучшие и счастливейшие годы нашей жизни, всецело посвященные работе". Нередко тут же готовилась нехитрая еда, "чтобы не прерывать ход особо важной операции".



Следует добавить, что о смертельном воздействии радиоактивности на человека никто и не догадывался... Радиоактивная пыль буквально витала в воздухе, исследователи брали образцы радиоактивных веществ руками, не подозревая о необходимости радиационной защиты. Когда через 55 лет после смерти Пьера Кюри листок из его блокнота поднесли к счетчику радиоактивности, прибор зашкалило.

В 1899 г. сотрудником Кюри Андре Дебьерном был открыт еще один радиоактивный элемент – актиний.

М. Склодовская-Кюри предположила, что причиной радиоактивности является распад атомов. Ею были обнаружены два типа излучения, названные  $\alpha$ (альфа)- и  $\beta$ (бета)-излучением. В 1900 г. Пьер Кюри открыл излучение третьего типа, получившее название  $\gamma$ (гамма)-излучения.

В последующие несколько лет исследования радиоактивности продолжили Эрнест Резерфорд и Фредерик Содди, установившие природу  $\alpha$ -лучей, представляющих собой поток двузарядных ионов гелия.

Открытие радиоактивности, безусловно, относится к числу наиболее выдающихся открытий современной науки. Оно послужило значительной вехой в формировании представлений в области структуры и свойств материи.

### 1.3. СУБАТОМНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Первой из обнаруженных субатомных частиц был *электрон*. О существовании самой маленькой частицы с отрицательным зарядом – об "атомном электричестве" – упоминалось еще в середине XVIII в. В одном из своих трактатов Бенджамин Франклин утверждал, что "электрическая материя состоит из чрезвычайно тонких частиц". Примерно в то же время Михаил Васильевич Ломоносов сделал подобное замечание, размышляя о природе теплоты.

Формально термин "электрон" был введен в 1891 г. Джорджем Джонстоном Стоуни для обозначения некоторого элементарного отрицательного электрического заряда. Однако конкретизация и уточнение содержания этого понятия стали возможными лишь после фундаментальных работ по исследованию природы катодных лучей Джозефа Джона Томсона, которого вполне заслуженно и считают первооткрывателем электрона. Таким образом, электрон получил свое название еще до того, как был открыт.

Томсону удалось измерить соотношение между массой и зарядом электрона. В 1909 г. Роберт Эндрюс Малликен, проводя

свои знаменитые эксперименты с капельками масла, определил заряд  $e$  электрона. В сочетании с найденным Томсоном отношением  $e/m$  это позволяло вычислить массу  $m$  электрона. Принятые в настоящее время значения этих величин составляют:

$$e = -1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$m_e = 9,10960 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

Второй по очередности открытия субатомных частиц был **протон**. В 1886 г. Гольдштейн наблюдал положительно заряженные лучи, испускаемые перфорированным катодом. Он назвал их каналовыми лучами. В 1914 г., в процессе создания своей модели атома, о которой мы поговорим несколько позже, Эрнест Резерфорд предсказал существование протона и показал, что его масса более чем в 1800 раз должна превышать массу электрона. На существование протона указывали результаты некоторых опытов по исследованию радиоактивности, и приблизительно к 1920 г. были определены его свойства:

$$p = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Резерфорд предсказал и существование нейтральной субатомной частицы – **нейтрона**. Экспериментально нейтрон был обнаружен Джеймсом Чедвиком существенно позже (в 1932 г.) при изучении результатов бомбардировки атомов бериллия  $\alpha$ -частицами. Масса нейтрона составляет  $1,675 \cdot 10^{-27}$  кг.

В последние десятилетия термин "элементарная частица" обычно используют применительно к неделимым фрагментам атома. До работ Поля Адриена Мориса Дирака считалось, что существуют только три элементарные частицы – электрон, протон и нейтрон. Вскоре после того как Дирак предсказал существование античастиц, другие физики выдвинули предположение о существовании новых элементарных частиц. Наиболее известен из них Хидэки Юкава, предположивший в 1935 г. существование мезона. С тех пор было предсказано и экспериментально обнаружено несколько сотен элементарных частиц.

В настоящее время истинно фундаментальными (элементарными в полном смысле этого слова, т. е. первичными элементами материи) считают кварки и лептоны. **Кварки** были предсказаны Мюреем Гелл-Маном и независимо Джорджем Цвейгом в 1964 г. Слово "кварк" обязано своим происхождением рассказу Джеймса Джойса "Поминки Финнегана", где посетитель кабака произносит таинственную фразу: "Три кварка для мистера Марка!", возможно, подразумевая под тремя кварками три капли.

Согласно *кварковой модели* строения материи, протоны и нейтроны построены из кварков, а электрон относится к *лептонам* – второму классу неделимых частиц. Кварки можно подразделить на шесть типов, все они имеют дробный заряд. Так, протон построен из кварков с зарядами  $+\frac{2}{3}$ ,  $+\frac{2}{3}$  и  $-\frac{1}{3}$  (суммарный заряд  $+1$ ), а нейтрон – из кварков с зарядами  $-\frac{2}{3}$ ,  $-\frac{2}{3}$  и  $+\frac{1}{3}$  (суммарный заряд  $0$ ).

На сегодняшний день не существует однозначных экспериментальных доказательств существования таких фундаментальных частиц, как кварки. Поэтому в последующем рассмотрении мы ограничимся тремя фундаментальными частицами: электроном, протоном и нейтроном.

## 1.4. МОДЕЛИ АТОМА

Моделирование объектов и процессов – эффективный способ познания их природы. К модельным представлениям человеку свойственно прибегать в том случае, когда объект его изучения по тем или иным причинам трудно доступен. Безусловно, моделирование в процессе создания теории строения атома имело основополагающее значение на каждом его этапе.

Любая теория, любая теоретическая модель, пытающаяся раскрыть сущность некоторого объекта или явления, базируется на результатах опытов, экспериментальных данных. Более того, она "живет" до тех пор, пока не появятся новые практические результаты, объяснить которые данная теория уже не способна. Тогда она рушится, и на ее основе рождается новая. В период открытия электрона, протона и нейтрона были предложены модели строения атома, предлагавшие ту или иную интерпретацию экспериментальных данных по мере их накопления.

К 1902 г. было проведено достаточное количество экспериментов, однозначно указывающих на то, что в состав атома входят электроны. Электронейтральность атома в целом требовала наличия и положительно заряженной части атома.

Первая из моделей – *модель Томсона* – позволила объяснить наличие в атоме положительно и отрицательно заряженных компонентов. Согласно представлениям Джозефа Джона Томсона (1903 г.), нейтральный атом содержит некоторое число электронов, отрицательный заряд которых компенсируется некоей субстанцией, которая "способна действовать так, как если бы она имела положительный электрический заряд". Другими словами, положительно заряженная часть атома распределена по всему объему атома, в нее "вкраплены" отрицательно заряженные электроны. Часто модель Томсона называют сливовым пу-

дингом, иногда – булкой с изюмом и даже арбузом (видимо, в зависимости от кулинарных пристрастий авторов учебников, в которых об этой модели рассказывается). Но одно очевидно: идея Томсона была еще более чем неопределенной.

Более четкий характер она приобрела позднее, после опубликования работ его однофамильца Уильяма Томсона, получившего за научные заслуги титул лорда Кельвина. Согласно Кельвину, атом представлял собой совокупность центрального положительного заряда, равномерно "размазанного" по сфере, и электронов, которые располагаются по сферическим концентрическим поверхностям. Кельвин предположил возможность вращения электронных "сфер" вокруг их общего центра.

Воспользовавшись представлениями Кельвина, Дж. Дж. Томсон в 1904 г. предложил свою модель атома: электроны располагаются в одной плоскости внутри сферы, имеющей положительный заряд. Если число электронов велико, то они располагаются в атоме по группам или концентрически расположенным кольцам. Таким образом, гениальной догадкой Томсона была слоистая структура атома.

Следующим этапом в развитии теории строения атома стала *ядерная модель Эрнеста Резерфорда*.

Прелюдией к опытам Резерфорда послужила его работа (совместно с Гансом Гейгером и Фредериком Содди) по изучению  $\alpha$ -частиц, в результате которой удалось точно измерить заряд этой частицы, подтвердив давнее предположение Резерфорда о том, что  $\alpha$ -частицы являются двузарядными ионами гелия.

Продолжая изучение природы  $\alpha$ -частиц, Резерфорд поручил своим сотрудникам – Гансу Гейгеру и Эрнсту Марсдену (последнему не было и двадцати лет – он был самым молодым в группе Резерфорда) проверить, как ведут себя эти частицы при прохождении через слой вещества, например через тонкую металлическую фольгу. Исследователи собрали нехитрую по сегодняшним меркам установку (рис. 1.1), сфокусировав поток  $\alpha$ -частиц с помощью "радиационной пушки" (свинцовый контейнер с отверстием) на экран, покрытый слоем цинковой обманки – вещества, способного флуоресцировать при ударе частиц о его поверхность. Едва уловимую вспышку, вызываемую каждой частицей на темном экране, можно было заметить только в полной темноте, поэтому пришлось работать ночами. Перед началом эксперимента требовалось около получаса пробыть в затемненной комнате, пока глаза не привыкнут к темноте. В процессе проведения экспериментов Гейгером был сконструирован счетчик  $\alpha$ -частиц (впоследствии названный его именем), позволявший зарегистрировать даже одну единственную  $\alpha$ -частицу.

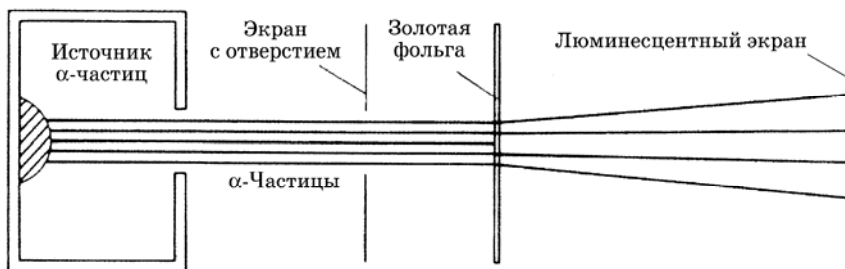


Рис. 1.1. Опытная установка Гейгера и Марсдена

Результаты экспериментов оказались удивительными. Было установлено, что  $\alpha$ -частицы рассеиваются, а примерно одна из 8000 частиц отклоняется под углом от 90 до 180 градусов. Позднее Резерфорд писал об этих событиях так: “Это было самым невероятным событием за всю мою жизнь. Это было почти столь же невероятно, как если бы вы выстрелили 15-дюймовым снарядом в кусок папиросной бумаги, а снаряд возвратился к вам и нанес вам удар”.

Опровергая представления своего учителя Дж. Дж. Томсона, Резерфорд предположил, что положительный заряд в атоме локализован: атом состоит из очень плотного положительно заряженного ядра, занимающего в атоме крайне малый объем. Вокруг ядра движутся легкие отрицательно заряженные электроны. При этом суммарный отрицательный заряд электронов и положительный заряд ядра компенсируют друг друга, делая атом системой электронейтральной. Электроны движутся на относительно большом расстоянии от ядра – атом, подобно Галактике, состоит в основном из пустоты. Именно поэтому большая часть  $\alpha$ -частиц пролетает сквозь вещество, практически не меняя первоначального направления. И только те частицы, которые проходят вблизи тяжелого положительно заряженного ядра, отталкиваясь, практически отбрасываются назад.

Несколько иллюстраций к фразе: “электроны движутся на относительно большом расстоянии от ядра”. Размеры атома и атомного ядра соотносятся друг с другом примерно так, как 1 см и 1 км. Или: ядро в атоме можно сопоставить с крошечной булавочной головкой, лежащей в центре огромной арены современного стадиона.

Несопоставимые масштабы! И вместе с тем именно в этой крошечной горюшине сосредоточена практически вся (более 99,9 %) масса атома. Следовательно, плотность ядерного вещества крайне велика. Расчеты дают величину порядка  $10^{14}$  г/см<sup>3</sup>, при этом

размеры ядра оцениваются величинами порядка  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  см при размерах всего атома порядка  $10^{-8}$  см.

В Резерфордской модели был один явный изъян, существование которого было очевидным и самому автору. По законам классической физики при движении вокруг ядра электрон должен был бы интенсивно излучать электромагнитные волны, постепенно теряя свою энергию и в конце концов упасть на ядро. Время существования атома оценивалось бы временным интервалом порядка  $10^{-6}$  с. Но атом является устойчивой системой, видимо движение электрона происходит по иным законам. Кроме того, модель Резерфорда была не способна объяснить происхождение линейчатых атомных спектров: электрон, движущийся по орбите, должен был бы давать излучение с непрерывным спектром.

Дефект ядерной модели Резерфорда довольно скоро был исправлен датским физиком Нильсом Хенриком Давидом Бором.

В 1900 г. Макс Карл Эрнст Планк предположил, что поглощение либо испускание энергии может осуществляться только строго определенными – дискретными – порциями, названными им *квантами* (от латинского "квантум" – количество). Величина этих порций энергии  $E$  предполагалась связанной с частотой  $\nu$  излучения, переносящего энергию, коэффициентом пропорциональности  $h$ , получившим название постоянной Планка:

$$E = h\nu$$

Следовательно, энергия кванта тем больше, чем выше частота излучения. Величина постоянной Планка составляет  $6,6256 \cdot 10^{-34}$  Дж · с. Столь малое значение постоянной Планка соответствует крайне малой величине энергии, "заключенной" в каждом кванте. Поэтому в больших количествах энергии ее дискретная природа практически не проявляется, поскольку небольшое изменение числа квантов оказывается пренебрежимо малым.

Ответа на вопрос о том, *почему* энергия квантуется, нет – так устроена природа!

Идея М. Планка пробыла в забвении несколько лет, так как экспериментальных подтверждений существования квантов не было, и многим физикам казалось, что кванты – всего лишь "ловкий фокус" автора для обоснования создаваемой им теории излучения. Только спустя пять лет Альберт Эйнштейн использовал гипотезу Планка о *квантовании энергии* для объяснения чисто экспериментального факта – явления фотоэлектрического эффекта. В 1905 г. он постулировал, что любое излучение (в том числе и световое) состоит из дискретных частиц – квантов излу-

чения, называемых **фотонами**. Масса покоя фотона равна нулю, а скорость движения равна скорости света в вакууме.

Эйнштейн использовал это представление для того, чтобы объяснить, почему поверхность металлов, облучаемых светом, при определенных условиях излучает электроны (именно это явление получило название фотоэлектрического эффекта).

Бор применил квантовую теорию к модели атома Резерфорда, допустив при этом, что:

– *каждый электрон в атоме может совершать устойчивое движение без излучения энергии,*

– *каждый электрон в атоме может переходить из одного состояния в другое, выделяя или поглощая при этом определенную порцию энергии.*

Экспериментальной основой для теории Бора явились спектры атомов. Всякий спектр представляет собой развертку, разложение излучения на его компоненты. Видимый свет является образцом непрерывного излучения. В непрерывном излучении содержится излучение со всеми длинами волн в пределах некоторого диапазона. Примером такого непрерывного (сплошного) спектра является радуга. Атомы элементов поглощают или испускают излучение с фиксированными длинами волн, а не излучение с непрерывным (сплошным) спектром. Ответ на вопрос, почему это так, стал одним из величайших достижений Бора. Он установил соответствие между линиями атомного спектра и энергиями электронов в атоме.

Бор предположил, что энергия электрона в атоме принимает не любые, а лишь строго фиксированные значения. Эти значения энергии Бор назвал дискретными или **квантовыми уровнями**. Каждому такому значению энергии Бор приписал определенное число, которое он назвал **квантовым числом**. Электрон может перескакивать с одного уровня на другой, испуская или поглощая при этом определенное, фиксированное количество энергии – квант энергии.

Электрон на своем низшем энергетическом уровне считается находящимся в **основном состоянии**. Электроны на более высоких энергетических уровнях считаются находящимися в **возбужденных состояниях**. Переход электрона на более высокий энергетический уровень называется возбуждением.

Согласно **модели Бора**, электроны в атомах вращаются вокруг ядра по круговым орбитам подобно планетам, совершающим свое движение вокруг Солнца, поэтому модель Резерфорда – Бора принято называть планетарной.

**Планетарная модель** вскоре получила и экспериментальное подтверждение: Бор вычислил энергию и радиус орбиты

электрона водородного атома. Результаты показали хорошее соответствие с данными спектров.

Продолжая совершенствовать свою модель, Бор высказал предположение о распределении электронов по электронным слоям: два в первом, восемь во втором и т. д.

Некоторое дополнение (представления об эллиптических траекториях движения электрона) получила эта модель в работах Арнольда Зоммерфельда.

Предложенная Бором модель атома до сих пор используется в ряде случаев. Она применима для объяснения линий в спектре атомарного водорода.

Однако модель Бора имеет несколько недостатков. Во-первых, она не позволяет объяснить некоторые особенности спектров элементов, более тяжелых, чем водород. Во-вторых, экспериментально не подтверждается, что электроны в атомах вращаются вокруг ядра по круговым орбитам со строго определенным угловым моментом. Безусловно, попытка сохранить аппарат классической механики применительно к движению электрона в атоме не могла быть плодотворной: электрон движется по иным законам, а следовательно, для описания его движения нужна иная механика.

## 1.5. АТОМ И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

В 1925–1926 гг. возник новый взгляд на природу субатомных явлений, классическое представление об орбитах электрона было отброшено. Началась эра волновой механики, составившей основу *квантово-механической теории атома*.

Решающий шаг в развитии этой теории произошел в 1924 г., когда Луи-Виктор-Пьер-Раймон де Бройль высказал предположение о том, что *все* виды материи обладают как корпускулярными, так и волновыми свойствами и любой движущийся микро- или макрообъект может быть охарактеризован длиной волны и частотой, связанной с его движением. К тому времени было уже известно, что электромагнитное излучение способно проявлять и волновые, и корпускулярные свойства. В последнем случае электромагнитное излучение ведет себя как поток частиц – *фотонов*.

Распространяя указанные представления на электрон, де Бройль предложил рассматривать его как стоячую волну, которая должна уместиться на круговой атомной орбите. Этим определяется требование к длине волны электрона – она должна уложиться на орбите целое число раз. Это число соответствует квантовому числу электрона.



В 1928 г. наличие **волновых свойств** электрона экспериментально подтвердили опыты Клинтон Джозефа Дэвиссона (совместно с Л. Джермером), а также Джорджа Паджета Томсона. Они обнаружили, что пучок электронов, подобно пучку света, испытывает дифракцию, проходя через кристалл или через металлическую фольгу. Вместе с тем другие эксперименты свидетельствовали как в пользу волновых, так и в пользу **корпускулярных свойств** электрона (табл. 1.1).

Таким образом, в сущности электрона (впрочем, как и любого объекта) уживаются две противоположные тенденции: волновая и корпускулярная, он является и частицей, и волной одновременно. В зависимости от того какие явления с участием электронов мы наблюдаем, мы обнаруживаем те или иные свойства, неразрывным образом сосуществующие в природе этих микрочастиц.

Таблица 1.1

**Волновые и корпускулярные свойства электрона**

Исследуемое явление	Волновая теория	Корпускулярная теория
Отражение	Согласуется	Согласуется
Преломление	Согласуется	Согласуется
Дифракция	Согласуется	Не согласуется
Интерференция	Согласуется	Не согласуется
Фотоэлектрический эффект	Не согласуется	Согласуется

Волновые свойства проявляют *любые* объекты окружающего нас мира. Однако соответствующая макрообъектам длина волны  $\lambda$ , которую можно рассчитать с помощью уравнения де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $mv$  – импульс частицы (произведение ее массы  $m$  на скорость  $v$ ).

Например, для винтовочной пули массой 25,0 г, движущейся со скоростью  $9,00 \cdot 10^4$  см/с, длина волны составит

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{0,025 \text{ кг} \cdot 900 \text{ м/с}} = 2,94 \cdot 10^{-35} \text{ м} = 2,94 \cdot 10^{-33} \text{ см}$$

Такая величина несопоставимо мала в масштабах самого объекта. Поэтому при характеристике движения макрообъектов их волновыми свойствами вполне можно пренебречь.

Что же касается электрона, то ему соответствует вполне измеримая длина волны

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 3,00 \cdot 10^6 \text{ м/с}} = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

Такая длина волны сопоставима с размерами самого атома, которые оцениваются величинами порядка  $10^{-8}$  см. Это говорит о том, что характеристика движения электрона в атоме не может не учитывать наличия у него волновых свойств.

Принципиальные различия между микро- и макрообъектами накладывают свой отпечаток и на наблюдения за ними. Определение положения и скорости движения макрообъекта можно произвести визуально. В данном случае носителем информации является отраженный от объекта свет, который не оказывает никакого влияния на изучаемые характеристики. Если же мы попытаемся аналогичным образом вести наблюдения за электроном, то взаимодействие электрона с фотоном (импульсы этих частиц вполне сопоставимы друг с другом) приведет к существенным искажениям характеристик электронного движения.

В 1927 г. Вернер Карл Гейзенберг пришел к мысли о том, что в природе должен существовать общий принцип, ограничивающий эксперименты по изучению отдельных событий микромира.

*Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, положение и импульс электрона не поддаются одновременному определению с абсолютной точностью.*

Другими словами, чем точнее мы определяем положение микрообъекта, тем большую неопределенность мы получаем в значении его импульса или скорости. Напротив, чем точнее значение скорости движения микрообъекта, тем неопределеннее его положение в пространстве (координаты). Следует иметь в виду, что указанные неопределенности связаны вовсе не с несовершенством наших измерений. Принцип неопределенности никоим образом не умаляет и достоинств квантовой механики. Причина в природе микрообъекта, в особом характере его движения.

Квантовая теория не способна предсказать результат отдельного события в микромире, однако она с большой точностью дает средние значения для большого числа событий. Именно в этом и состоит основной смысл принципа неопределенности.

Несмотря на невозможность точного определения положения электрона, можно указать вероятность нахождения электрона в определенном положении в любой момент времени. **Вероятность** – это основа характеристики состояния и движения электрона в **квантово-механической модели**. При этом из обсужде-

ния принципиально исключаются такие понятия, как траектории движения электронов, подобные орбитам планет.

Итак, рождение квантово-механической модели обусловлено тремя особенностями микромира и происходящих в нем процессов:

- *квантование энергии (энергия микрообъекта изменяется не непрерывно, а дискретно – порциями, квантами);*
- *корпускулярно-волновой дуализм микрообъектов (сочетание свойств частицы и волны);*
- *необходимость вероятностного подхода к описанию процессов.*

Область пространства, в которой вероятность обнаружения электрона достаточно высока, называется **атомной орбиталью**.

Понятие "орбиталь" не следует отождествлять с понятием орбиты в теории Бора (под орбитой в теории Бора понималась траектория движения электрона вокруг ядра). Если бы мы имели возможность особым образом "фотографировать" электрон, фиксируя его местоположение в каждый момент времени в виде точки в трехмерном пространстве, то наложение множества этих объемных "фотографий" дало бы нам некую совокупность таких точек. При этом плотность расположения точек была бы максимальной в той области пространства около атомного ядра, где электрон "бывает чаще всего" и минимальна там, где вероятность его обнаружения крайне мала.

Электронные орбитали могут быть представлены ограничивающими их трехмерными поверхностями. Области пространства, ограниченные этими поверхностями, обычно выбирают так, чтобы вероятность обнаружения внутри них электрона составляла не менее 95 %.

Поскольку электрон имеет отрицательный заряд, орбиталь можно рассматривать как некоторое распределение заряда, результат его делокализации в соответствующей части пространства. Такое распределение принято называть **электронным облаком**.

Для математического описания состояния электрона в квантовой механике используется так называемая **волновая функция**  $\Psi$ , являющаяся функцией координат и времени ( $x, y, z, t$ ). Волновая функция используется для характеристики вероятности обнаружения электрона в данной точке пространства с координатами  $x, y, z$  в момент времени  $t$ . Состояния, для которых эта вероятность со временем не меняется, называются **стационарными**. В этом случае функция  $\Psi$  является функцией только координат:  $\Psi(x, y, z)$ .

Реальный физический смысл волновая функция  $\Psi$  обретает только в виде квадрата абсолютного значения  $|\Psi|^2$ , который про-

порционален вероятности обнаружения электрона в данной точке пространства в данный момент времени. Именно вероятностная интерпретация волновой функции является наиболее строгой. Впервые такая трактовка  $\Psi$  была предложена Максом Борном в 1926 г.

Поскольку физический смысл волновой функции связан с вероятностью обнаружения электрона, то волновая функция должна быть:

- *однозначной* (на вопрос о вероятности пребывания электрона в данной области пространства должен быть только один определенный ответ);
- *конечной* (вероятность не может принимать бесконечные значения);
- *непрерывной* (вероятность обнаружения электрона должна быть доступной для оценки в любой точке пространства);
- *нормированной*, т. е. суммирование ее значений по всему пространству должно дать единицу: ведь где-нибудь в пространстве электрон, безусловно, существует!

Принцип неопределенности, представления о корпускулярно-волновом дуализме электрона и введенное Бором понятие о квантовых уровнях электрона были использованы австрийским физиком Эрвином Шрёдингером, который в 1926 г. дал математическое описание электрона в атоме, рассматривая его как своего рода стоячую волну.

Шрёдингеру удалось приспособить общее уравнение, описывающее волновое движение, к условиям, которые существуют для электрона в атоме водорода. При этом предполагается, что в такой одноэлектронной системе электрон находится в центральном-симметричном электростатическом поле ядра. В этом уравнении\* учитывается корпускулярный характер электрона, его потенциальная энергия, заряд и масса:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) \Psi = 0$$

где  $E$ ,  $E_n$  – полная и потенциальная энергии электрона соответственно;  $m$  – масса электрона;  $\nabla$  – оператор – математический символ, указывающий, какие именно математические операции (в данном случае суммирование вторых производных по координатам) следует совершить над стоящей под его знаком функцией.

Из уравнения Шрёдингера следует основополагающий вывод: поскольку значения волновой функции ограничены требо-

---

\* Приведено уравнение Шрёдингера для стационарного состояния.

ваниями однозначности, конечности, непрерывности и нормированности, то и энергия электрона может принимать не любые, а лишь строго определенные значения.

Великий триумф квантовой механики: принцип квантования энергии обоснован самым естественным образом!

Точные решения уравнения Шрёдингера получены всего лишь для нескольких случаев, но приближенные решения удалось получить даже для сложных многоэлектронных атомов.

Для решения уравнения Шрёдингера применяется метод разделения переменных, используемый обычно при решении дифференциальных уравнений. Исходное уравнение преобразуют таким образом, чтобы в одной из его частей оставалась всего одна переменная, после чего обе части уравнения полагают равными некоторой постоянной величине. Этот процесс повторяют до тех пор, пока не получится ряд уравнений, каждое из которых содержит всего по одной переменной.

Таким образом, приходится ввести всего три постоянные, называемые *квантовыми числами* и обозначаемые  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ . Каждое из этих квантовых чисел может принимать множество различных значений и каждой разрешенной (особыми правилами) комбинации этих значений соответствует одно из решений волнового уравнения Шрёдингера –  $\Psi$ -функция данного электрона, описывающая атомную орбиталь.

В 1925 г. Самуэль Гаудсмит и Джордж Уленбек предположили наличие у электрона собственного момента импульса и собственного магнитного момента в дополнение к моментам, обусловленным его орбитальным движением. Собственный момент импульса электрона называют *спином* (от английского "spin" – волчок, вертушка).

С классической точки зрения можно представить электрон в виде заряженного вращающегося шарика, механическое вращение которого порождает момент импульса, а вращающийся заряд эквивалентен некоторому круговому току и, следовательно, характеризуется определенным магнитным моментом. Такая классическая интерпретация теряет смысл в рамках квантовой теории (где речь идет только о собственном моменте импульса и собственном магнитном моменте электрона, являющимися такими же внутренними свойствами электрона как заряд и масса), однако часто используется в упрощенных рассуждениях на эту тему. На самом деле наглядно представить себе явление спина электрона просто невозможно, классических аналогов ему не существует.

Волновое уравнение Э. Шрёдингера, принцип неопределенности В. Гейзенберга, понятие спина электрона озаменовали

собой важный этап развития квантово-механической теории, достоверность которой проявилась прежде всего в объяснении спектров атома водорода и других одноэлектронных систем. Однако описание характеристик многоэлектронных атомов все еще вызывало значительные затруднения. Прежде всего это касалось систематизации свойств химических элементов и их положения в периодической системе Д. И. Менделеева.

На данном этапе развития квантово-механической теории удалось лишь постулировать, что электроны в атоме располагаются слоями или оболочками, причем каждая из них застраивается полностью у элемента, завершающего период таблицы Д. И. Менделеева (благородного газа). При этом каждый из шести периодов заканчивается элементами с порядковыми номерами 2, 10, 18, 36, 54 и 86 соответственно.

Разгадка оболочечной структуры атома была дана в 1925 г. Вольфгангом Эрнстом Фридрихом Паули, который предположил, что в каждой оболочке не может находиться сколь угодно большое количество электронов, а ограничение этого количества имеет фундаментальную причину.

Согласно одному из основополагающих принципов квантовой механики – *принципу Паули* – *в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.*

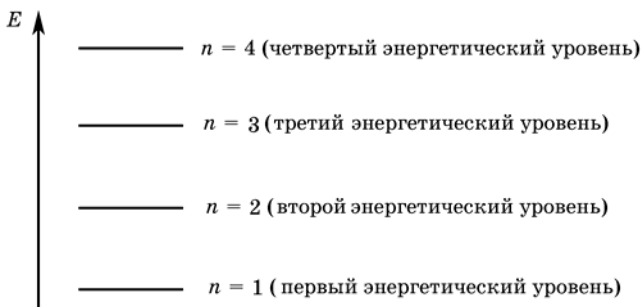
Принцип Паули позволил объяснить структуру электронных оболочек атомов (см. разд. 1.8).

Дальнейшее развитие квантово-механической теории связано с созданием квантовой электродинамики, базирующейся на релятивистской квантовой теории П. Дирака и учитывающей квантовую природу электромагнитного поля. Квантовая электродинамика отличается очень высокой точностью прогнозов относительно свойств микрообъектов. Так, вычисленное на ее основе значение собственного магнитного момента электрона совпадает с экспериментально найденной величиной с точностью до  $10^{-6}$ .

## 1.6. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Классическая механика, позволяющая охарактеризовать движение любого макрообъекта, оказывается принципиально неприменимой к описанию движения микрообъектов, в том числе электрона.

Квантово-механическое состояние электрона в атоме может быть охарактеризовано набором четырех *квантовых чисел*, которые определяют энергию ( $n$ ), момент импульса ( $l$ ), проекцию



**Рис. 1.2.** Энергетические уровни электрона в атоме

момента импульса на заданное направление ( $m_l$ ) и проекцию спина на направление момента импульса ( $m_s$ ).

Рассмотрим более подробно каждое из квантовых чисел, представляющих собой по сути ключ к шифру, с помощью которого удастся зашифровать квантовые состояния электрона.

**Главное квантовое число  $n$**  принимает значения в ряду целых чисел от 1 до бесконечности: 1, 2, 3, 4, 5, ... и характеризует **энергетический уровень** электрона.

При  $n = 1$  электрон находится в самом низком по энергии разрешенном состоянии. По мере возрастания  $n$  энергия электрона повышается. Условно принято нумеровать энергетические уровни с помощью значений главного квантового числа (рис. 1.2).

Электронам с одним и тем же главным квантовым числом  $n$  принято давать буквенные обозначения: электроны с  $n = 1$  называют К-электронами, с  $n = 2$  – L-электронами, с  $n = 3$  – M-электронами и далее: N, O, P, Q. Этими же буквами обозначают оболочки в электронной структуре атома.

Главное квантовое число несет информацию и о размерах электронной орбитали: чем больше значение  $n$ , тем больше орбитальный радиус.

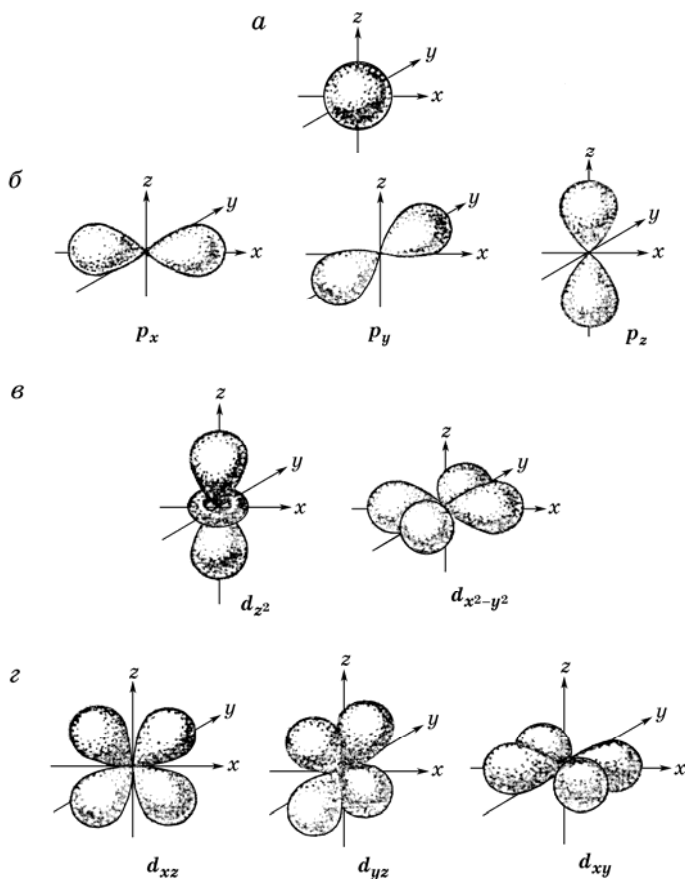
**Орбитальное квантовое число  $l$**  определяет геометрическую форму электронной орбитали и принимает целочисленные значения в ряду: 0, 1, 2, 3, ...,  $n - 1$  (где  $n$  – главное квантовое число). Каждому значению орбитального числа  $l$  приписывают орбиталь определенной формы (рис. 1.3) и обозначают ее латинскими буквами  $s$  ( $l = 0$ ),  $p$  ( $l = 1$ ),  $d$  ( $l = 2$ ),  $f$  ( $l = 3$ ) (первые буквы от названий спектральных линий в спектре атома водорода: sharp, principal, diffuse, fundamental).

Изучение спектральных характеристик атомов выявило эффект расщепления спектральных линий, что потребовало введения наряду с понятием энергетических уровней соответствующего

понятия *энергетических подуровней*. Значения орбитального квантового числа  $l$  характеризуют энергетические подуровни электрона в пределах каждого энергетического уровня для многоэлектронного атома. Подуровни обозначаются теми же буквами:  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ .

Так, на первом энергетическом уровне ( $n = 1$ ) имеется всего один подуровень  $s$  ( $l = 0$ ), на втором ( $n = 2$ ) – два подуровня:  $s$  ( $l = 0$ ) и  $p$  ( $l = 1$ ) и т. д. (рис. 1.4).

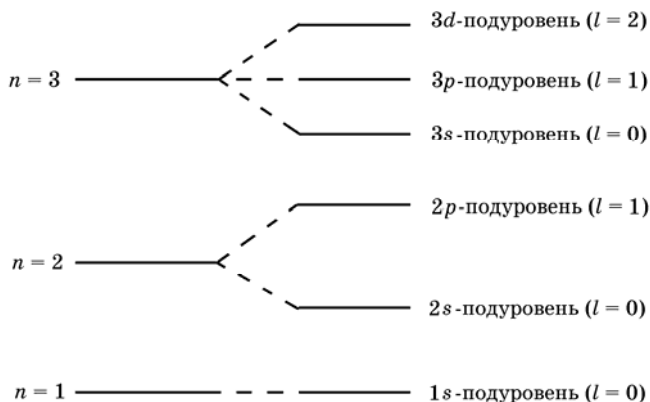
Третье квантовое число называется **магнитным квантовым числом**  $m_l$  и принимает целочисленные значения в диапазоне от  $-l$  до  $+l$  включительно:  $-l, \dots -1, 0, +1, \dots +l$ .



**Рис. 1.3. Формы орбиталей:**

$a$  –  $s$ -орбиталь;  $б$  –  $p$ -орбитали;  $в$  –  $d$ -орбитали





**Рис. 1.4. Энергетические подуровни**

Все орбитали, относящиеся к одному и тому же подуровню, в изолированном атоме при обычных условиях обладают одинаковой энергией. Орбитали, имеющие одинаковую энергию, называются **вырожденными**. В условиях, когда атом взаимодействует с другими атомами или с электрическим полем, пространственное расположение и энергия орбиталей могут изменяться.

Значения  $m_l$  характеризуют разрешенные ориентации электронного облака в магнитном поле, под действием которого вырождение орбиталей снимается, и орбитальные энергии становятся квантованными (дискретными). Число таких разрешенных ориентаций связано с геометрической формой орбиталей. Количество значений этого квантового числа позволяет определить число орбиталей на данном энергетическом подуровне.

Так, на **s-подуровне** ( $l = 0$ ) – всего одна орбиталь (см. рис. 1.3), характеризующаяся единственным значением магнитного квантового числа:  $m_l = 0$ .

На **p-подуровне** ( $l = 1$ ) – три орбитали (для  $l = 1$   $m_l$  принимает три значения  $-1, 0$  и  $+1$ ), каждая из которых ориентирована: по оси  $x$  (орбиталь  $p_x$ ), по оси  $y$  (орбиталь  $p_y$ ) и по оси  $z$  (орбиталь  $p_z$ ) декартовой системы координат (см. рис. 1.3). Оси трех соответствующих гантелеобразных орбиталей направлены под углом  $90^\circ$  друг к другу.

При  $l = 2$  (**d-подуровень**) число  $m_l$  имеет пять разрешенных значений:  $-2, -1, 0, +1, +2$  (см. рис. 1.3). Пять  $d$ -орбиталей также обозначаются с помощью индексов, связанных с координатами  $x, y, z$ :  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$ .

Буквой  $f$  обозначают подуровень с  $l = 3$  (**f-подуровень**), для которого магнитное квантовое число принимает семь значений:

$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ . Этот подуровень является совокупностью семи орбиталей.

**Магнитное спиновое квантовое число  $m_s$**  – единственное квантовое число, не связанное с решениями уравнения Шрёдингера. При каждом заданном значении  $m_l$  магнитное спиновое квантовое число принимает всего два значения:  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ . Фактически квантовое число  $m_s$  определяет направление спинового момента электрона.

Итак, каждое из четырех квантовых чисел "отвечает" за определенный аспект характеристики электронного состояния. Набор всех четырех квантовых чисел позволяет полностью охарактеризовать состояние электрона в атоме с позиций квантово-механической модели.

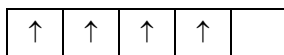
## 1.7. КВАНТОВЫЕ ЯЧЕЙКИ

Существует очень простая и наглядная система обозначений, в которой принято символически изображать каждую орбиталь клеткой (так называемой **квантовой ячейкой**) (рис. 1.5), а значения спинового квантового числа отождествлять с направлением стрелки:  $\uparrow (m_s = +\frac{1}{2})$ ,  $\downarrow (m_s = -\frac{1}{2})$ .

Согласно **правилу Хунда** (принципу максимальной мультиплетности), *абсолютное значение суммарного спинового числа электронов данного энергетического подуровня должно быть максимальным*.

Другими словами, в **основном состоянии атома** (такое состояние отвечает его минимальной энергии) максимальное число квантовых ячеек должно быть занято электронами, поэтому при построении схемы распределения электронов по квантовым ячейкам следует сначала помещать по одному электрону в каждую из них (спины всех электронов данного подуровня должны быть параллельными), и только после того как одиночные электроны заполняют все ячейки, в них помещается второй электрон с антипараллельным спином.

Например, единственно верным вариантом распределения четырех электронов на *d*-энергетический подуровень является следующий:

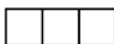


*d*-подуровень

так как именно в этом случае суммарное спиновое число



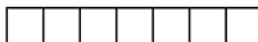
*s*-подуровень



*p*-подуровень



*d*-подуровень



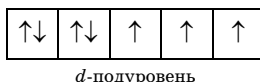
*f*-подуровень

Рис. 1.5. Квантовые ячейки

достигает максимального значения:  $+\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +4/2 = +2$ .

Такие электроны называют **неспаренными**. Они характеризуются одинаковыми значениями квантового числа  $m_s$ . Именно неспаренные электроны играют решающую роль в процессе образования химической связи между атомами, определяя их валентные состояния.

Если же число электронов превышает количество квантовых ячеек, то нахождение двух электронов в одной и той же квантовой ячейке возможно лишь в том случае, если значения спиновых квантовых чисел этих электронов противоположны (такие электроны с антипараллельными спинами называют **спаренными**). Например, семь электронов заполняют ячейки  $d$ -состояния следующим образом:



Из них четыре электрона являются спаренными, а три – неспаренными.

При получении атомом дополнительной энергии он переходит из основного в **возбужденное состояние**. При этом электроны из полностью заполненных орбиталей переходят на вакантные орбитали того же энергетического подуровня. Число неспаренных электронов при этом увеличивается, и валентные возможности атома изменяются.

Из принципа Паули следует, что в одной и той же квантовой ячейке (квантовые числа  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  для таких электронов уже совпадают) могут находиться максимум два электрона с противоположными значениями спинового квантового числа  $m_s$ . Это позволяет установить предельную емкость каждого энергетического подуровня (рис. 1.6.).

Итак, каждый энергетический подуровень имеет ограничения по количеству электронов, которые его заполняют.

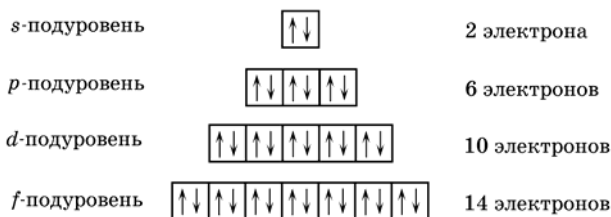


Рис. 1.6. Максимальная емкость энергетических подуровней

## 1.8. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ АТОМОВ

Представить электронное строение многоэлектронного атома – это значит в условной форме дать распределение электронов этого атома по энергетическим уровням и подуровням, т. е. составить так называемую *электронную формулу атома*. Электронная формула – это своего рода шифр, основу которого составляют квантовые числа. Электронная формула атома строится из блоков вида:

$$nl^x$$

где  $n$  – главное квантовое число (номер энергетического уровня, его значение указывается цифрой 1, 2, 3, 4, 5,...),  $l$  – орбитальное квантовое число (его значение обозначается соответствующей латинской буквой  $s, p, d, f$ ),  $x$  – число электронов, находящихся в данном квантовом состоянии.

Например, запись  $4d^7$  означает, что семь электронов занимают четвертый энергетический уровень,  $d$ -подуровень, т. е. для этих семи электронов  $n = 4$  и  $l = 2$ .

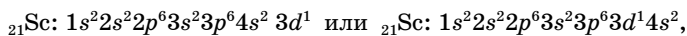
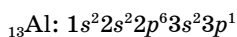
Электронная формула атома составляется для его основного состояния, т. е. для состояния, которому отвечает минимальная энергия. При составлении электронных формул следует производить заполнение энергетических подуровней в порядке роста их энергии, низшие по энергии подуровни всегда заполняются первыми (принцип наименьшей энергии).

Энергия подуровней растет в соответствии с ростом суммарного значения квантовых чисел  $n + l$ , а в случае их равенства первым заполняется подуровень с меньшим значением  $n$ .

**Порядок заполнения энергетических подуровней** легко вывести из диаграммы, представленной на рис. 1.7.

В этой диаграмме в столбик выписаны энергетические подуровни каждого из семи уровней. При движении справа налево по диагонали данной диаграммы Вы получаете порядок, в котором следует заполнять энергетические подуровни электронами при составлении электронных формул атомов.

Учитывая рассмотренные выше закономерности, электронные формулы атомов алюминия (порядковый номер элемента 13, атом содержит 13 электронов) и скандия (порядковый номер элемента 21, атом содержит 21 электрон) можно представить в виде:



если чисто формально скомпоновать подуровни третьего энергетического уровня вместе.

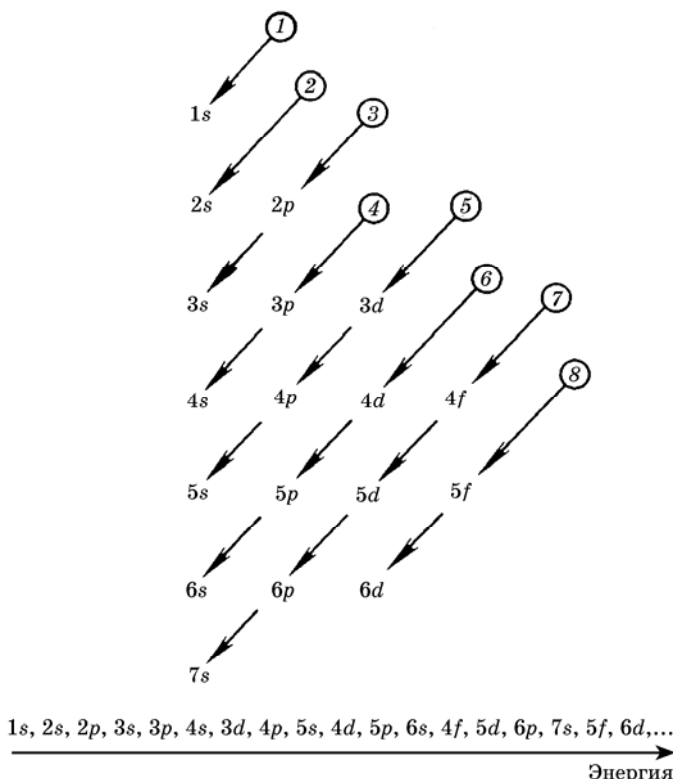


Рис. 1.7. Диаграмма энергетических подуровней

Электронные формулы многоэлектронных атомов можно изобразить и в более краткой форме, если учесть, что полностью заполненные оболочки характеризуют электронное состояние благородных газов – элементов, завершающих каждый период периодической системы Д. И. Менделеева:

He ( $1s^2$ ),

Ne ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ),

Ar ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ),

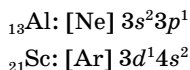
Kr ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ ),

Xe ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ),

Rn ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$ ).

Поэтому в электронных формулах можно указать символ соответствующего благородного газа в квадратных скобках, а далее

привести распределение тех электронов атома, число которых превышает число электронов в атоме этого благородного газа. Для рассмотренных выше полных электронных формул алюминия и скандия такая модификация дает следующий результат:

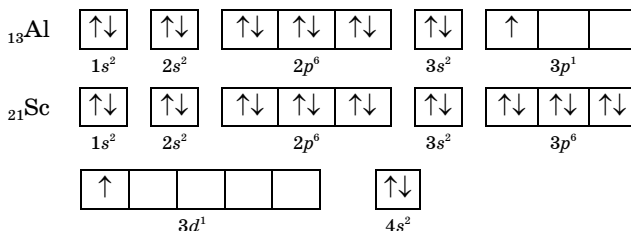


Электроны внешнего (последнего) энергетического уровня и, как правило, предвнешнего (предпоследнего) уровня  $d$ -подуровня, если он застроен неполностью, называют **валентными электронами**.

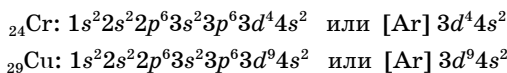
Так, валентными электронами Al считаются  $3s^2 3p^1$ , а Sc –  $3d^1 4s^2$ .

Наряду с электронными формулами атомов используют и так называемые **электронно-графические формулы**, основанные на рассмотренных выше представлениях о квантовых ячейках. В этом случае каждый энергетический подуровень представляется набором соответствующих квантовых ячеек, которые заполняют электронами согласно требованиям принципа Паули и правила Хунда.

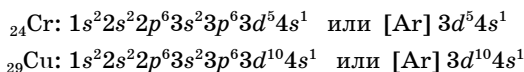
Например, электронно-графические формулы атомов алюминия и скандия выглядят так:



В ряде случаев наряду с энергетическими требованиями на электронное строение атомов в основном состоянии оказывает влияние симметрия электронного распределения. Например, согласно указанным выше правилам, электронные формулы атомов хрома и меди в основном состоянии должны быть такими:



Однако энергетически более выгодной является конфигурация с наиболее симметричным распределением электронов  $d^5$  и  $d^{10}$  (наполовину и полностью застроенный  $d$ -подуровень соответственно); происходит явление, называемое **электронным перескоком**: один из  $4s$ -электронов переходит на  $3d$ -подуровень:



## 1.9. ЯДРО АТОМА

### 1.9.1. ВВЕДЕНИЕ

История развития теории атомного строения неразрывно связана с изучением двух компонентов атома: ядра и электронов. Однако объектом тщательного изучения атомное ядро стало лишь в 1930-е гг. Во всех предшествующих исследованиях ядро рассматривалось лишь как инертная сердцевина атома, активного во всевозможных оптических и химических явлениях исключительно за счет своих электронов.

Казалось бы, атомное ядро – объект интересов ядерной физики, в ходе химических реакций оно не претерпевает никаких изменений. Действительно, только электронная структура атома предопределяет его химическое поведение, реакционную способность вещества, в состав которого он входит.

Однако интерес химиков к атомному ядру не случаен. В наибольшей степени это связано с эффективным применением радиоактивных изотопов (“меченых атомов”) для изучения тонких механизмов сложнейших химических превращений. Например, именно этим методом был установлен механизм фотосинтеза. Применение радиоактивных изотопов в качестве индикаторов в биохимических исследованиях внесло неоценимый вклад в развитие этой науки. Ядерная химия играет существенную роль в качественном и количественном анализе различных веществ и смесей, в установлении структуры сложных органических молекул. В качестве примера здесь можно привести такой наиболее успешно применяемый в современной химии метод исследования, как метод ядерного магнитного резонанса – ЯМР. Большой интерес вызывают и химические реакции, инициируемые радиоактивным излучением (их изучает радиационная химия).

### 1.9.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМНОГО ЯДРА

Атомное ядро (*нуклид*) построено из *нуклонов* – ядерных частиц – протонов и нейтронов. Термин “нуклон” происходит от латинского “nucleus” – ядро. Авторство протонно-нейтронной теории ядра (1932 г.) разделяют Вернер Карл Гейзенберг и русский ученый Дмитрий Дмитриевич Иваненко.

Характеристиками атомного ядра являются его *заряд  $Z$*  и *массовое число  $A$* .

В 1913 г. молодой сотрудник Э. Резерфорда Генри Гвин Джеффрис Мозли установил соответствие между частотой спектральных линий характеристического рентгеновского излучения и по-

рядковым номером излучающего химического элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Тем самым высказанное ранее А. Ван-ден-Бруком предположение о равенстве между порядковым номером элемента и зарядом ядра его атома получило экспериментально обоснованное доказательство.

**Заряд ядра ( $Z$ )** определяется числом протонов, так как нейтроны не несут электрического заряда и, следовательно, никакого вклада в эту характеристику атомного ядра не вносят. Понятно, что в свою очередь число протонов равно порядковому номеру элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.  $Z$  называют также **атомным номером** элемента. Поскольку атом – система электронейтральная, то атомный номер элемента показывает не только число протонов в ядре его атома, но и количество электронов, окружающих ядро.

**Массовое число  $A$**  – это суммарное число протонов ( $Z$ ) и нейтронов ( $N$ ). Число нейтронов ( $N$ ) для данного нуклида легко вычислить по разности между массовым числом ( $A$ ) и числом протонов ( $Z$ ):

$$N = A - Z$$

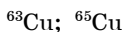
Массовое число нуклида принято указывать в виде верхнего индекса, а атомный номер – в виде нижнего индекса слева от символа соответствующего элемента. Например, нуклид меди (атомный номер элемента 29) с массовым числом 63 обозначается символом



Другой нуклид меди с массовым числом 65 можно обозначить следующим образом:



Поскольку атомный номер для данного химического элемента может иметь только одно единственное значение, то использование символа элемента фактически предопределяет значение его атомного номера. По этой причине его можно не приводить и использовать сокращенные обозначения нуклидов:



### 1.9.3. ИЗОТОПЫ

Атомы одного и того же элемента (следовательно, имеющие одинаковое число протонов в ядре), различающиеся числом нейтронов в ядре, называют **изотопами**. Следовательно, изотопы имеют один и тот же атомный номер, но различаются массовым числом. Например, для трех изотопов углерода:



$^{12}_6\text{C}$  (6 протонов, 6 нейтронов)

$^{13}_6\text{C}$  (6 протонов, 7 нейтронов)

$^{14}_6\text{C}$  (6 протонов, 8 нейтронов)

Изотопы были открыты Дж. Дж. Томсоном в 1912 г. при изучении явления отклонения пучка ионов неона в электрическом и магнитном полях. Было установлено, что атомы неона существуют в трех "разновидностях", различающихся атомной массой. Последующие исследования показали, что химические свойства неона не зависят от этих различий, а следовательно, они обусловлены разным составом ядра. Разновидности атомов одного и того же элемента, различающиеся массой атомов, были названы "изотопами" (от греческого "изос" – одинаковый, "топос" – место), так как они занимают одно и то же место в периодической системе Д. И. Менделеева.

После открытия нейтрона Дж. Чедвиком и предположения Д. Д. Иваненко о том, что атомное ядро построено из протонов и нейтронов, стало очевидным, что изотопы различаются числом нейтронов в ядре.

Почти все химические элементы имеют изотопы. Даже водород обладает тремя изотопами. Они называются протий ( $^1\text{H}$ ), дейтерий ( $^2\text{H}$  или  $\text{D}$ ) и тритий ( $^3\text{H}$  или  $\text{T}$ ). В природной смеси изотопов преобладает протий – 99,984 %, дейтерия там всего 0,0156 %. Еще меньше радиоактивного трития: один из  $10^{17}$  атомов в природном веществе представляет этот изотоп водорода.

Ныне известно 280 стабильных и 46 радиоактивных изотопов, существующих в природе. Около 1500 изотопов получено искусственным путем. Среди них более 150 изотопов трансуранных элементов.

Содержание каждого изотопа в изотопной смеси называется **изотопным содержанием**. Изотопное содержание указывают в процентах. Суммарное изотопное содержание, естественно, должно составлять 100 %. Например, кремний обнаруживается в природных соединениях с таким естественным изотопным содержанием: 92,28 %  $^{28}\text{Si}$ , 4,67 %  $^{29}\text{Si}$ , 3,05 %  $^{30}\text{Si}$ .

**Относительная атомная масса**  $A_r^*$  химического элемента (именно она приведена наряду с символом элемента и его порядковым номером в каждой клетке периодической системы Д. И. Менделеева) представляет собой среднее значение относительных изотопных масс с учетом изотопного содержания. Относительная атомная масса фактически показывает, во сколько раз масса

---

\* Индекс "r" – от латинского *relativus* – относительный.

данного атома больше, чем масса  $^{1/12}_{12}$  изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Как любая относительная величина,  $A_r$  является величиной безразмерной.

Так, относительная атомная масса водорода составляет величину 1,0080, т. е. близка к единице. Это понятно: изотоп  $^1\text{H}$  составляет 99,984 % природной изотопной смеси.

За единицу измерения атомной массы (*атомная единица массы – а. е. м.*) в настоящее время принята  $^{1/12}_{12}$  часть массы нуклида  $^{12}\text{C}$ . Этому нуклиду приписывают массу 12,0000 а. е. м. Истинное значение атомной единицы массы составляет  $1,661 \cdot 10^{-27}$  кг.

Массы трех фундаментальных частиц, выраженные в а. е. м., имеют следующие значения:

масса протона – 1,007277 а. е. м.

масса нейтрона – 1,008665 а. е. м.

масса электрона – 0,000548 а. е. м.

Можно считать, что массы протона и нейтрона приблизительно равны единице. Поэтому масса ядра с массовым числом  $A$  приблизительно равна  $A$  а. е. м.

#### 1.9.4. ДЕФЕКТ МАССЫ

Если рассчитать массу какого-либо изотопа (*изотопную массу*), суммируя массы соответствующего числа протонов, нейтронов и электронов, результат не даст точного соответствия с экспериментом. Расхождение между вычисленным и экспериментально найденным значениями изотопных масс называют *дефектом массы*.

Так, например, изотопная масса одного из изотопов хлора  $^{35}\text{Cl}$ , полученная сложением масс семнадцати протонов, восемнадцати нейтронов и семнадцати электронов равна

$$17 \cdot 1,007277 + 18 \cdot 1,008665 + 17 \cdot 0,000548 = 35,289005 \text{ а. е. м.}$$

Однако точные экспериментальные определения этой величины дают результат 34,96885 а. е. м. Дефект массы составляет 0,32016 а. е. м.

Объяснения явлению дефекта массы можно дать с помощью представлений, сформулированных Альбертом Эйнштейном в теории относительности. Дефект массы соответствует той энергии, которая необходима для преодоления сил отталкивания между протонами.

Иными словами, дефект массы есть мера энергии связи ядерных частиц. Если бы удалось разделить ядро на составляющие его нуклоны, то масса системы возросла бы на величину де-

фекта массы. *Энергия связи* показывает разность между энергией нуклонов в ядре и их энергией в свободном состоянии, т. е. энергия связи – это энергия, которую нужно затратить для разделения ядра на составляющие его нуклоны.

Энергию связи можно вычислить по формуле А. Эйнштейна:

$$E = mc^2$$

где  $m$  – масса в кг;  $c$  – скорость света –  $2,9979 \cdot 10^8$  м/с,  $E$  – энергия в Дж.

Например, энергия связи для одного моль (4 г) нуклида  $^4\text{He}$  (молярный дефект массы составляет  $3,0378 \cdot 10^{-5}$  кг) равна:

$$\Delta E = (3,0378 \cdot 10^{-5} \text{ кг/моль}) \cdot (2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 2,730 \cdot 10^{12} \text{ Дж/моль}$$

Такая энергия превышает энергию обычной ковалентной связи примерно в 10 миллионов раз. Для получения подобной энергии за счет химической реакции нужно было бы использовать десятки тонн вещества.

Поскольку энергия связи крайне велика, принято выражать ее в мегаэлектронвольтах ( $1 \text{ МэВ} = 9,6 \cdot 10^{10} \text{ Дж/моль}$ ) на один нуклон. Так, энергия связи на один нуклон в ядре  $^4\text{He}$  составляет примерно 7 МэВ, в ядре  $^{35}\text{Cl}$  – 8,5 МэВ.

### 1.9.5. ЯДЕРНЫЕ СИЛЫ

Ядро атома – особый объект для изучения. Даже при поверхностном его рассмотрении возникает множество недоумений. Почему протоны, входящие в состав ядра, не отталкиваются согласно элементарным законам электростатики? Простейший расчет с помощью закона Кулона показывает, что на ядерных расстояниях два протона должны отталкиваться с силой около 6000 Н, а они притягиваются друг к другу с силой, в 40 раз превосходящей эту величину. Причем эта сила одинаково действует как между двумя протонами, так и между двумя нейтронами, а также между протоном и нейтроном, т. е. совершенно не зависит от заряда частиц.

Очевидно, ядерные силы представляют собой совершенно иной класс сил, сводить их к электростатическим взаимодействиям нельзя. Энергия, сопровождающая ядерные реакции, в миллионы раз превышает энергию, характеризующую химические превращения.

Применение принципов квантовой механики к описанию движения электронов дает в настоящее время весьма удовлетворительные результаты. Можно ли использовать эту теорию для моделирования процессов, происходящих в ядре атома? Важнейшей особенностью ядерных сил является чрезвычайно малый радиус

их действия. Действительно, движение электрона происходит в области пространства, оцениваемой величинами порядка  $10^{-8}$  см, а все внутриядерные явления происходят на расстояниях порядка  $10^{-12}$  см и меньше. Эти величины чуть больше собственных размеров нуклонов.

При столь малых размерах ядра в нем сосредоточена практически вся масса атома. Зная приблизительный объем ядра и массу атома, можно оценить плотность ядерного вещества: она составляет величину порядка  $10^{14}$  г/см<sup>3</sup>. Попытка реально осознать подобные величины приводит к такой иллюстрации: при подобной плотности вещества в объеме спичечной головки (примерно  $5 \text{ мм}^3 = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$ ) должна содержаться масса, равная  $0,5 \cdot 10^6 \text{ т} = 0,5 \cdot 10^{12} \text{ г}$ . Если бы такая спичечная головка упала на поверхность Земли, она пробила бы все горные породы и проникла бы в центр планеты.

### 1.9.6. МОДЕЛИ ЯДРА

Создать модель столь сложного и противоречивого объекта, как атомное ядро, весьма затруднительно, поэтому таких значительных результатов, которых достигло моделирование электронного состояния, здесь до сих пор нет. В процессе формирования современных представлений об атомном ядре были предложены различные модели, из которых наиболее известны две: капельная и оболочечная.

Согласно *капельной модели*, предложенной Н. Бором, ядро подобно капле жидкости. В основе подобной аналогии лежат такие опытные факты, как постоянство плотности ядерного вещества, пропорциональность объема ядра числу нуклонов, близость значений удельных энергий связи в различных ядрах. Действительно, плотность жидкой капли и энергия взаимодействия молекул в жидкости также постоянны и не зависят от размеров капли. В рамках этой модели атомное ядро рассматривалось как сплошная среда, в которой происходят исключительно коллективные движения ядерных частиц.

*Оболочечная модель* ядра (авторами модели являются Мария Гепперт-Майер и Иоханнес Ханс Даниэль Йенсен) представляет собой попытку перенести модель атома на ядро. Согласно этой модели, в ядре существует некий общий центр притяжения, вокруг которого должны двигаться нуклоны. В противоположность капельной модели здесь говорится о движении отдельных ядерных частиц внутри ядра. При этом, подобно электронам в атоме, нуклоны в ядре составляют оболочки, распределяются по энергетическим уровням и подуровням, подчиняются принципу

Паули, характеризуются спином (спин протона, как и спин нейтрона, равен  $\frac{1}{2}$ ). Полностью застроенным оболочкам соответствуют так называемые магические числа нуклонов, характеризующие их повышенную стабильность. В этом можно усмотреть некоторую аналогию с полностью застроенными электронными оболочками в атомах благородных газов – элементов, завершающих периоды таблицы Д. И. Менделеева.

Как капельная, так и оболочечная модели позволяют объяснить весьма ограниченный круг явлений. Капельная модель удовлетворительно описывает процессы деления тяжелых ядер. Оболочечная модель позволяет объяснить периодичность изменения некоторых свойств ядер.

Попытки создать модель более универсального характера привели к формулированию *обобщенной модели ядра*, в которой предполагается, что заполненные нуклонные оболочки образуют "остов" ядра, а остальные нуклоны взаимодействуют с "остовом", вызывая его деформацию. При этом движение нуклонов в заполненных оболочках носит коллективный, а вне их – индивидуальный характер.

Современные представления о строении атомного ядра базируются на квантовой механике. Ядра нельзя рассматривать как капли ядерного вещества, построенные из нуклонов-"шариков", склеенных неким особым "ядерным клеем". Ядерные частицы, как и электроны, следует характеризовать не с классической, а с квантовомеханической точки зрения, говоря о распределении плотности вероятности. По аналогии с формами орбиталей для электронов можно анализировать форму ядер, которая близка к форме эллипсоида (вытянутого или сплюсненного), а для некоторых ядер имеет более сложную конфигурацию. Форма ядра характеризует пространственное распределение вещества и заряда внутри него. Поэтому, изучая свойства, зависящие от распределения заряда внутри ядра, можно определять и его форму.

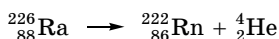
Энергетическое состояние ядра также следует характеризовать с позиций квантовой теории: совокупности протонов и нейтронов в ядре могут находиться только в определенных дискретных энергетических состояниях, характерных для данного ядра.

### 1.9.7. ЯДЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Преобразования атомных ядер, обусловленные их взаимодействиями с элементарными частицами или друг с другом, называются *ядерными реакциями*. Самопроизвольный распад ядер – *естественная радиоактивность* – сопровождается излучением трех видов.

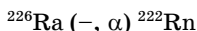
**$\alpha$ -Излучение** представляет собой поток ядер атомов гелия с зарядом +2 и массовым числом 4 ( ${}^4\text{He}$ ). Положительный заряд этих частиц объясняет факт отклонения  $\alpha$ -лучей в электростатическом поле в сторону отрицательно заряженной пластины, а сравнительно большой размер атомов гелия обосновывает значительно меньшую по сравнению с двумя другими видами излучений проникающую способность. Очевидно, при испускании такой частицы ядро теряет два протона и два нейтрона. Потеря двух протонов уменьшает атомный номер на две единицы, следовательно, результатом является образование нового химического элемента.

Например, нуклид радия-226 при потере  $\alpha$ -частицы превращается в нуклид радона-222, что может быть представлено в виде *уравнения ядерной реакции*:



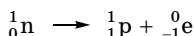
При составлении подобных уравнений следует соблюдать равенство сумм атомных номеров и сумм массовых чисел в левой и правой частях (должно быть обеспечено сохранение заряда и массы).

В ряде случаев используется и сокращенная форма записи уравнения ядерной реакции: слева записывают исходный нуклид, справа – конечный, в скобках между ними указывают сначала частицу, вызывающую данное превращение, а затем испускаемую в его результате. При этом для таких частиц применяют буквенные обозначения:  $\alpha$  ( $\alpha$ -частица),  $p$  (протон),  $n$  (нейтрон),  $d$  (ядро дейтерия – дейтрон) и т. п. Например, для рассмотренного выше  $\alpha$ -распада:

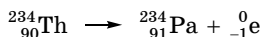


Знак "–" говорит об отсутствии бомбардирующей частицы (распад ядра происходит самопроизвольно).

**$\beta$ -Излучение** в свою очередь подразделяется на  $\beta^-$  (его обычно называют просто  $\beta$ -излучением) и  $\beta^+$ -излучение.  $\beta^-$ -Излучение представляет собой поток электронов, движущихся со скоростью, близкой к скорости света. Эти электроны возникают в результате превращения нейтрона:

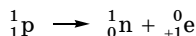


Поскольку в ядре возникает дополнительный протон, атомный номер увеличивается на единицу, происходит образование нового химического элемента, например:

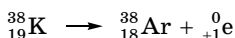


Нуклиды тория-234 и протактиния-234 обладают одинаковыми массовыми числами. Такие нуклиды называются *изобарами*.

Возникновение  $\beta^+$ -излучения обусловлено превращением протона в нейтрон, сопровождаемое испусканием позитрона – элементарной частицы, являющейся аналогом электрона, но обладающей положительным зарядом:

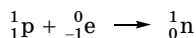


При этом атомный номер уменьшается на единицу за счет потери одного протона, а массовое число остается прежним: потеря массы одного протона компенсируется массой возникающего нейтрона. Примером ядерной реакции этого типа может служить превращение нуклида калия в нуклид аргона:

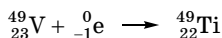


**$\gamma$ -Излучение** является жестким электромагнитным излучением с меньшими длинами волн, чем рентгеновское. Оно не отклоняется в электрическом и магнитном полях и обладает высокой проникающей способностью.

Испускание  $\gamma$ -лучей сопровождает  $\alpha$ - и  $\beta$ -распад, а также процесс электронного захвата ядром. В последнем случае ядро захватывает электрон с низкого энергетического уровня (K- или L-электрон), и один из протонов превращается в нейтрон:



Массовое число нуклида не изменяется, а атомный номер уменьшается на единицу, например:



Неустойчивые, самопроизвольно распадающиеся нуклиды называют *радионуклидами*, или *радиоактивными изотопами*. Их распад продолжается до тех пор, пока не образуются устойчивые изотопы. Устойчивые изотопы уже не подвержены радиоактивному распаду, поэтому они сохраняются в природе. Примерами могут служить  ${}^{16}\text{O}$  и  ${}^{12}\text{C}$ .

**Периодом полураспада** неустойчивого изотопа называют время, в течение которого его радиоактивность уменьшается вдвое по сравнению с исходной. Периоды полураспада могут составлять от десятиmillionных долей секунды до миллиардов лет (табл. 1.2).

Многие реакции радиоактивного распада являются составными частями более сложных последовательных ядерных реакций – так называемых *рядов радиоактивных превращений*, или *радиоактивных рядов*.

Таблица 1.2

## Периоды полураспада некоторых изотопов

Изотоп	Период полураспада	Изотоп	Период полураспада
$^{212}\text{Po}$	$3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$	$^{125}\text{Sb}$	2,7 года
$^{18}\text{Ne}$	1,5 с	$^{14}\text{C}$	$5,7 \cdot 10^3 \text{ лет}$
$^{58}\text{Mn}$	1,1 мин	$^{238}\text{U}$	$4,5 \cdot 10^9 \text{ лет}$
$^{117}\text{Tl}$	1,0 ч	$^{232}\text{Th}$	$1,39 \cdot 10^{10} \text{ лет}$
$^{47}\text{Ca}$	4,5 дня		

Каждое превращение в таком ряду приводит к образованию неустойчивого изотопа, который в свою очередь претерпевает радиоактивный распад. Исходный нуклид называют **материнским изотопом**, а образующийся – **дочерним изотопом**. На следующей стадии дочерний изотоп становится материнским, превращаясь в следующий дочерний и т. д. Эта цепь последовательных превращений продолжается до тех пор, пока результатом ядерной реакции не станет устойчивый изотоп.

Так, радиоактивный ряд урана начинается от изотопа  $^{238}\text{U}$  и в результате четырнадцати последовательных реакций ядерного распада заканчивается на устойчивом изотопе  $^{206}\text{Pb}$ . При этом суммарная потеря массы составляет 32 единицы.

На рис. 1.8 показан полный ряд радиоактивных превращений тория-232.

Почему же одни нуклиды стабильны, а другие подвергаются радиоактивному распаду? В чем причина устойчивости одних изотопов и неустойчивости других?

**Устойчивость атомного ядра** определяется не только энергией связи входящих в него частиц, но и его составом: количеством протонов и нейтронов. Устойчивые ядра характеризуются строго определенным протонно-нейтронным соотношением. Анализ показывает, что наиболее устойчивые ядра с атомными номерами менее 20 имеют соотношение между числом протонов и нейтронов 1 : 1 (например,  $^{12}\text{C}$  и  $^{16}\text{O}$ ). Кроме того, среди устойчивых изотопов преобладают нуклиды с четным числом протонов и четным числом нейтронов (например,  $^{24}\text{Mg}$  и  $^{56}\text{Fe}$ ), а ядра с нечетным числом тех и других, как правило, нестабильны и редко встречаются в природе. Очевидно, это можно сопоставить с большей энергетической выгодностью антипараллельных ядерных спинов по сравнению с параллельными. Наибольшей устойчивостью обладают нуклиды с так называемыми **магическими числами** нуклонов: 2, 8, 20, 26, 28, 50, 82 и 126. Возможно, эти числа соответствуют полностью завершенным ядерным оболочкам



Радиоактивный изотоп	Период полураспада
$^{232}_{90}\text{Th}$ $\downarrow \alpha$	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет
$^{228}_{88}\text{Ra}$ $\downarrow \beta$	6,7 года
$^{228}_{89}\text{Ac}$ $\downarrow \beta$	6,13 ч
$^{228}_{90}\text{Th}$ $\downarrow \alpha$	1,91 года
$^{224}_{88}\text{Ra}$ $\downarrow \alpha$	3,64 дня
$^{220}_{86}\text{Rn}$ $\downarrow \alpha$	56 с
$^{216}_{84}\text{Po}$ $\downarrow \alpha$	0,13 с
$^{212}_{82}\text{Pb}$ $\downarrow \beta$	10,6 ч
$^{212}_{83}\text{Bi}$ $\swarrow \beta \quad \searrow \alpha$	60,5 мин
$^{212}_{84}\text{Po}$ $\swarrow \alpha$	$3 \cdot 10^{-7}$ с ( $^{212}_{84}\text{Po}$ )
$^{208}_{81}\text{Tl}$ $\swarrow \beta$	3,1 мин ( $^{208}_{81}\text{Tl}$ )
$^{208}_{82}\text{Pb}$ Устойчивый изотоп	

**Рис. 1.8. Радиоактивный ряд тория-232**

и в определенном смысле аналогичны числу электронов, определяющих максимальную электронную стабильность атомов элементов, завершающих каждый период периодической системы Д. И. Менделеева (благородных газов): 2, 10, 18, 36, 54 и 86.

Как устойчивые, так и неустойчивые нуклиды можно получать с помощью ядерных реакций, бомбардируя ядра частицами с высокой энергией. Первое *искусственное ядерное превраще-*

ние осуществил Э. Резерфорд: в 1915 г., пропуская  $\alpha$ -лучи через азот, он получил устойчивый изотоп кислорода  $^{17}\text{O}$ . В 1935 г. Ирен и Фредерик Жолио-Кюри доказали, что в результате бомбардировки алюминия  $\alpha$ -частицами образуется радиоактивный изотоп фосфора, излучающий позитроны. За открытие *искусственной радиоактивности* ученые были удостоены Нобелевской премии.

При проведении ядерных реакций ядерную мишень бомбардируют протонами, нейтронами, электронами, что приводит к изменению ядерного состава и образованию нового химического элемента. Бомбардирующие частицы должны обладать высокой кинетической энергией для преодоления электростатических сил отталкивания со стороны мишени. Поэтому частицы разгоняют до высоких скоростей в специальных установках, называемых *ускорителями* (два их основных типа: линейный ускоритель и циклотрон).

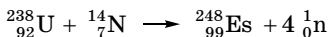
Искусственные ядерные превращения можно классифицировать по типу бомбардирующих и испускаемых в результате реакции частиц (табл. 1.3).

Таблица 1.3

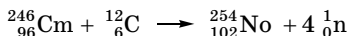
### Ядерные реакции

№	Тип	Примеры	
		Полное уравнение	Сокращенная форма
1	( $\alpha$ , p)	$^{14}_7\text{N} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{H}$	$^{14}\text{N} (\alpha, p) ^{17}\text{O}$
2	( $\alpha$ , n)	$^{27}_{13}\text{Al} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{30}_{15}\text{P} + ^1_0\text{n}$	$^{27}\text{Al} (\alpha, n) ^{30}\text{P}$
3	(p, n)	$^{23}_{11}\text{Na} + ^1_1\text{H} \rightarrow ^{23}_{12}\text{Mg} + ^1_0\text{n}$	$^{23}\text{Na} (p, n) ^{23}\text{Mg}$
4	(p, $\alpha$ )	$^9_4\text{Be} + ^1_1\text{H} \rightarrow ^6_3\text{Li} + ^4_2\text{He}$	$^9\text{Be} (p, \alpha) ^6\text{Li}$
5	(p, $\gamma$ )	$^{14}_7\text{N} + ^1_1\text{H} \rightarrow ^{15}_8\text{O} + \gamma$	$^{14}\text{N} (p, \gamma) ^{15}\text{O}$
6	(d, p)	$^{31}_{15}\text{P} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^{32}_{15}\text{P} + ^1_1\text{H}$	$^{31}\text{P} (d, p) ^{32}\text{P}$
7	(d, n)	$^{27}_{13}\text{Al} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^{28}_{14}\text{Si} + ^1_0\text{n}$	$^{27}\text{Al} (d, n) ^{28}\text{Si}$
8	(n, p)	$^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + ^1_1\text{H}$	$^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$
9	(n, $\gamma$ )	$^{59}_{27}\text{Co} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{60}_{27}\text{Co} + \gamma$	$^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$
10	(n, $\alpha$ )	$^{27}_{13}\text{Al} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{24}_{11}\text{Na} + ^4_2\text{He}$	$^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$

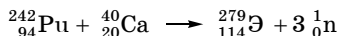
С помощью ядерных реакций были синтезированы новые химические элементы с порядковыми номерами 99 и более. С этой целью ядерная мишень бомбардируется тяжелыми частицами, например  $^{14}\text{N}$  или  $^{12}\text{C}$ . Так, элемент эйнштейний был получен в результате бомбардировки урана-238 ядрами азота-14:



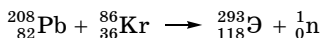
а элемент с порядковым номером 102 (нобелий) – путем бомбардировки кюрия-246 ядрами углерода-12:



В Дубне в результате проведения ядерной реакции:



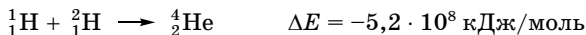
было получено два атома нового элемента (время жизни – несколько секунд). Имеется предварительная информация из США о синтезе нового элемента с порядковым номером 118, характеризующимся временем жизни 100–200 микросекунд. Этот синтез осуществлен с помощью следующей ядерной реакции:



Однако все подобные сообщения пока не подтверждены.

Среди многочисленных типов ядерных превращений можно выделить два принципиально важных: ядерный синтез и ядерное деление.

**Ядерный синтез** подразумевает слияние атомных ядер с образованием других ядер, характеризующихся большими по величине массовыми числами. При этом происходит выделение огромных количеств энергии (**термоядерная энергия**). Так, слияние ядер протия  $^1\text{H}$  и дейтерия  $^2\text{H}$  сопровождается выделением энергии порядка ста миллионов кДж/моль:



Проведение реакции ядерного синтеза требует температур порядка ста миллионов градусов, так как исходные ядра должны сталкиваться друг с другом с очень большими скоростями для преодоления электростатического отталкивания. При таких температурах вещество переходит в плазменное состояние.

Именно **плазма** является наиболее распространенной формой существования материи по Вселенной, из нее "построены" звезды и Солнце. Поэтому в звездах происходят многочисленные и разнообразные реакции ядерного синтеза, приводящие к образованию все более и более тяжелых ядер, а следовательно, и но-

вых химических элементов. Например, кислород, необходимый для поддержания жизни на нашей планете, образуется при слиянии ядер углерода-12 и гелия-4:



Время жизни звезды определяется запасом ядер, способных сливаться друг с другом (этот период может составлять миллиарды лет). Солнце состоит из 95 % водорода и 5 % смеси гелия с более тяжелыми элементами. Время жизни этой звезды, дающей жизнь нашей планете, составляет примерно  $5 \cdot 10^9$  лет.

**Ядерное деление** – это процесс расщепления ядра. В 1938 г. Отто Ган и Фриц Штрассман обнаружили присутствие радиоактивного бария в продуктах бомбардировки урана нейтронами. Дальнейшие исследования показали, что ядро  ${}^{235}\text{U}$  при поглощении нейтрона распадается с образованием двух ядер меньшей массы и выделением нескольких нейтронов. Например:



Из приведенного выше уравнения видно, что при делении каждого ядра урана-235 происходит испускание нейтронов, способных атаковать новые ядра урана. Это приводит к развитию цепного ядерного процесса.

Эта реакция была первым примером ядерного деления. Была установлена и энергия, сопровождающая это ядерное превращение, она составляет  $6,8 \cdot 10^7$  кДж на 1 грамм урана. Открытие О. Гана и Ф. Штрассмана стало поворотным моментом в развитии ядерной физики. Перед человечеством открылись невиданные до сих пор перспективы использования ядерной энергии. Однако одна из этих перспектив вела мир к катастрофе. В 1942 г. под руководством Энрико Ферми в Чикаго был пущен первый реактор для осуществления реакции урана-235 с нейтронами, а уже в 1945 г. атомные бомбы были сброшены над японскими городами Хиросима и Нагасаки. Человечество узнало о могуществе ядерной энергии не из научных публикаций и докладов ученых, а из военных отчетов о поражающей способности ядерного оружия... Лишь в 1954 г. была построена первая в мире атомная электростанция.

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

### 2.1. ВВЕДЕНИЕ

Периодический закон, сформулированный русским ученым Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 1860-е гг., представляет собой наиболее общий и значимый закон химии, позволивший не только систематизировать и обобщить свойства уже известных элементов и их соединений, но и прогнозировать свойства тех элементов, которые еще не открыты. Глубинный характер закона выводит его за рамки конкретной естественнонаучной дисциплины – химии и ставит в ряд таких достижений человеческой мысли, как работы Ньютона, Коперника, Ломоносова, Дарвина, Лобачевского и многих других из этой великой плеяды представителей человечества.

### 2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ БАЗА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Конец XVIII – начало XIX вв. в химии ознаменовались лавинообразным ростом экспериментальных данных. Это был период накопления значительного фактологического материала, описывающего химические свойства самых разнообразных веществ. Огромное количество экспериментальных фактов требовало осмысления и систематизации.

Теоретической базой химии, которой многие пророчили будущее чисто описательной науки, была *атомно-молекулярная теория*. Еще в XVII в. Роберт Бойль взял за основу своих химических представлений атомистику и стал объяснять химические превращения результатом соединения и разъединения атомов. М. В. Ломоносов использовал в своих рассуждениях два вида мельчайших частиц: "элементы" (атомы) и "корпускулы" (молекулы). Требовалось совершить переход от качественного описания химических превращений к количественным его характеристикам, разработать количественные основы атомистической теории.

Работы в этом направлении дали химической науке ее основные законы: законы сохранения вещества (Михаил Васильевич Ломоносов, 1748 г. и Антуан Лоран Лавуазье, 1798 г.), закон постоянства состава (Жозеф Луи Пруст, 1799 г.), закон кратных отношений (Джон Дальтон, 1803 г.), закон объемных отношений (Жозеф Луи Гей-Люссак, 1808 г.), закон Авогадро (Амедео Авогадро, 1811 г.).

Острой необходимостью стала и выработка единой терминологии. *Химическим элементом* стали называть такие простые вещества, которые не могут быть разложены на другие вещества и не могут быть превращены в другие простые вещества (это определение было предложено Робертом Бойлем). Для обозначения элементов стали использовать специальные символы – одна или две (в случае совпадения) буквы их латинских названий, а для указания числа атомов элементов в химических соединениях применять надстрочные (а не подстрочные, как сейчас) индексы. В 1803 г. Джон Дальтон ввел понятие "атомный вес"\*.

Однако терминологическая неоднозначность в определении понятий "молекула" и "атом" серьезно тормозила развитие атомно-молекулярного учения. Кроме того, существовали одновременно две шкалы атомных весов: одна для неорганических, а вторая для органических соединений. Для выработки единой точки зрения был созван первый международный съезд химиков, который состоялся в сентябре 1860 г. в Карлсруэ (Германия).

На съезде были приняты используемые и в настоящее время символы химических элементов, правила написания химических формул и уравнений химических реакций, а также понятия "атом" и "молекула", сформулированные Станислао Канницаро:

*атом – наименьшая частица элемента в молекулах простых и сложных веществ;*

*молекула – наименьшая частица вещества, которая способна существовать самостоятельно и не может дробиться далее без потери основных химических свойств данного вещества.*

Съезд в Карлсруэ был важной вехой в осмыслении актуальности систематизации свойств химических элементов, их классификации.

## 2.3. СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ДО Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Одну из наиболее ранних попыток классификации элементов (точнее – "простых тел") предпринял Антуан Лоран Лавуазье в 1789 г. Лавуазье предложил "Таблицу простых тел", в которой

---

\* В настоящее время используется термин "атомная масса".

все известные тогда простые вещества (к которым добавлялись теплота и свет) распределялись на четыре группы:

- 1) теплота, свет, кислород, азот, водород;
- 2) сера, фосфор, углерод и радикалы кислот;
- 3) металлы (медь, олово, свинец, цинк, серебро и т. д.);
- 4) "простые землистые вещества, способные давать соли": известь, барит, глинозем, кремнезем.

Таким образом, таблица Лавуазье представляла собой первую попытку классификации элементов по их химическим свойствам.

В 1817 г. Иоганн Вольфганг Деберейнер впервые сопоставил атомные массы некоторых элементов и открыл интересную закономерность. Так, Деберейнер установил, что атомная масса стронция приблизительно равна среднему арифметическому суммы атомных масс кальция и бария. Он выделил несколько групп элементов, обладающих сходными физическими и химическими свойствами, и обнаружил, что при расположении элементов, проявляющих общность химических свойств, по возрастанию их атомных масс, масса каждого из трех элементов оказывается приблизительно равной среднему арифметическому суммы атомных масс соседних элементов. Деберейнер назвал такие семейства элементов *триадами*, поэтому найденная им и окончательно сформулированная в 1829 г. закономерность получила название **закона триад**. Для известных в то время элементов им были составлены четыре триады:

литий	кальций	сера	хлор
натрий	стронций	селен	бром
калий	барий	теллур	иод

Деберейнер пытался составить и другие триады из родственных по свойствам элементов, но каждый раз ему недоставало третьего элемента, например Р и As, Sb и Bi. Если бы он не искал непременно *триады*, он мог бы заметить связь между четырьмя элементами: Р, As, Sb, Bi.

Однако именно триады долгое время считались единственно верной основой для построения систем элементов, и все последующие изыскания в этой области преследовали цель сгруппировать все известные к тому времени химические элементы именно в триады.

Дальнейшие исследования в области классификации элементов также базировались на сопоставлении величин атомных масс. Так, в 1850 г. Макс Петтенкофер обратил внимание на то обстоятельство, что атомные массы элементов отличаются друг от друга на величины, кратные 8. На работы Петтенкофера явно

оказало влияние открытие гомологических рядов органических соединений: он попытался выявить некий аналог гомологической разности. В своих рассуждениях Петтенкофер, наконец, отказался от триад элементов и предположил наличие существенно более общих связей между величинами атомных масс.

В 1851 г. Жан Батист Андре Дюма, специализирующийся в области органической химии, поддержал идею Петтенкофера о существовании правильных численных соотношений между атомными массами элементов и составил простые математические формулы для расчета атомных масс в отдельных группах сходных по свойствам элементов.

В 1857 г. была опубликована таблица Ленссена, состоящая из двадцати триад элементов. В каждой триаде Ленссен рассчитал атомную массу среднего элемента на основании атомных масс крайних элементов методом Деберейнера и получил неплохое соответствие экспериментальным данным. Кроме того, он построил объединения из 9 элементов, названные им эннеадами (от греческого названия числительного 9). Например, одна из эннеад выглядела так:

калий	барий	кадмий
натрий	стронций	цинк
литий	кальций	магний

Пользуясь триадами и эннеадами, Ленссен пытался рассчитывать и атомные массы неизвестных элементов.

Впоследствии Д. И. Менделеев, отдавая дань своим предшественникам, занимавшимся поиском закономерностей в величинах атомных масс и побудившим его тем самым "к поискам закона", в первую очередь назвал именно эти два имени – Дюма и Ленссен.

Из других попыток классификации элементов по их атомным массам, осуществленных в 1850-е гг., следует назвать таблицу Леопольда Гмелина – автора известного справочного руководства по неорганической химии. В 1853 г. эту таблицу дополнил Гладстон, включив в нее некоторые редкоземельные элементы. Таблица Гмелина – Гладстона представляла собой набор триад, тетрад ("тетра" означает 4) и пентад ("пента" означает 5) элементов, расположенных в порядке возрастания их атомной массы (иногда этот порядок нарушался).

В 1860-е гг. характер исследований в области систематизации химических элементов существенно изменился. Внимание исследователей было обращено на группы химически сходных элементов. Стали публиковаться всевозможные таблицы элементов, авторы которых преследовали разные цели. Одни пытались проил-



люстрировать генезис элементов из некоторой "первичной материи", другие анализировали все те же различия атомных масс и пытались выявить закономерности в изменении этих величин.

В 1857 г. появилась первая таблица Одлинга, в которой 49 элементов были разбиты на 13 групп. В течение нескольких лет Одлинг совершенствовал и расширял свою таблицу – в варианте 1864 г. в ней присутствовал уже 61 элемент. В таблицах Одлинга элементы перечислялись в порядке возрастания атомных масс (для некоторых элементов они были вдвое меньше истинных, поэтому правильная последовательность элементов нарушалась) и располагались в трех колонках, причем условие химического сходства элементов далеко не всегда выполнялось.

В 1863 г. Александр Эмиль Бегюйе де Шанкуртуа предложил расположить элементы по спирали на поверхности цилиндра в порядке возрастания их относительной атомной массы. Цилиндр был разделен на вертикальные полосы, и элементы со сходными физическими и химическими свойствами оказывались на одной и той же вертикали. Работа де Шанкуртуа не получила признания в научных кругах, хотя того явно заслуживала.

В том же 1863 г. Джон Александер Рейна Ньюлендс, анализируя триады элементов, заметил, что между элементами, входящими в состав каждой триады, располагается строго определенное число других элементов. Если расположить элементы в порядке возрастания их атомных масс, то каждый восьмой элемент в какой-то мере подобен первому. Будучи не только химиком, но и музыкантом, Ньюлендс увидел в этом аналогию с положением нот в музыкальной октаве и назвал обнаруженную им закономерность **законом октав**. В 1865 г. он построил таблицу, в которой расположил все известные тогда 63 элемента в порядке возрастания "атомных номеров" (т. е. атомных масс). Первые три ряда этой таблицы выглядели так:

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

Нетрудно заметить, что после 17 элементов (последний из них Ca) логика в расположении элементов явно нарушается: например, Mn мало похож по свойствам на P, а Fe – на S и т. д. Однако важнейшим достижением Ньюлендса была идея о периодичности свойств элементов, которая, правда, не была им осознана и четко сформулирована.

Следующий этап поисков закономерностей в классификации элементов по их атомным массам связан с именем Лотара Юлиуса Мейера. В 1864 г. им была опубликована таблица, в которой

44 из известных тогда 63 элементов были расположены в порядке возрастания атомных масс в шести столбцах в соответствии с их высшей валентностью по водороду. Группы включали в себя столбцы элементов, начиная с Li, Be, C, N, O, F. Таким образом, в таблицу вошли далеко не все элементы, а их свойства ограничивались валентностью по водороду. По этим причинам таблица Мейера носила довольно частный характер.

В декабре 1869 г. (т. е. уже после первой публикации таблицы Д. И. Менделеева) Мейер опубликовал расширенный вариант своей таблицы, куда включил уже 57 элементов. Это был значительный шаг вперед. Мейер проанализировал график зависимости атомного объема элементов от их атомной массы, который показывал наличие четкой периодической зависимости. Этот график и послужил основой для создания таблицы элементов.

Подводя итоги исторического анализа состояния химии в 1850–1860-е гг., можно отметить, что идеи о периодичности, представления об атомной массе как основании для классификации химических элементов буквально "витали в воздухе". Речь шла лишь о том, кому из исследователей удастся наиболее успешно (для дальнейшего развития науки) обобщить накопленный к тому времени материал, абстрагироваться от многочисленных конкретных фактов и придать обнаруженным закономерностям наиболее общий характер, найти наиболее общие связи и выявить наиболее глубокие закономерности.

## **2.4. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

В 1869 г. Д. И. Менделеев предложил таблицу, в которой элементы были расположены по возрастанию их атомных масс. Первая таблица элементов, озаглавленная им "Опыты системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве", содержащая все известные в то время 63 химических элемента, была составлена и подписана автором 1 марта 1869 г. Таблица была напечатана на русском и французском языках и разослана 13 марта 1869 г. многим русским и зарубежным химикам. 19 марта того же года друг Менделеева, профессор Н. А. Меншуткин зачитал на заседании Русского Химического общества сообщение о периодическом законе (сам автор был в этот день нездоров). В более позднем варианте 1871 г. (он оказался по мнению Д. И. Менделеева более кратким и четким) формулировка периодического закона звучала так:

*"Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости (т. е. правильно повторяются) от их атомного веса".*

Таблица элементов стала иллюстрацией выявленной Д. И. Менделеевым четкой закономерности, названной им периодическим законом. Менделееву удалось выявить всеобщую связь между отдельными элементами, группами сходных и несходных элементов, т. е. дать естественную классификацию химических элементов в целом. Атомные массы служили основанием для классификации, однако не были единственным основополагающим моментом в расположении элементов. Чисто арифметические соотношения между атомными массами элементов не ставились во главу угла. Положение элементов в таблице базировалось прежде всего на их свойствах, а также формах их соединений. Сведения о свойствах и составе соединений, публиковавшиеся в то время в научной печати, были подчас противоречивыми и неполными, что побудило Д. И. Менделеева взяться за самостоятельные исследования.

Свойства элементов автор таблицы подразделял на качественные и количественные. Под качественными он понимал металлические и неметаллические свойства элементов, а также их способность образовывать кислоты или основания (т. е. кислотно-основные свойства). К количественным он относил температуры кипения или плавления простых веществ, атомные объемы, плотность, теплоемкость, реакционную способность по отношению к кислороду, галогенам, воде и другие. Особое внимание было уделено формам соединений, в частности оксидов и гидридов. В последующих вариантах таблицы формы этих соединений были приведены под каждым столбцом элементов. Например, все элементы, отнесенные Д. И. Менделеевым к I группе, образовывали оксиды состава  $R^2O^*$ , ко II группе –  $RO$ , к III –  $R^2O^3$ , к IV –  $RO^2$  и т. д.

В ряде случаев Д. И. Менделееву пришлось нарушить последовательность в расположении элементов. Так, ему пришлось поместить иод (атомная масса 126,9) после теллура (атомная масса 127,6). Атомные массы некоторых элементов, по мнению Д. И. Менделеева были определены неверно. В частности, это относилось к титану, золоту, платине. Действительно, позднее ошибки в измерениях были исправлены, и значения атомных масс откорректированы.

Серьезным испытанием периодической системы было открытие целого семейства новых элементов – благородных газов: в 1893 г. Джон Рэлей и Уильям Рамзай открыли аргон, а пятью годами позже были обнаружены гелий, неон, криптон и ксенон.

---

\* Здесь сохранена система надстрочных индексов, используемая Д. И. Менделеевым.

Эти элементы не были предсказаны Д. И. Менделеевым и места в таблицы для них "забронированы" не были. Однако введение в таблицу дополнительной нулевой группы элементов решило все проблемы. Это расширило таблицу, но никоим образом не нарушило логику ее построения. "По видимости, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает", – пророчески предрекал Д. И. Менделеев.

В тех случаях, когда логика в расположении элементов нарушалась, автор оставлял пустые клетки, которые по его предположениям должны были занять еще не открытые элементы. В то время это звучало фантастически. Однако убежденность автора таблицы в том, что открытие новых элементов – дело ближайшего будущего, подкреплялась составленными им прогнозами относительно свойств этих элементов. Причем предсказывалась не только атомная масса, но и такие свойства, как температура плавления простого вещества, "удельный вес" и "удельный объем", способность к окислению на воздухе, отношение к воде, формулы важнейших соединений и их свойства.

Так, Д. И. Менделеев предсказал свойства элементов, названных им "эка-алюминием", "эка-бором", "эка-кремнием" ("эка" в переводе с санскрита означает "один"). Эти прогнозы блестяще подтвердились еще при жизни ученого: в 1875 г. Лекок де-Буабодран открыл элемент галлий ("эка-алюминий"), в 1879 г. Ларс Фредерик Нильсон – элемент скандий ("эка-бор"), а в 1886 г. Клеменс Александр Винклер – элемент германий ("эка-кремний"). Установленные экспериментальным путем свойства этих элементов и ряда их соединений удивительнейшим образом совпали с прогнозом Д. И. Менделеева. Именно с 1875 г. периодический закон и таблица Д. И. Менделеева получили всеобщее признание. В течение многих лет именно прогностический характер периодической системы Д. И. Менделеева составлял главную ее ценность.

В последующие после первого опубликования таблицы элементов годы работа над ней активно продолжалась. Первый вариант таблицы можно было бы назвать лишь эскизом, в ней даже расположение периодов и групп было иным: периоды располагались вертикально, а группы – горизонтально. Последний прижизненный вариант Д. И. Менделеева 1906 г. содержал уже 71 элемент. В этом варианте таблицы элементы были распределены по горизонтальным строкам – *периодам* (рядам) и восьми вертикальным столбцам – *группам*.

За прошедшие с 1869 г. 136 лет таблица Д. И. Менделеева пережила многие попытки своей трансформации. Было предложено более 500 вариантов графического отображения периоди-

ческого закона, из них около 80 % в виде таблиц, остальные – разнообразны: геометрические фигуры, математические кривые (предлагались спиральные, пирамидальные, сочлененные, круговые, шарообразные, гиперболоидные и другие формы таблицы). В настоящее время общепринятыми формами таблицы являются короткопериодный и длиннопериодный варианты (см. Приложения 1 и 2). Длиннопериодный вариант таблицы утвержден IUPAC\* в качестве основного.

Химики широко пользуются и электронными версиями таблицы Д. И. Менделеева, позволяющими практически мгновенно вывести на экран дисплея информацию о любом из известных химических элементов, его свойствах и свойствах его соединений. Периодическая система Д. И. Менделеева – уникальная "база данных", ее информационную емкость трудно переоценить.

В каждой клетке таблицы приведен символ химического элемента, его название, порядковый номер и относительная атомная масса ( $A_r$ ). Нетрудно заметить, что точность, с которой приведены значения  $A_r$  для разных элементов, весьма различна. Так, в таблице можно найти такие величины  $A_r$  для элементов фосфора (P), стронция (Sr) и осмия (Os): 30,97376; 87,62 и 190,2. Дело в том, что распределение изотопов некоторых элементов в природных веществах (например, минералах) подвержено колебаниям, подчас даже в разных геологических образцах одного и того же минерала отклонения от среднего значения весьма существенны. Для подобных элементов (к их числу относятся, в частности, Li, Kr, Sr, Pb) определять значения  $A_r$  с точностью до пяти значащих цифр после запятой не имеет смысла. Высокая точность определения  $A_r$  целесообразна в случае постоянства изотопного состава элемента, а также для так называемых элементов-одиночек – они представлены в природе единственным стабильным изотопом (например, Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, I, Au, Bi). В ряде случаев можно увидеть в таблице значения  $A_r$  в квадратных скобках. Это означает, что указано массовое число наиболее долгоживущего изотопа.

Химические элементы в периодической системе образуют горизонтальные строки – **периоды** и вертикальные столбцы – **группы**. Нумерация периодов представлена в таблице в столбце слева от таблицы, нумерация групп – в верхней строке над таблицей.

В короткопериодном варианте таблицы группы нумеруют римскими цифрами. Группы элементов состоят из **подгрупп**. Под-

---

\* IUPAC ("The International Union of Pure and Applied Chemistry") – Международный союз теоретической и прикладной химии.

группы подразделяются на главные (их обозначают буквой А) и побочные (их обозначают буквой В). В длиннопериодном варианте таблицы подгруппы следует нумеровать арабскими цифрами от 1 до 18 (см. Приложение 2).

Некоторые подгруппы имеют свои собственные названия. Так, элементы главной подгруппы I группы (Li – Fr) называют щелочными металлами, элементы главной подгруппы VII группы (F – At) – галогенами, элементы главной подгруппы VI группы (O – Po) – халькогенами. Название “пникогены” для элементов главной подгруппы V группы (N – Bi) предложено, но пока не утверждено IUPAC. В главной подгруппе VIII группы находятся элементы, называемые благородными газами (первоначальное название “инертные газы” утратило свою актуальность после того, как экспериментальным путем были получены соединения некоторых из них – фториды и оксиды).

Внизу под таблицей находятся две строки элементов – лантаноиды и актиноиды. Их названия происходят от названий родоначальников – лантана и актиния (“лантаноид” по-гречески означает “подобный лантану”, “актиноид” – “подобный актинию”).

## **2.5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА**

Если форма таблицы элементов за время ее существования практически не претерпела существенных изменений, то сам принцип расположения в ней химических элементов коренным образом изменился. Современная концепция периодичности свойств химических элементов базируется на квантово-механической модели строения атома.

Причины периодичности свойств элементов по вполне объективным причинам (теории строения атома просто не существовало!) к концу XIX в. установлены не были и периодический закон на том этапе развития правильнее называть постулатом. История химии содержит немало примеров, когда на каком-то этапе осмысления экспериментальных данных рождалась некая гипотеза (подчас достаточно безумная для своего времени), не находящая объяснений и не подтверждаемая точными математическими выкладками. И только время расставляло все по своим местам. Безумная, сенсационная гипотеза со временем находила самое естественное обоснование и занимала свое скромное место в составе гораздо более общей теории или системы понятий. Так, например, закон Лавуазье – Лапласа превратился в иллюстрацию об-

щего закона сохранения энергии, а термохимия стала лишь областью химической термодинамики.

Современную теорию строения атома можно уподобить лучу прожектора, осветившему систему элементов, мерцающую до этого в неверном пламени свечи, колеблющемся на ветру. Все стало более четким и понятным. Правда, на сегодняшний день в таблице Д. И. Менделеева немало аномалий. Но они лишь подчеркивают многогранность и многоликость Природы, не терпящей ординарности и примитивной прямолинейности в описании ее явлений.

После установления соответствия между порядковым номером элемента в таблице Д. И. Менделеева и зарядом ядра его атома (Генри Гвин Джефрис Мозли, 1913 г.) стало очевидным, что именно заряд ядра атома предопределяет последовательность расположения элементов. Современное понятие химического элемента звучит так:

***Элемент – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.***

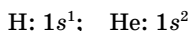
Периодичность в изменении свойств химических элементов не связана непосредственно с атомными массами, однако последовательность в расположении элементов по атомным массам практически совпала с той, которая принята сегодня – в порядке возрастания зарядов ядер их атомов (атомных номеров). Сегодня, когда точность измерений атомных масс достаточно высока, существуют по крайней мере три пары элементов, расположение которых не соответствует значениям их атомных масс. Это кобальт и никель, аргон и калий, теллур и иод. Последняя аномалия сохранилась со времен Д. И. Менделеева, хотя он и ожидал, что действительная атомная масса теллура окажется меньше, чем у иода. Впрочем, это не помешало ему расположить эти элементы правильно.

Теория строения атома позволила дать четкое обоснование периодической системе Д. И. Менделеева, объяснив причины периодичности изменения свойств элементов. ***Современная формулировка периодического закона*** имеет вид:

***Свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов.***

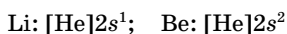
Химические элементы располагаются в системе в порядке возрастания их атомных номеров, а следовательно, зарядов ядер их атомов и соответственно числа электронов. При переходе от одного элемента к другому происходит закономерное увеличение числа электронов на единицу. При этом электроны заполняют энергетические уровни и подуровни в соответствии с рассмотренными выше правилами (принцип наименьшей энергии, принцип Паули).

В атомах элементов **1 периода** застраивается первый энергетический уровень:

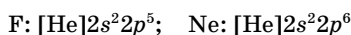
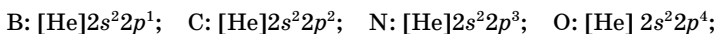


Этот период – самый короткий в системе элементов, так как первый энергетический уровень способен "вместить" только два электрона.

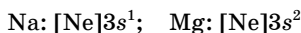
**2 период** включает в себя восемь элементов от лития до неона. В атомах этих элементов происходит застройка второго энергетического уровня, включающего два подуровня: *s* и *p*. Емкость второго энергетического уровня составляет 8 электронов –  $s^2p^6$ . Первые два элемента – литий и бериллий относятся к семейству ***s-элементов*** в их атомах заполняется *2s*-подуровень:



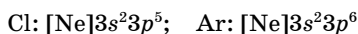
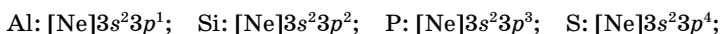
Далее следуют шесть ***p-элементов***, в атомах которых застраивается *2p*-подуровень:



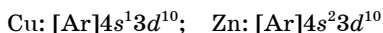
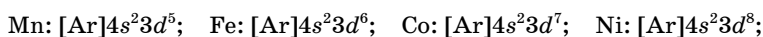
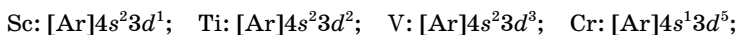
Элементы **3 периода** характеризуются застройкой третьего энергетического уровня. В соответствии с конфигурацией  $3s^23p^6$  таких элементов восемь – от натрия до аргона. Вновь период открывается двумя *s*-элементами:



За ними следуют шесть элементов *p*-семейства:



Несмотря на то, что на третьем энергетическом уровне имеется еще и *d*-подуровень, *d*-элементов в 3 периоде нет. Это объясняется тем, что подуровень *3d* заполняется после *4s* (см. последовательность заполнения энергетических подуровней). Следовательно, *d*-элементы могут появиться только в **4 периоде**. Число элементов в этом периоде составляет 18, что отвечает электронной конфигурации  $4s^23d^{10}4p^6$ . 4 период (как и два предыдущих) начинается с двух *s*-элементов (K и Ca) и завершается шестью *p*-элементами (от Ga до Kr). Однако между ними вклиниваются десять элементов, в атомах которых происходит застройка *3d*-подуровня (элементы ***d-семейства***):





Следует обратить внимание на электронные конфигурации элементов Cr и Cu: здесь учтен эффект, называемый "электронным перескоком" (см. разд. 1.8).

**5 период** построен аналогично предыдущему и содержит также 18 элементов: два элемента *s*-семейства (Rb и Sr), десять *d*-элементов (от Y до Cd) и шесть *p*-элементов (от In до Xe).

Увеличение числа элементов до 32 в **6 периоде** вызвано застройкой *4f*-подуровня, вмещающего в себя 14 электронов. 14 элементов, в атомах которых застраивается третий снаружи *f*-подуровень, относят к *f*-элементам. *f*-Элементы 6 периода называют *лантаноидами*. Элементы данного электронного семейства принято выносить за пределы таблицы в виде отдельной строки. Последнее объясняется тем, что расположение элементов по вертикали – по группам элементов – предполагает аналогичное строение валентного электронного слоя (электронов внешнего уровня и предвнешнего *d*-подуровня). По этой причине все лантаноиды должны находиться в той же клетке таблицы, что и сам лантан. Удобнее, поставив у лантана знак сноски, выделить эти элементы в отдельную строку.

**7 период** является незавершенным. В настоящее время можно с уверенностью утверждать о наличии в нем двух элементов *s*-семейства (Cs и Ba), четырнадцати элементов *f*-семейства – *актиноидов* (от Th до Lr) и семи *d*-элементов (от Ac до Mt). Имеется предварительная информация о синтезе некоторых элементов с большими порядковыми номерами. Так, по сообщениям из Германии в 1994 г. там синтезированы элементы 110 и 111 в количестве нескольких атомов. Стабильность элемента 111 оценивалась временным интервалом в 0,0015 секунд. 28 октября 2000 г. средства массовой информации сообщили о синтезе элемента с порядковым номером 116, время "жизни" которого оценивалось 50 миллисекундами, а в феврале 2004 – о синтезе элементов 113 и 115. Это произошло в России, в Дубне, в Объединенном институте ядерных исследований. Правда, сообщения носили предварительный характер.

Работы по синтезу новых химических элементов в настоящее время активно продолжаются в России, США и Германии. Есть предположения о том, что элементы с порядковыми номерами в интервале 122–124 должны обладать большей стабильностью, чем элементы 100–112.

Итак, подводя итоги, можно заключить:

*Периодическая система Д. И. Менделеева является естественной классификацией химических элементов по электронным конфигурациям их атомов.*

Действительно, систему элементов можно рассматривать как иллюстрацию приведенного выше ряда заполнения энергетиче-

ских подуровней: переход от одного элемента к другому сопровождается закономерным изменением электронной конфигурации их атомов: каждый вновь поступающий электрон занимает тот или иной энергетический подуровень в строгом соответствии с рядом заполнения. Число элементов в каждом периоде определяется емкостью соответствующего энергетического уровня.

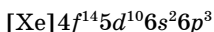
Если составить электронные формулы всех известных на сегодняшний день химических элементов и расположить их по принципу аналогии электронных конфигураций валентного слоя, то можно самостоятельно воссоздать таблицу Д. И. Менделеева.

Понимание взаимосвязи между электронной конфигурацией валентного слоя и положением элемента в периодической системе позволяет составлять электронную формулу атома более рациональным путем. Например, электронные формулы элементов с порядковыми номерами 43 (технеций) и 83 (висмут) можно вывести, исходя из следующих соображений.

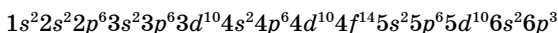
Технеций располагается в таблице в 5 периоде, подгруппе VIIВ (побочная подгруппа VII группы). Это говорит о том, что последний энергетический уровень в его электронной формуле – пятый, а число валентных электронов, равное номеру группы, – семь. Чтобы выяснить, как распределены семь его валентных электронов по энергетическим подуровням, проанализируем расположение элемента в периоде. В своем периоде технеций стоит после *двух* элементов *s*-семейства (рубидия и стронция) *пятым* по счету *d*-элементом. Следовательно, его валентные электроны имеют конфигурацию:  $4d^55s^2$ . Энергетические подуровни, предшествующие данным, застроены полностью. Это отвечает электронной формуле благородного газа предыдущего периода – криптона. Поэтому можно записать электронную формулу технеция в виде:  $[\text{Kr}]4d^55s^2$  или полностью:  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^55s^2$ .

Висмут – элемент 6 периода, подгруппы VA (главная подгруппа группы V). Следовательно, внешний (последний в формуле) энергетический уровень, заполняемый электронами его атома, – шестой, а число валентных электронов (равное номеру группы) – пять. Шестой период начинается с двух *s*-элементов (цезий и барий), обеспечивающих конфигурацию  $6s^2$ . Далее следует семейство *d*-элементов, добавляющих конфигурацию  $5d^{10}$ . Следует учесть, что после первого *d*-элемента – La следует 14 элементов семейства лантаноидов, которые добавляют конфигурацию  $4f^{14}$ . Наконец, завершается период семейством *p*-элементов, в котором висмут занимает третью позицию (после таллия и свинца). Следовательно, конфигурация валентного слоя имеет вид:  $6s^26p^3$ . Все предыдущие электронные слои застроены полностью.

Это позволяет вывести сокращенную



и полную



электронные формулы висмута.

Теория строения атома позволила ответить и на вопрос о *причинах периодичности свойств элементов*. Под периодической зависимостью понимается повторение значений некоторой функции через определенный интервал значений аргумента. Поскольку свойства элементов определяются в первую очередь структурой валентного слоя их атомов, то в пределах периода, где эта структура постоянно изменяется в результате добавления электрона при переходе от одного элемента к другому, аналогии в свойствах элементов не наблюдается. Однако как только период заканчивается и мы переходим к следующему электронные конфигурации валентного слоя начинают повторяться. Элементы одной и той же подгруппы (*главные подгруппы* образованы *s*- и *p*-элементами, а *побочные подгруппы* – *d*- и *f*-элементами) демонстрируют аналогичность в свойствах, так как их атомы характеризуются сходными электронными конфигурациями. Например, щелочные металлы – элементы главной подгруппы I группы (подгруппа IA) обладают электронной конфигурацией  $s^1$ , а галогены – элементы главной подгруппы VII группы (подгруппа VIIA) – конфигурацией  $s^2p^5$ .

Итак:

*Причина периодичности свойств химических элементов заключается в периодической повторяемости сходных электронных конфигураций валентного слоя электронов их атомов.*

## 2.6. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Химические элементы можно классифицировать не только по характеру застройки их электронных конфигураций, но и по их свойствам. Классификация химических элементов по свойствам подразумевает их деление на:

**металлы** – элементы главных подгрупп с числом валентных электронов от 1 до 3 (подгруппы IA, IIA, IIIA, кроме элемента бора), а также германий, олово, свинец, сурьма, висмут и полоний;

**неметаллы** – бор и элементы главных подгрупп с числом валентных электронов от 4 до 7 (подгруппы IVA, VA, VIA, VIIA), кроме германия, олова, свинца, сурьмы, висмута и полония;

**переходные элементы** – элементы побочных подгрупп (IB–VIII); в виде простых веществ ведут себя как металлы;

**благородные газы** – элементы подгруппы VIIA, атомы которых отличаются наиболее стабильными электронными конфигурациями (полностью застроенные энергетические подуровни  $s^2p^6$ , для гелия  $s^2$ ) и, как следствие, крайне низкой реакционной способностью.

Однако следует отметить, что классификация элементов на металлы и неметаллы весьма условна. Пожалуй, лишь для  $s$ -элементов (подгруппы IA и IIA) отнесение к металлам однозначно. В общем случае переход от металлических свойств к неметаллическим происходит довольно плавно: некоторые элементы проявляют и те, и другие. В природе одних из них преобладают металлические, в природе других – неметаллические свойства. В случае  $p$ -элементов можно провести условную диагональную линию, которая *приблизительно* отделяет металлы от неметаллов (рис. 2.1). При этом “пограничные” элементы как раз и демонстрируют двойственность своего химического поведения. Раньше для обозначения подобных элементов применялись термины “полуметаллы” или “металлоиды”. В настоящее время эти термины считаются устаревшими.

Любой период, кроме самого короткого – первого, начинается с типичных металлов (первые элементы периода – наиболее активные щелочные металлы) и заканчивается благородным газом. В четвертом и пятом периодах между ними появляются десять переходных элементов  $d$ -семейства. Их называют вставными декадами (“дека” означает десять). В шестом и седьмом периодах к ним добавляются переходные элементы  $f$ -семейства. Свойства переходных элементов различаются между собой крайне незначительно,

<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>

Рис. 2.1. Деление  $p$ -элементов на металлы и неметаллы

так как различия в их электронных конфигурациях проявляются главным образом на предвнешнем  $d$ - или третьем снаружи  $f$ -подуровне соответственно. Переходные элементы триад: Fe–Co–Ni; Ru–Rh–Pd; Os–Ir–Pt включают в побочную подгруппу VIII группы (подгруппа VIIIB).

О каких же свойствах элементов идет речь в формулировке периодического закона? Выделим из них некоторые:

- металлические свойства (энергия ионизации),
- неметаллические свойства (энергия сродства к электрону),
- электроотрицательность,
- атомный радиус.

При обсуждении свойств необходимо учитывать их деление на микроскопические и макроскопические. Следует различать свойства химических элементов, например Mg, Fe, Ag, и свойства реальных веществ: магния, железа, серебра. В первом случае объектом рассмотрения являются изолированные атомы с их электронной структурой, энергией ионизации, атомными и ионными радиусами и т. п. Во втором – совокупность большого числа таких атомов, взаимодействие между которыми существенно изменяет свойства каждого из них.

Периодически изменяются также формы и свойства соединений элементов.

### 2.6.1. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Под *металлическими* (или *восстановительными*) *свойствами* элементов понимают способность их атомов к отдаче валентных электронов.

Металлические свойства наиболее характерны для элементов, атомы которых имеют небольшое число электронов на внешнем энергетическом уровне. Очевидно, движущей силой этого процесса является стремление атомов приобрести наиболее стабильную восьмизлектронную конфигурацию благородных газов. При малом числе валентных электронов атому энергетически выгоднее отдать их другим атомам в процессе взаимодействия и приобрести конфигурацию благородного газа предыдущего периода.

Количественно эту тенденцию характеризуют с помощью *энергии ионизации*.

Энергия ионизации (обозначается буквой  $I$  от "Ionization") – это минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома. Под ионизацией понимается процесс перевода нейтрального атома в заряженную частицу – ион. При отрыве электрона от атома последний превращается в положительно заряженный ион. В зависимости от того который по счету электрон отрывают от атома, энергия ионизации может быть первой ( $I_1$ ), второй ( $I_2$ ), третьей ( $I_3$ ) и т. д. Энергия ионизации выражается

в кДж/моль. Затратам энергии на осуществление ионизации атома отвечают положительные значения энергии ионизации (эндотермический процесс).

Одним из экспериментальных методов определения энергии ионизации является метод электронного удара. При этом атомы в газе подвергаются бомбардировке электронами, получающими необходимую энергию за счет определенной разности потенциалов. Минимальное значение разности потенциалов, необходимое для того, чтобы электронный удар вызвал ионизацию нейтрального атома, называют *потенциалом ионизации*. Потенциалы ионизации принято измерять в электронвольтах (эВ):  $1 \text{ эВ} = 96 \text{ кДж}$ .

Изменения величин первых энергий ионизации для *s*- и *p*-элементов носят достаточно четкий периодический характер. В пределах *периода* системы элементов с ростом порядкового номера происходит закономерный рост числа валентных электронов и увеличение эффективного заряда ядра (под эффективным понимаем величину заряда ядра с учетом экранирования его электронами), что проявляется в общей тенденции – ослаблении металлических свойств и соответственно возрастании энергии ионизации. Однако, как и многие другие свойства элементов, рассмотренные ниже, изменение энергии ионизации носит не монотонный, а скачкообразный характер (рис. 2.2).

Тем не менее общая, преобладающая тенденция в изменении энергии ионизации достаточно очевидна.

Наименьшей энергией ионизации обладают щелочные металлы (подгруппа IA), наибольшей – благородные газы (подгруппа VIIA). Например, первая энергия ионизации щелочного металла лития составляет 520 кДж/моль, тогда как для представителя благородных газов неона она равна 2080 кДж/моль.

В пределах *подгруппы* системы элементов металлические свойства *s*- и *p*-элементов усиливаются с ростом порядкового номера элемента, так как при одном и том же числе валентных электронов происходит увеличение атомного радиуса, приводящее к все большей удаленности валентных электронов от ядра и ослаблению силы его притяжения.

Так, щелочные металлы, атомы которых имеют валентную конфигурацию  $s^1$ , различаются номером энергетического уровня, соответствующего этому единственному валентному электрону:

Li	–	$2s^1$	(элемент 2 периода)
Na	–	$3s^1$	(элемент 3 периода)
K	–	$4s^1$	(элемент 4 периода)
Rb	–	$5s^1$	(элемент 5 периода)
Cs	–	$6s^1$	(элемент 6 периода)
Fr	–	$7s^1$	(элемент 7 периода)

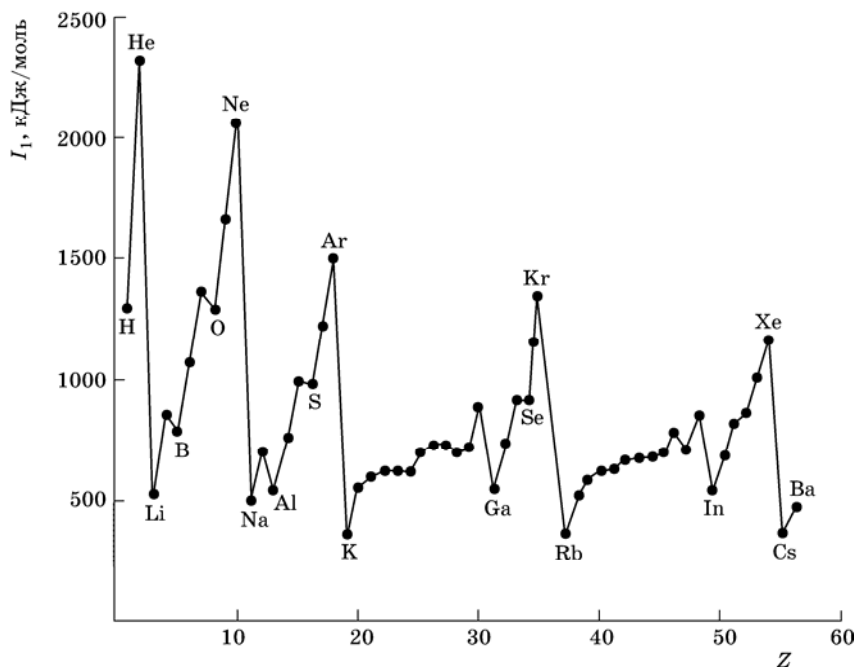


Рис. 2.2. Первые потенциалы ионизации элементов

Валентному уровню атома лития предшествует всего один энергетический уровень, в то время как валентный уровень франция – седьмой по счету. Очевидно, что при такой относительной удаленности валентного электрона франция от положительно заряженного ядра, сила его притяжения ядром будет существенно меньше, чем в случае лития, что приводит к тому, что среди щелочных металлов – элементов с наиболее сильно выраженными металлическими свойствами – франций должен быть своеобразным "чемпионом". Энергия ионизации этого элемента должна быть наименьшей среди известных ныне химических элементов. Однако свойства этого элемента изучены слабо, и установленная для него величина энергии ионизации на сегодняшний день не считается вполне достоверной. Причина заключается в том, что франций является самым неустойчивым из первых ста элементов системы: период полураспада его самого стабильного изотопа составляет 22 минуты. Минимальная из известных ныне первых энергий ионизации характеризует щелочной металл цезий:  $I_1 = 376$  кДж/моль.

Металлические свойства (и значения энергии ионизации) переходных элементов при движении по периоду системы элементов меняются весьма несущественно. Такого значительного диапазона в изменении свойств (от металлов к неметаллам и далее к благородным газам), как у *s*- и *p*-элементов, здесь не наблюдается: все переходные элементы одного и того же периода – металлы, свойства их различаются очень незначительно. Ионизация атомов *d*-элементов затрагивает в первую очередь внешние *s*-электроны.

## 2.6.2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Неметаллическими (окислительными) свойствами* считают способность нейтральных атомов элементов к присоединению дополнительных электронов. Движущей силой этого процесса является стремление атомов приобрести наиболее стабильную восьмилэлектронную конфигурацию благородных газов. Наибольшую тенденцию к присоединению электронов имеют атомы *p*-элементов, обладающие относительно большим числом собственных валентных электронов.

*Энергия сродства к электрону* (обозначается буквой *A* от "Affinity" – "сродство") характеризуется энергией, которая соответствует процессу присоединения электрона к нейтральному атому. При этом атом превращается в отрицательно заряженный ион. Энергия сродства к электрону выражается в кДж/моль.

Энергия сродства к электрону характеризует степень проявления элементами неметаллических свойств. Ее величину можно сопоставить с величинами  $\Delta H$  (см. разд. 4.3) процесса присоединения электрона к нейтральному атому, при этом  $A = -\Delta H$ . Для атомов элементов-неметаллов, характеризующихся преобладанием окислительной активности и склонных к присоединению электронов в процессе химического взаимодействия, значения  $\Delta H$  отрицательны (экзотермический процесс) – энергия выделяется. При этом говорят, что такие элементы имеют положительное сродство к электрону. Напротив, присоединение дополнительного электрона к атомам, не проявляющим окислительных свойств, отвечает положительным величинам  $\Delta H$  (эндотермический процесс) – необходимо затратить энергию для осуществления этого процесса. Такие элементы имеют отрицательное сродство к электрону.

Присоединение электрона к нейтральному атому происходит в результат притяжения этого электрона положительно заряженным ядром. Вместе с тем собственные электроны атома препятствуют этому за счет электростатических сил отталкивания.

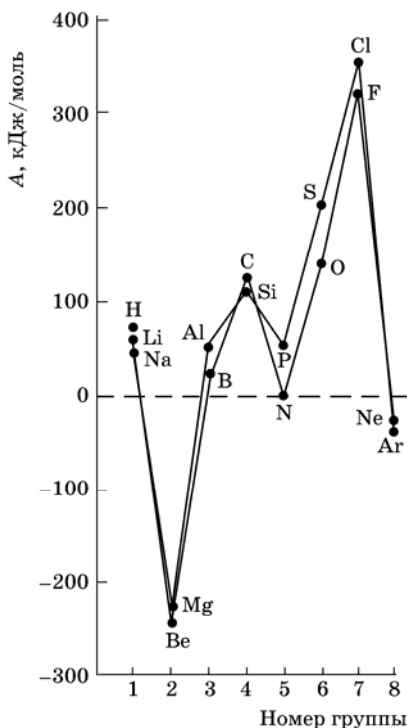


Следовательно, энергетика рассматриваемого процесса должна зависеть от величины эффективного заряда ядра, общего числа собственных электронов атома, а также их конфигурации.

Поскольку действие указанных факторов проявляется в неодинаковой мере, изменение величин сродства к электрону в пределах периодов и подгрупп таблицы Д. И. Менделеева не носит столь четкого периодического характера, как это наблюдается для величин энергии ионизации. Число отклонений от общей тенденции здесь весьма велико.

В *периоде* системы Д. И. Менделеева число валентных электронов и эффективный заряд ядра растут с ростом порядкового номера, что сопровождается возрастанием склонности к проявлению неметаллических свойств и соответственно должно отвечать общей тенденции к увеличению энергии сродства к электрону.

Действительно, наибольшим сродством к электрону характеризуются галогены – элементы подгруппы VIIA (для атомов этих элементов присоединение одного электрона приводит к образованию наиболее устойчивой электронной конфигурации  $s^2p^6$ ).



Однако характер изменения величины  $A$  для  $s$ - и  $p$ -элементов в пределах периода достаточно сложен (рис. 2.3). Наименьшими величинами энергии сродства к электрону характеризуются атомы с заполненными  $s$ - и  $p$ -подуровнями (например, среди элементов 2 и 3 периодов это атомы бериллия и магния, имеющие электронные конфигурации  $s^2$ , а также неона, аргона с конфигурациями  $s^2p^6$ ). Эти элементы характеризуются отрицательным сродством к электрону (“добровольно” атомы таких элементов электроны не присоединяют).

У азота и фосфора (конфигурации  $s^2p^3$  – наполовину заполненный  $p$ -подуровень) величины  $A$  оказываются значительно

Рис. 2.3. Энергии сродства к электрону элементов 2 и 3 периодов

меньшими, чем у соседних по периоду элементов (энергия сродства к электрону для азота практически равна нулю). Напротив, энергия сродства к электрону для углерода (конфигурация  $s^2p^2$ ) велика ( $A = 122$  кДж/моль): его  $p$ -подуровень становится наполовину заполненным в результате присоединения дополнительного электрона. Эти факты свидетельствуют в пользу повышенной стабильности таких электронных конфигураций.

В *подгруппе* системы элементов с ростом порядкового номера неметаллические свойства элементов ослабевают. Это объясняется тем, что в этом же направлении возрастает число энергетических уровней и увеличивается радиус атомов.

Если атомное ядро экранировано многими электронными слоями собственного атома, сила его притяжения по отношению к электрону, поступающему извне, невелика по сравнению с ядром, окруженным небольшим числом собственных электронных слоев. Соответственно эта тенденция должна сопровождаться уменьшением величин энергии сродства к электрону.

Так, например, атомы галогенов характеризуются валентной конфигурацией  $s^2p^5$ . Все они – наиболее активные неметаллы в таблице элементов. В зависимости от принадлежности каждого из них к тому или иному периоду семь валентных электронов этих атомов находятся на следующих энергетических уровнях:

F	– $2s^2p^5$	(элемент 2 периода)
Cl	– $3s^2p^5$	(элемент 3 периода)
Br	– $4s^2p^5$	(элемент 4 периода)
I	– $5s^2p^5$	(элемент 5 периода)
At	– $6s^2p^5$	(элемент 6 периода)

Атомное ядро элемента астата закрыто шестью электронными слоями, тогда как ядро атома фтора, обладающего наименьшим атомным радиусом среди галогенов, экранировано лишь двумя электронными слоями. По этой причине способность к притяжению дополнительного электрона (атомам галогенов не достает всего одного электрона до восьмиэлектронной оболочки благородного газа) у ядра атома фтора существенно выше, чем у ядра атома астата.

Фтор – наиболее активный неметалл среди элементов системы Д. И. Менделеева. Теоретический прогноз позволяет предполагать для него наивысшее сродство к электрону. Однако экспериментальное определение энергии сродства к электрону дает величину, промежуточную между соответствующими величинами для хлора и брома:  $A_F = 328$  кДж/моль,  $A_{Cl} = 349$  кДж/моль,  $A_{Br} = 325$  кДж/моль.

Аналогичное отклонение от теоретических прогнозов наблюдается и для пары элементов кислород – сера ( $A_O = 141$  кДж/моль,  $A_S = 200$  кДж/моль).

Аномальный характер изменения свойств при переходе от элементов 2 периода (первых элементов подгруппы) к следующим представителям данной подгруппы – явление, достаточно распространенное. Возможно, это связано с тем, что подобный переход сопровождается появлением *d*-подуровня в атомах элементов 3 периода.

### 2.6.3. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Если энергия ионизации характеризует процесс отдачи электрона атомом, а энергия сродства к электрону – процесс присоединения электрона к нейтральному атому, то электроотрицательность определяет некую промежуточную тенденцию – тенденцию к смещению электронной плотности от одного атома к другому.

Энергия ионизации и энергия сродства к электрону являются характеристиками изолированных атомов, электроотрицательность есть свойство атомов, которое проявляется лишь в процессе взаимодействия между ними, т. е. свойство атома в молекуле.

Электроотрицательность обозначают символом *EN* (от Electronegativity) или *ЭО* (в русскоязычном варианте) и выражают в тех же единицах, что и энергию ионизации и энергию сродства к электрону – в кДж/моль.

Электроотрицательность не является строго определенной физической величиной, а может расцениваться как некая условная характеристика, позволяющая делать удачные прогнозы, например, в области природы химической связи между атомами.

Понятие электроотрицательности как "способности атома в молекуле оттягивать электроны на себя" было впервые введено Лайнусом Полингом. В Приложении 3 представлена именно эта шкала электроотрицательности элементов как наиболее распространенная.

Имеется несколько других шкал электроотрицательности элементов, базирующихся на разных экспериментальных или расчетных данных, например шкала Малликена и шкала Оллреда – Рохова. Так, шкала Малликена основана на использовании среднего значения энергии ионизации и энергии сродства к электрону:

$$EN = \frac{I + A}{2}$$

Нужно отметить, что рассчитанные таким образом величины электроотрицательностей совершенно не соответствуют величинам по шкале Полинга.

Учитывая проведенный выше анализ изменения энергии ионизации и энергии сродства к электрону по периодам и группам

таблицы Д. И. Менделеева, можно заключить, что электроотрицательность *s*- и *p*-элементов возрастает в периоде и уменьшается в подгруппе с ростом порядкового номера элементов. Наименьшими электроотрицательностями характеризуются элемент франций (теоретически) и цезий (0,7), наибольшей – элемент фтор (4,0).

Электроотрицательность переходных элементов меняется не столь существенно, однако ее увеличение с ростом порядкового номера в пределах периода прослеживается довольно четко.

#### 2.6.4. АТОМНЫЕ РАДИУСЫ

Атомные и ионные радиусы определяют геометрические размеры атомов и ионов, оказывающие значительное влияние на многие свойства как самих элементов, так и их соединений. Эти параметры изменяются периодически в зависимости от порядкового номера элемента.

**Атомный радиус** – величина условная, так как очертить точные границы электронного облака невозможно. Строго говоря, атом не является сферой с четко определенной поверхностью и радиусом. Электронная плотность равна нулю лишь на бесконечном расстоянии от ядра. Размеры атома принято отождествлять с размерами сферы, внутри которой сосредоточено 90–99 % электронной плотности.

Экспериментальной основой для расчета атомных радиусов служит определение межатомных расстояний в кристаллах или газах. В зависимости от природы кристалла (металлический, ионный) получают значения **металлического** или **ионного радиусов**. Измерения в газах дают возможность оценить **ковалентный радиус**. Такие эксперименты проводят с помощью рентгеноструктурного анализа или электронографии. За радиус атома принимают половину межъядерного расстояния между одинаковыми атомами. Нужно иметь в виду, что ковалентные радиусы различаются для одинарной, двойной и тройной связей.

В *периоде* с ростом порядкового номера атомные радиусы, как правило, уменьшаются (есть исключения!), в *группе*, напротив, увеличиваются (рис. 2.4). Уменьшение атомных радиусов элементов одного и того же периода можно объяснить возрастанием величины эффективного заряда ядра на фоне постоянства числа электронных слоев. Силы притяжения между ядром и электронами начинают играть преобладающую роль по сравнению с силами отталкивания между электронами.

Уменьшение радиусов атомов 4*f*-элементов (лантаноидов) и 5*f*-элементов (актиноидов) с ростом их порядкового номера называют соответственно **лантаноидным** и **актиноидным сжатием**.

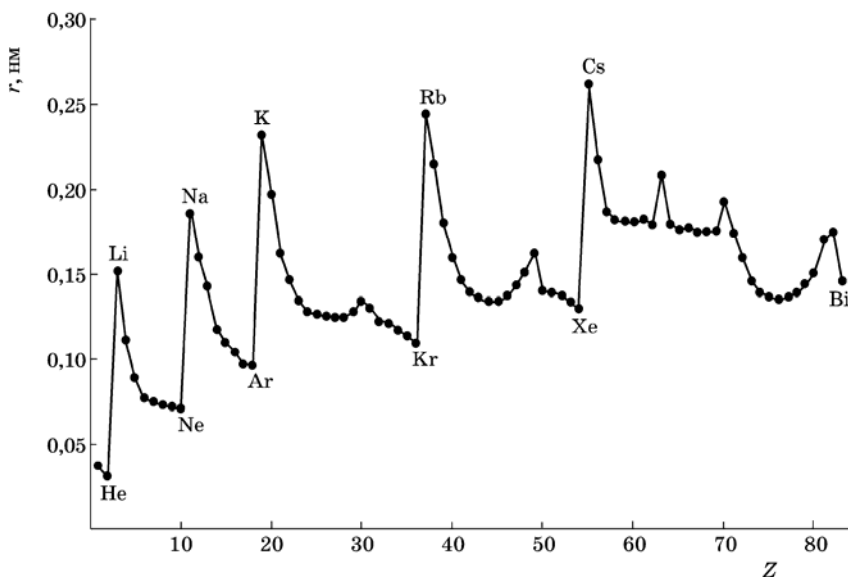


Рис. 2.4. Атомные радиусы

Увеличение атомных радиусов в подгруппе с ростом порядкового номера вполне понятно: именно в этом направлении возрастает число энергетических уровней, заполняемых электронами.

Атомные радиусы уменьшаются в пределах периода примерно с такой же "скоростью", как увеличиваются в пределах подгрупп: перемещение из одной клетки периодической системы в другую по горизонтали сопровождается приблизительно таким же изменением радиуса, как и перемещение из одной клетки в другую по вертикали (только в первом случае он уменьшается, а во втором – увеличивается). Это приводит к тому, что радиусы атомов, расположенных в таблице Д. И. Менделеева по диагонали (например, Li–Mg, Be–Al), оказываются близкими по величине. Близость атомных радиусов вызывает появление и некоторых аналогий в свойствах. Подобное явление получило название *диагональной периодичности*.

## 2.7. ФОРМЫ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Классификация химических (неорганических) соединений подразумевает их деление на четыре класса:

- оксиды,
- основания,

- кислоты,
- соли.

Основания и кислоты образуют обобщенный класс гидроксидов (гидратных форм оксидов). Основой классификации служит единообразие состава и общность химических свойств.

Несколько слов о системе названий химических соединений – о *химической номенклатуре*. В учебной и научной литературе подчас можно встретить разные названия для одного и того же химического соединения. Это объясняется применением авторами разных химических номенклатур. В настоящее время используются систематические (построенные по строгим правилам научной номенклатуры) и традиционные названия химических соединений. Тривиальные (от лат. “trivialis”, что означает “обыкновенный”) названия вошли в обиход с давних времен (например: соляная кислота, аммиак, вода), стали привычными и поэтому существуют наряду с другими.

Разработка научной номенклатуры – длительный процесс. Во времена алхимиков обмен и распространение информации не были актуальными проблемами. Напротив, каждый исследователь стремился зашифровать свои результаты самым изощренным образом, вводя собственные системы обозначений и символов. Развитие химической науки, лавинообразный рост числа химических соединений потребовали создания единой системы правил, единой символики. В ходе этой работы предлагалось немало самых разнообразных проектов. Встречались и казусы. Так, в 1870 г. комиссия по номенклатуре Русского физико-химического общества обсуждала предложение ввести систему названий химических соединений, построенную по тем же принципам, по которым в русском языке строятся имена, отчества и фамилии. Согласно этой номенклатуре, например KCl мог получить название “Калий Хлорович”, а H<sub>2</sub>O – Водород Кислородович. Комиссия не пришла к однозначным выводам, и рассмотрение вопроса было отложено на неопределенный срок.

Современная систематическая химическая номенклатура, одобренная IUPAC, направлена на максимальную информативность, четкость и логичность построения названия химического соединения. В систематическом названии состав соединения должен быть отражен полностью без каких бы то ни было неоднозначностей, которые могут возникнуть прежде всего в тех случаях, когда элементы проявляют переменные степени окисления.

Так, название “хлорид железа” некорректно, так как допускает две возможные интерпретации: FeCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub>. Для элементов, проявляющих переменные степени окисления, требуется указать конкретное значение степени окисления в скобках рим-

ской цифрой (так называемая система Штока). В связи с этим  $\text{FeCl}_2$  необходимо назвать хлоридом железа(II), а  $\text{FeCl}_3$  – хлоридом железа(III). Для элементов, степень окисления которых постоянна, эту информацию можно опустить, например:  $\text{KCl}$  – хлорид калия,  $\text{Ba(OH)}_2$  – гидроксид бария.

Для обозначения числа атомов каждого элемента, входящих в состав данного химического соединения, в номенклатуре IUPAC используется система греческих числительных:

- |                    |                           |
|--------------------|---------------------------|
| • “ди” – два       | • “гепта” – семь          |
| • “три” – три      | • “окта” – восемь         |
| • “тетра” – четыре | • “нона” – девять         |
| • “пента” – пять   | • “дека” – десять и т. д. |
| • “гекса” – шесть  |                           |

Например, в соответствии с требованиями данной номенклатуры следующие химические соединения имеют названия:

$\text{O}_3$  – трикислород (*три* атома кислорода),

$\text{O}_2$  – диоксид (*два* атома кислорода),

$\text{Br}_2$  – дибром (*два* атома брома).

$\text{P}_4\text{O}_{10}$  – декаоксид тетрафосфора(V) (*десять* атомов кислорода и *четыре* атома фосфора),

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – тетраоксофосфат(V) водорода (*четыре* атома кислорода и *один* атом пятивалентного фосфора),

$\text{BaSO}_3$  – триоксосульфат(IV) бария (*три* атома кислорода, *один* атом четырехвалентной серы),

Широкого и повсеместного внедрения такой номенклатуры в повседневную практику пока не произошло (консерватизм химиков достаточно высок), и на практике чаще используют традиционный (как более привычный) вариант названий, например кислород, бром, димер оксида фосфора(V).

Теперь рассмотрим каждый из указанных выше классов неорганических соединений.

**Оксиды** – соединения элементов с кислородом (степень окисления –2), имеют общую формулу  $\text{Э}_m\text{O}_n$  (числа  $m$  и  $n$  показывают минимальные количественные соотношения между элементом “Э” и кислородом, обеспечивающие электронейтральность химической формулы).

Атомы многих элементов проявляют переменные степени окисления, и поэтому образуют оксиды разного состава. Начнем рассмотрение с высших оксидов – оксидов, в которых атомы элемента проявляют высшую степень окисления.

Очевидно, **высшую (максимальную) степень окисления** атом приобретает в том случае, если отдаст все свои валентные электроны. По этой причине высшая степень окисления атомов большинства элементов в таблице Д. И. Менделеева может быть оп-

ределена по номеру группы, например: для цезия +1, для стронция +2, для галлия +3, для циркония +4, для мышьяка +5, для вольфрама +6, для марганца +7, для ксенона +8 (следует отметить, что для элементов IA и IIA подгрупп значения степени окисления +1 и +2 соответственно являются постоянными). Ряд элементов не подчиняется этому правилу, например, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt. Элементы подгруппы IB медь и золото проявляют высшие степени окисления +2 и +3 соответственно.

Очевидно, высшие оксиды элементов одной и той же группы таблицы Д. И. Менделеева должны иметь однотипные химические формулы:

- |                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| • $\text{Э}_2\text{O}$ (I группа)     | • $\text{Э}_2\text{O}_5$ (V группа)   |
| • $\text{ЭO}$ (II группа)             | • $\text{ЭO}_3$ (VI группа)           |
| • $\text{Э}_2\text{O}_3$ (III группа) | • $\text{Э}_2\text{O}_7$ (VII группа) |
| • $\text{ЭO}_2$ (IV группа)           | • $\text{ЭO}_4$ (VIII группа)         |

Например, высшие (для элементов с постоянной степенью окисления атомов – единственно возможные) оксиды элементов рубидия, радия, индия, титана, сурьмы, молибдена, рения и ксенона имеют формулы  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{RaO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{XeO}_4$  соответственно.

В названии оксида элемента, валентность которого переменна, следует указать степень окисления, например:  $\text{MoO}_3$  – оксид молибдена(VI),  $\text{Re}_2\text{O}_7$  – оксид рения(VII),  $\text{FeO}$  – оксид железа(II),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – оксид железа(III). Для элементов, проявляющих постоянные степени окисления, этого можно не делать:  $\text{Na}_2\text{O}$  – оксид натрия,  $\text{MgO}$  – оксид магния.

Систематические названия оксидов строятся по указанным выше правилам и дают полную информацию о их составе, например:  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  – гептаоксид димарганца(VII),  $\text{As}_2\text{O}_3$  – триоксид димышьяка(III) и т. п.

**Основания** имеют общую формулу  $\text{Э(ОН)}_m$ , где число "m" определяется степенью окисления элемента, так как гидроксогруппа OH имеет заряд -1. Следовательно, гидроксиды элементов, атомы которых находятся в степени окисления +1, +2 и +3 имеют формулы:  $\text{ЭОН}$ ,  $\text{Э(ОН)}_2$ ,  $\text{Э(ОН)}_3$  соответственно. Например, гидроксидам лития, кадмия и скандия(III) отвечают формулы  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Cd(ОН)}_2$ ,  $\text{Sc(ОН)}_3$  соответственно.

Для элементов с переменной степенью окисления ее значение необходимо указать в названии, например:  $\text{Fe(ОН)}_2$  – гидроксид железа(II),  $\text{Fe(ОН)}_3$  – гидроксид железа(III).

Гидроксиды-основания характерны именно для степеней окисления +1, +2 и +3. Гидроксиды элементов, атомы которых



находятся в более высоких степенях окисления, имеют форму кислот.

**Кислоты** подразделяются на бескислородные  $H_m\dot{O}$  и кислородсодержащие (или оксокислоты)  $H_m\dot{O}O_n$ .

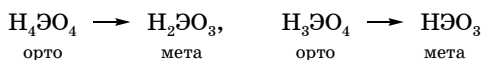
Бескислородные кислоты образуют элементы подгрупп VIA и VIIA. В их состав входят атомы элементов, находящиеся в состоянии низшей степени окисления.

**Низшая (минимальная) степень окисления** соответствует присоединению максимально возможного числа электронов нейтральным атомом. Предел этих возможностей составляет число 8, характеризующее электронную структуру благородных газов (кроме гелия). По этой причине низшую степень окисления многих элементов можно определить по разности: № группы – 8. Например, для углерода –4, для мышьяка –3, для теллура –2, для брома –1. Для металлов и переходных элементов минимальная степень окисления равна нулю (атомы этих элементов не присоединяют электроны).

В соответствии со значениями низших степеней окисления формулы *бескислородных кислот* имеют вид  $H\dot{O}$  (VIIA подгруппа) и  $H_2\dot{O}$  (VIA подгруппа). Например,  $HBr$  – бромоводородная кислота,  $H_2Te$  – теллуrowодородная кислота. Как видно из приведенных названий, все они строятся по единому правилу: к названию элемента присоединяется окончание "водородная", указывающее на особенности состава этих кислот.

**Кислородсодержащие кислоты** характеризуются общей формулой  $H_m\dot{O}O_n$ . Если ограничить их рассмотрение наиболее распространенными (опыт показывает, что это соответствует  $n = 4$ ) и иметь в виду высшие степени окисления атомов, то общие формулы кислот элементов IV, V, VI и VII групп должны иметь вид  $H_4\dot{O}O_4$ ,  $H_3\dot{O}O_4$ ,  $H_2\dot{O}O_4$ ,  $H\dot{O}O_4$  соответственно.

Кислоты первых двух типов способны, отщепляя молекулу воды, переходить в так называемую мета-форму (исходная форма кислоты носит название орто-формы):



Большинство элементов IV и V групп образуют обе формы, например  $H_4SiO_4$  – ортокремниевая кислота,  $H_2SiO_3$  – метакремниевая кислота,  $H_3AsO_4$  – ортомышьяковая кислота,  $HAsO_3$  – метамышьяковая кислота. Элемент азот представлен только мета-формой кислоты:  $HNO_3$ .

Традиционные названия высших кислородсодержащих кислот строятся из названий соответствующих элементов по общепринятым правилам русского языка (построение прилагательно-

го из существительного), например,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  – селеновая кислота,  $\text{HReO}_4$  – рениевая кислота. Если же атом кислотообразующего элемента находится в степени окисления, меньшей, чем высшая, вводится суффикс "ист":  $\text{HNO}_2$  – азотистая кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая кислота.

Систематические названия, как было указано выше, требуют полного отражения состава и указания степени окисления атома элемента, например:  $\text{HNO}_3$  – триоксонитрат(V) водорода,  $\text{HNO}_2$  – диоксонитрат(III) водорода,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – тетраоксосульфат(VI) водорода,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – триоксосульфат(IV) водорода и т. п. Систематические названия кислот более рациональны, обеспечивают единообразие названий и не требуют заучивания. Например, значительное многообразие суффиксов в традиционных названиях кислородсодержащих кислот хлора, требующее простого механического запоминания, заменяется однотипными названиями, в которых варьируют количества атомов кислорода и значения валентности хлора:

$\text{HClO}$  – хлорноватистая кислота – оксохлорат(I) водорода

$\text{HClO}_2$  – хлористая кислота – диоксохлорат(III) водорода

$\text{HClO}_3$  – хлорноватая кислота – триоксохлорат(V) водорода

$\text{HClO}_4$  – хлорная кислота – тетраоксохлорат(VII) водорода

Формулы *солей* – продуктов взаимодействия кислот и оснований составляют по общим правилам, определяя такое соотношение между двумя компонентами (атомами металла и кислотными остатками), которое обеспечивает электронейтральность формулы в целом.

Название соли состоит из названия кислотного остатка и названия элемента-металла. В случае бескислородных кислот названия кислотных остатков имеют окончание "ид": хлорид, бромид, теллурид, сульфид и т. п. Для высших кислородсодержащих кислот единым окончанием является "ат", при этом корневую основу составляют латинские или греческие названия элементов, например сульфат, фосфат, арсенат, силикат, нитрат и т. п. В случае более низкой степени окисления, вводится окончание "ит", и т. п., например сульфит, фосфит, нитрит.

В соответствии с номенклатурой IUPAC, анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , нужно называть так: триоксонитрат(V), триоксокарбонат(IV), тетраоксосульфат(VI), тетраоксохлорат(VII) соответственно.

Соли можно подразделить на средние, кислые и основные.

Формульными компонентами *средних солей* являются атомы металлов и кислотные остатки, например  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – сульфат алюминия. В случае *кислых солей* к этим компонентам добавляются один или два атома водорода, а в случае *основных солей* –

одна или две гидроксогруппы. В первом случае к названию кислотного остатка добавляют приставки гидро- или дигидро-, во втором – к названию металла гидроксо- или дигидроксо-. Так, кислотную соль  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$  называют гидросульфатом алюминия, а основную соль  $\text{AlOHSO}_4$  – сульфатом гидроксоалюминия.

Как формы соединений элементов, так и свойства этих соединений демонстрируют общую тенденцию (сопровождающуюся рядом отклонений и аномалий), отображающую периодический характер зависимости от зарядов ядер атомов элементов. Среди свойств соединений наиболее важными являются кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

В ряде случаев можно установить параллели между характером изменения (увеличением или уменьшением) степени проявления тех или иных свойств соединений и характером изменения металлических или неметаллических свойств элементов, эти соединения образующих. Это позволяет прогнозировать степень проявления свойств соединений элементов по положению этих элементов в периодах и группах периодической системы. Например, тенденция к проявлению металлических свойств в подгруппе щелочноземельных металлов возрастает от Ca к Ra, и основной характер гидроксидов указанных элементов возрастает от  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  к  $\text{Ra}(\text{OH})_2$ .

Закономерности в изменениях свойств соединений элементов, а также иллюстрирующие их химические реакции будут рассмотрены ниже в соответствующих разделах части II "Преобразование вещества". Некоторые основополагающие вопросы школьной программы, связанные с кислотно-основными свойствами, приведены в "Материалах для повторения".

## ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

### 3.1. ВВЕДЕНИЕ

Большинство элементов существует в природе не в виде отдельных атомов, а виде химических соединений. Взаимодействие между атомами приводит к образованию молекул или ионов.

Под химической связью понимают совокупность сил, удерживающих частицы (атомы или ионы) в пределах какого-либо образования, например молекулы или кристалла. Например, атомы хлора и атомы водорода в молекуле хлороводорода  $\text{HCl}$  или катионы натрия и анионы хлора в кристалле поваренной соли  $\text{NaCl}$  связаны между собой химической связью, природа которой различна.

В зависимости от природы сил взаимодействия между частицами химическую связь подразделяют на несколько типов, из которых можно выделить следующие:

- ковалентная (неполярная и полярная),
- ионная,
- донорно-акцепторная,
- металлическая.

В ряде случаев образование химических связей происходит и между молекулами. В этих случаях говорят о *межмолекулярных взаимодействиях*, примером которых может служить водородная связь.

Обсуждение химической связи при всем многообразии отдельных ее проявлений подразумевает ответ на два принципиальных вопроса: *почему?* и *как?* Почему достаточно устойчивые и стабильные нейтральные атомы стремятся образовать более сложные системы – молекулы? Как это происходит? Каков механизм образования химической связи?

### 3.2. ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

На первый вопрос можно ответить, сравнив энергию двух модельных систем: системы двух изолированных атомов и системы, в которой эти два атома связаны химической связью.

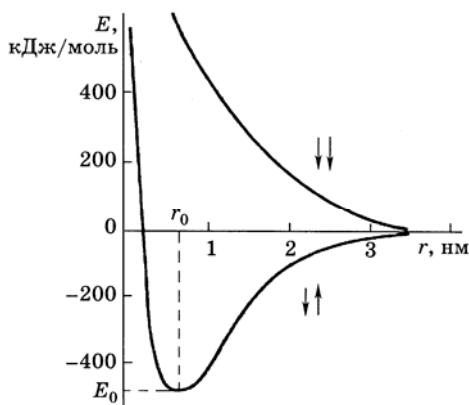


Рис. 3.1. Кривая потенциальной энергии для молекулы водорода (кривая Морзе)

Представим себе, что два атома водорода сближаются друг с другом из бесконечности (рис. 3.1). На бесконечно большом расстоянии взаимодействия между атомами нет. Как только атомы входят в "зону действия" друг друга, между ними начинают действовать

электростатические силы двух типов: силы притяжения (между ядром первого атома и электроном второго, ядром второго атома и электроном первого) и силы отталкивания (между ядром первого атома и ядром второго, между электроном первого атома и электроном второго). Соотношение между этими силами есть функция межъядерного расстояния: преобладание сил притяжения приводит к тому, что общая энергия системы начинает снижаться и достигает минимального значения при расстоянии  $r_0$ , а на расстояниях  $< r_0$  резко возрастают силы отталкивания, и энергия системы бесконечно возрастает. Состояние рассматриваемой системы, отвечающее межъядерному расстоянию  $r_0$ , наиболее энергетически выгодно (потенциальная энергия двух взаимодействующих атомов минимальна). Именно в этом состоянии осуществляется оптимальное соотношение между силами притяжения и отталкивания и образуется химическая связь. Расстояние  $r_0$  является межъядерным расстоянием в молекуле, его называют *длиной связи*.

Квантово-механический анализ процесса сближения двух нейтральных атомов вносит в этот вывод некоторые дополнения: химическая связь между атомами образуется только в том случае, если спины электронов антипараллельны ( $\uparrow\downarrow$ ). В случае параллельных спинов ( $\uparrow\uparrow$ ) энергия системы монотонно возрастает, причем ее значения превосходят сумму энергий изолированных атомов при любых расстояниях между ними, и образования химической связи не происходит.

Итак, образование химической связи – процесс энергетически выгодный: его сопровождает выделение энергии. Энергию, которая выделяется при образовании химической связи между атомами, называют *энергией связи*. Величину этой энергии относят к одному моль связей и выражают в кДж/моль. Чтобы по-

лучить значение энергии одной связи, необходимо разделить молярную энергию на  $6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  (постоянная Авогадро).

Энергия химической связи является мерой ее прочности, поскольку именно столько энергии нужно затратить на разрыв этой связи (разделение атомов и удаление их на расстояние, на котором они не взаимодействуют друг с другом). Энергию связи определяют экспериментальным путем.

### 3.3. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Если энергетический аспект процесса образования химической связи является общим для различных ее видов, то механизм образования связи различается в зависимости от ее природы и характера.

В общем случае основной вклад во взаимодействие между атомами вносят электростатические силы притяжения между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами. Отсюда понятно, что первостепенное значение в процессе образования химической связи имеют электронные конфигурации взаимодействующих атомов.

Валентность элемента количественно характеризует возможности его атомов взаимодействовать с другими атомами. Термин валентность происходит от латинского "valentia" – сила. В 1852 г. Эдуард Франкланд выдвинул теорию, которая позднее стала известна как теория валентности. Согласно представлениям Э. Франкланда, каждый атом характеризуется определенной "способностью к насыщению". Так, атом водорода соединяется только с одним атомом другого элемента, а атом кислорода – не менее чем с двумя такими атомами. Поэтому водород одновалентен, а кислород характеризуется валентностью, равной двум.

Современные представления о природе химической связи базируются на *электронной теории валентности*, предложенной независимо Джильбертом Ньютоном Льюисом и Вальтером Косселем в 1916 г. С развитием квантовой механики возникла *спиновая теория валентности*. Обе теории рассмотрены ниже.

### 3.4. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Одной из наиболее ранних теорий, объясняющих, *как* атомы образуют молекулы, была теория Джильберта Ньютона Льюиса (1916 г.). Автор исходил из следующих соображений:

- в процессе образования химической связи каждый атом стремится достроить свою электронную оболочку до наиболее выгодной восьмиэлектронной оболочки соответствующую

щего благородного газа – **правило октета** (исключение составляет атом водорода, для которого подобным "идеалом" является двухэлектронная структура гелия);

- в процессе взаимодействия между атомами происходит обобщение их валентных электронов (при условии равенства "вкладов") и образование общих (т. е. принадлежащих в равной степени обоим атомам) электронных пар;
- число общих электронных пар, образовавшихся между двумя атомами, определяет **кратность химической связи** (одна пара – одинарная или ординарная (от английского "ordinary" – обычный, простой), две пары – двойная, три пары – тройная).

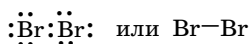
Независимо от Д. Н. Льюиса к подобным представлениям пришел и другой американский химик – Ирвинг Ленгмюр. Поэтому рассматриваемую теорию корректнее называть теорией Льюиса–Ленгмюра.

Химическая связь, образующаяся в результате обобщения атомами их валентных электронов, получила название **ковалентной**.

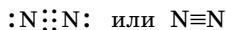
Процесс образования ковалентной связи можно наглядно отобразить с помощью так называемой **электронной схемы молекулы**, в которой электрон изображают точкой.

Составим в качестве примеров электронные схемы некоторых ковалентных молекул.

Молекула брома двухатомна:  $\text{Br}_2$ . Элемент бром является представителем VII группы периодической системы Д. И. Менделеева, следовательно, число валентных электронов в его атоме – семь. До октета недостает всего одного электрона, что и является причиной образования между атомами брома только одной общей электронной пары (каждый атом предоставляет по одному валентному электрону), следовательно, одинарной ковалентной связи:

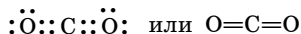


Молекула азота, как и молекула брома, двухатомна:  $\text{N}_2$ . Однако в этом случае кратность связи между атомами иная. Элемент азот – представитель V группы периодической системы Д. И. Менделеева, а потому его атом является обладателем пяти валентных электронов. В этом случае до октета недостает трех электронов, что побуждает атомы предоставить в общее владение по три своих валентных электрона и образовать тройную ковалентную связь:



Наконец, примером двойной ковалентной связи может служить молекула диоксида углерода  $\text{CO}_2$ . В этом случае во взаимодействие вступают атом углерода и два атома кислорода. Положение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева: углерод находится

в IV группе, кислород – в VI группе. Необходимость достроить электронную оболочку до октета требует два дополнительных электрона для атома кислорода и четыре дополнительных электрона для атома углерода. Обобщение электронов происходит согласно схеме:



Кроме кратности ковалентную связь можно охарактеризовать такими свойствами, как насыщенность, полярность и направленность. Теория Льюиса в состоянии объяснить только два первых.

Под *насыщаемостью ковалентной связи* имеют в виду способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Иными словами, число образуемых атомом ковалентных связей (*ковалентность*) имеет определенные ограничения, связанные с особенностями электронной структуры этого атома.

*Полярность ковалентной связи* предполагает смещение общей электронной пары в направлении более электроотрицательного атома. Это приводит к возникновению положительного и отрицательного полюсов (отсюда и название). Атом с большей электроотрицательностью приобретает некоторый дробный ( $< 1$ ) отрицательный заряд  $-\delta$ , так как электронная пара сдвинута в большей степени в его направлении, но полного перехода электрона (ему бы соответствовал полноценный заряд  $-1$ ) не происходит. Атом с меньшей электроотрицательностью, напротив, приобретает частичный положительный заряд  $+\delta$ . На современном языке то же самое можно сформулировать так: различия в электроотрицательностях взаимодействующих атомов вызывает смещение электронной плотности, приводящее к нарушению симметрии в ее распределении между атомами.

Например, в молекуле бромоводорода HBr электронная плотность смещается в направлении более электроотрицательного брома. Связь H–Br полярна, атом водорода поляризован положительно, атом брома – отрицательно.

Очевидно, степень полярности одинарной ковалентной связи определяется величиной разности электроотрицательностей тех атомов, которые ее образуют (для кратных связей такой прогноз не всегда однозначен). Если эта разность невелика, связь является малополярной. И обратно: с увеличением различий в электроотрицательности полярность связи возрастает.

Если разность электроотрицательностей равна нулю (чаще всего это происходит в том случае, когда во взаимодействие вступают атомы одного и того же элемента), образующаяся химическая связь называется *неполярной ковалентной связью*. Примерами могут служить двухатомные гомоядерные молекулы:  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и т. п.



Напротив, если разность электроотрицательностей крайне велика (например, во взаимодействие вступают атом элемента с ярко выраженными металлическими свойствами и атом типичного неметалла), то разделение зарядов приобретает предельный характер: атом металла, теряя электроны, превращается в положительно заряженный ион, а атом неметалла, приобретая дополнительные электроны, переходит в состояние отрицательно заряженного иона. Электростатическое притяжение между разноименно заряженными ионами называют **ионной связью**.

К числу ионных соединений относятся, например, галогениды типичных металлов, в частности:  $KI$ ,  $NaCl$ ,  $CaBr_2$  и т. п.

Термин "молекула" теряет для ионных соединений свой смысл по крайней мере для обычных условий, в которых каждый ионный кристалл можно представить как бесконечное чередование положительно и отрицательно заряженных ионов. Число ионов противоположного знака, окружающих данный ион, называют **координационным числом**. Его величина зависит от геометрических размеров ионов и удовлетворяет оптимальному соотношению сил притяжения между разноименными ионами и сил отталкивания между одноименными ионами.

Например, в кристалле поваренной соли каждый катион натрия окружен шестью анионами хлора, а в окружении каждого аниона хлора находятся шесть катионов натрия. В особых условиях в газовой фазе удалось экспериментально получить ионную молекулу  $NaCl$ , что относится к разряду своеобразной химической экзотики.

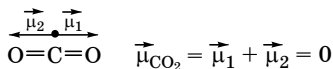
Ионная связь не обладает свойством направленности в пространстве, так как электростатические поля, образуемые ионами, сферически симметричны, т. е. распространяются равномерно по всем направлениям в пространстве.

Полярность ковалентной связи выражается количественно в виде значений **электрического дипольного момента** ( $\mu$ ).

В общем смысле диполь – это система из двух противоположных, но равных по абсолютной величине электрических зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Дипольный момент – произведение величины заряда на это расстояние. Единица измерения – Кл · м (кулон · метр). Чем больше полярность ковалентной связи, тем больше и величина  $\mu$ . Очевидно, электрический дипольный момент неполярной ковалентной связи равен нулю.

Понятие электрического дипольного момента применимо и к молекуле в целом. В этом случае под этим термином понимают результат **векторного сложения** величин  $\mu$  для всех химических связей в данной молекуле. Геометрия молекулы играет при этом первостепенную роль.

Так, электрический дипольный момент молекулы диоксида углерода равен нулю, несмотря на высокую полярность связей  $\text{C}=\text{O}$ . Причина этого явления заключается в линейной форме рассматриваемой молекулы:



Неполярный ковалентный и ионный типы химической связи являются двумя предельными вариантами полярной ковалентной связи. Можно говорить о своеобразной шкале, в которой минимум отвечает неполярной ковалентной связи, максимум – ионной связи, а промежуточное положение занимает полярная ковалентная связь. В зависимости от положения на этой подвижной шкале (определяемого природой данного химического соединения) можно говорить о степени полярности (степени ионности) полярной ковалентной связи или о частично ковалентном характере ионной связи – степени ее ковалентности.

Действительно, и ионная, и ковалентная связи являются весьма идеализированными моделями. Можно лишь говорить о *преимущественно* ионном или *преимущественно* ковалентном характере химических связей. Даже в галогенидах щелочных металлов эффективные заряды ионов меньше единицы (например,  $+0,83$  у катиона натрия и  $-0,83$  у аниона хлора в хлориде натрия).

Соединения элементов, расположенных в противоположных концах периодической системы Д. И. Менделеева, имеют преимущественно ионную природу. По мере сближения элементов по горизонтали (в пределах периода) ионный характер химической связи уменьшается, а ковалентный – возрастает. Предел такого сближения – связь между атомами одного и того же элемента.

Иллюстрацией указанной закономерности могут быть, например, хлориды элементов третьего периода периодической системы. Полярность химической связи в этих соединениях уменьшается слева направо: от преимущественно ионного хлорида натрия к неполярной ковалентной связи в двухатомной молекуле хлора, между которыми располагаются прочие хлориды с широким диапазоном степени полярности химической связи.

### 3.5. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗЬ

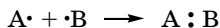
Рассмотренный в рамках модели Льюиса механизм образования ковалентной связи не является единственно возможным.

В ряде случаев электронные вклады участников процесса могут быть неравными: одна из взаимодействующих частиц (атом, ион или молекула) предоставляет сразу два электрона – готовую электрон-

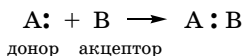
ную пару в общее владение с партнером по взаимодействию (атомом, ионом или молекулой), а вторая частица не вносит электронов вообще. Частицы первого типа называются *донорами* электронной пары, частицы второго – *акцепторами* электронной пары.

В результате такого, называемого донорно-акцепторным, взаимодействия образуется обычная ковалентная связь, поэтому правильнее говорить не "донорно-акцепторная связь", а "ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму". Различия между двумя механизмами образования ковалентной связи можно пояснить схемой:

*обменный механизм:*



*донорно-акцепторный механизм:*



Характерный признак донорных свойств частиц – наличие у них электронных пар, не занятых в процессе образования собственных химических связей. Такие электронные пары называют *неподеленными*.

Высокими донорными свойствами отличаются анионы галогенов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $At^-$ ), характеризующиеся восьмизлектронной оболочкой – электронным октетом, цианид-анион  $CN^-$ , гидроксид-анион  $OH^-$ , многие другие анионы. Из нейтральных молекул значительными донорными свойствами обладают молекулы воды и аммиака.

В молекуле  $H_2O$  атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары. Действительно, атом кислорода затрачивает только два из шести своих валентных электронов на образование связей  $O-H$ . В молекуле  $NH_3$  у атома азота имеется одна неподеленная пара: на образование трех ковалентных связей  $N-H$  затрачено три из его пяти валентных электронов.

Согласно современным представлениям о донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи, электронные пары донора размещаются на вакантных (свободных от собственных электронов) орбиталях акцептора. Поэтому именно наличие таких свободных орбиталей у частицы и является показателем ее акцепторных свойств.

Классическим примером акцептора является катион водорода  $H^+$  – частица, полностью лишенная электронов. Взаимодействие катиона водорода с молекулами воды и аммиака приводит к образованию катионов гидроксония  $H_3O^+$  и аммония  $NH_4^+$  соответственно. Никакими экспериментальными методами исследования невозможно различить, какая из трех ковалентных связей

в первом многоатомном ионе или какая из четырех – во втором образовалась именно по донорно-акцепторному механизму.

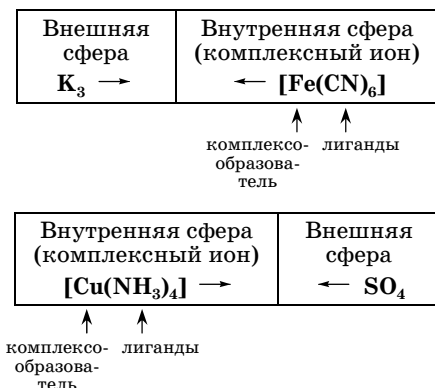
Активные акцепторы – катионы переходных элементов, например:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и т. п. Их акцепторные возможности обусловлены наличием свободных *d*-орбиталей. Акцепторные свойства характерны и для катионов некоторых элементов других электронных семейств, например  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ . Взаимодействие подобных акцепторов (не только катионов, но и нейтральных атомов) с разнообразными донорами приводит к возникновению особого класса химических соединений, называемых **комплексными соединениями**.

Комплексные соединения образуются в результате координации ионов или нейтральных молекул относительно центрального атома или иона, происходящей по донорно-акцепторному механизму. В большинстве случаев комплексообразователь является акцептором, а координирующиеся частицы – донорами.

Химическую связь в комплексах называют **координационной связью**. Координационная связь чаще всего имеет преимущественно ковалентный характер, причем кратность этой связи может быть  $> 1$ .

Центральные атомы (как правило, в их роли выступают катионы или нейтральные атомы металлов) в комплексных соединениях называют **комплексообразователями**, а координирующиеся вокруг них частицы – **лигандами**. Общее число лигандов определяет значение **координационного числа** комплексообразователя.

В формуле комплексного соединения различают **внутреннюю** (комплексный ион – комплексообразователь + лиганды) и **внешнюю** сферы. При написании формулы комплексного соединения его внутренняя сфера заключается в квадратные скобки. Например, для гексацианоферрата(III) калия и тетраоксосульфата(VI) тетраамминмеди(II):



Гипотетически образование комплекса можно представить так. Первоначально в результате донорно-акцепторных взаимодействий между частицами происходит координация лигандов относительно комплексообразователя с образованием **комплексного иона**. При этом число координирующихся лигандов соответствует значению координационного числа комплексообразователя. Например:



Здесь в первом случае координационное число комплексообразователя равно 6, а во втором 4.

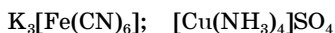
В зависимости от зарядов и числа образующих его частиц комплексный ион может иметь различный заряд, а именно быть катионом, анионом или нейтральной частицей. Первый из рассматриваемых в качестве примера комплексный ион составлен из катиона железа  $\text{Fe}^{3+}$  и шести цианид-анионов  $\text{CN}^-$ . Поэтому суммарный заряд комплексного иона составит:  $+3 + 6 \cdot (-1) = -3$ :



Для второго комплексного иона этот заряд равен заряду катиона  $\text{Cu}^{2+}$ , так как молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  электронейтральны:



Следующая стадия рассматриваемого нами гипотетического процесса образования комплекса заключается в том, что образовавшийся комплексный ион электростатически взаимодействует с какими-либо простыми ионами, образуя с ними ионные связи. В химической формуле последний процесс отображается включением во внешнюю сферу координационной формулы **противоионов** для обеспечения ее электронейтральности. Например:



В ряде случаев координация лигандов относительно комплексообразователя приводит к образованию нейтральной системы. В этих случаях внешняя сфера в координационной формуле отсутствует. Например:



Комплексные соединения находят широкое практическое применение в самых разнообразных областях науки и техники, играют значительную роль в живой природе. Так, гемоглобин и хлорофилл представляют собой координационные металлоорганические соединения. Комплексообразователями в них являются железо и магний соответственно. Гемоглобин представляет собой гем (комплекс железа и органических лигандов), связанный с белком (глобином). Белковая часть гемоглобина неодинакова у различных

живых организмов, а гем – един для всех (и для человека, и для кита, и для мухи). Определенная концентрация гемоглобина в крови – жизненно важный параметр для организма. Гемоглобин является переносчиком кислорода: в ходе биологических процессов с его участием происходит попеременное присоединение и высвобождение молекулы кислорода. Некоторые химические соединения, например сероводород или угарный газ (оксид углерода(II)), способны образовать с гемоглобином более прочные химические связи, чем кислород. Именно этим объясняется их токсичность, особенно высокая для угарного газа, легко образующегося в процессах горения (например, при пожаре). Угарный газ образует устойчивый комплекс с гемоглобином, блокирует его функцию переносчика кислорода в организме, вызывая смерть.

### 3.6. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Водородная связь возникает в результате электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий с участием положительно поляризованного атома водорода. Положительно поляризованный атом водорода обладает аномальными свойствами вследствие отсутствия у него внутренних электронных слоев, экранирующих ядро, чрезвычайно малых размеров и наличия значительных акцепторных способностей, что позволяет этой частице не только вступать в электростатические взаимодействия, но и проникать под электронные оболочки других атомов, взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму.

Водородная связь является примером *межмолекулярных взаимодействий*, т. е. образуется не между атомами в молекуле, а между молекулами в структуре вещества. Правда, среди сложных органических соединений встречается и внутримолекулярная водородная связь (например, это становится возможным при благоприятных взаимных ориентациях заместителей в циклических молекулах), но среди неорганических соединений такие примеры довольно малочисленны.

Для возникновения водородной связи между двумя молекулами необходимо:

- наличие атома водорода с достаточно большим частичным положительным зарядом в одной из них (т. е. собственные связи в этой молекуле должны быть полярными);
- наличие отрицательно поляризованного атома элемента с высокой электроотрицательностью и малыми размерами в другой.

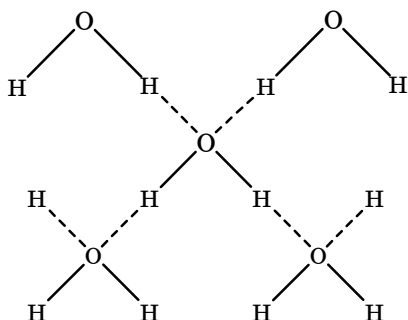
Последнее обусловлено необходимостью обеспечения достаточно сильных электростатических полей.

Такие элементы, как фтор, кислород, азот, вполне удовлетворяют этим требованиям. Поэтому именно их соединения и образуют межмолекулярные водородные связи. Несмотря на то, что электроотрицательности других элементов, например хлора или серы, сопоставимы по величине с электроотрицательностями перечисленных выше элементов, они не способны к образованию прочных водородных связей по причине относительно больших размеров атомов.

Типичным примером вещества с межмолекулярными водородными связями можно считать лед – кристаллическое вещество, структурными элементами которого являются молекулы воды. Ковалентные связи в молекуле воды относятся к категории полярных: электронная плотность смещена в направлении более электроотрицательного атома кислорода. В результате этого смещения на атоме водорода имеется частичный положительный, а на атоме кислорода – частичный отрицательный заряд. Полярность связей, а также угловая форма молекулы воды объясняет значительную величину ее электрического дипольного момента, он составляет  $0,61 \cdot 10^{-29}$  Кл · м. Кроме того, атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары, наличие которых придает ему донорные свойства, а положительные заряды на атомах водорода придают им акцепторные способности.

Следствием всех этих эффектов является возникновение водородных связей между молекулами воды, занимающими узлы кристаллической решетки льда. При этом каждая молекула взаимодействует за счет двух атомов водорода и двух неподеленных электронных пар атома кислорода с четырьмя соседними, находящимися от нее на равных расстояниях.

Геометрически эта ситуация проявляется в образовании тетраэдрической структуры (рис. 3.2). Такая высокосимметричная структура характерна для алмаза, поэтому ее называют алмазоподобной.



Прочность водородной связи в рассматриваемом случае весьма невелика, она значительно меньше прочности полярной ковалентной связи в молекуле воды. При таянии льда (температура  $0^\circ\text{C}$ ) значительная часть водородных связей разрывается, при переходе из жидкого состояния

**Рис. 3.2.** Водородные связи в структуре льда

воды в парообразное происходит разрыв практически всех оставшихся водородных связей.

Ассоциация молекул за счет межмолекулярных водородных связей оказывает значительное влияние на физические и химические свойства веществ. Именно водородные связи являются причиной столь выраженных аномалий в свойствах воды.

Действительно, свойства этого соединения совершенно не отвечают теоретическим прогнозам, которые можно построить, исходя из периодичности изменений свойств соединений элементов. Такие прогнозы применительно к воде резко расходятся с реальными свойствами этого соединения.

Так, при обычном атмосферном давлении вода должна была бы кипеть при температуре  $-70^{\circ}\text{C}$ , а замерзать при  $-90^{\circ}\text{C}$ . Всем известно, что в действительности вода кипит при  $100^{\circ}\text{C}$  (на  $170^{\circ}\text{C}$  выше прогнозируемой температуры) и замерзает при  $0^{\circ}\text{C}$  (на  $90^{\circ}\text{C}$  выше расчетной точки замерзания). Лед должен был бы тонуть, а не плавать на поверхности воды. Сахар в воде должен был бы растворяться медленно и плохо, в лучшем случае несколько крупинок на стакан воды.

Поскольку свойства веществ являются проявлением особенностей их внутренней структуры, становится понятным, что необыкновенно высокие по сравнению с теоретически предсказанными температуры кипения и плавления воды объясняются тем, что энергетические затраты, необходимые для перевода воды из жидкого состояния в газообразное или из твердого в жидкое, дополняются энергией, необходимой для разрыва водородных связей. Тетраэдрическая кристаллическая структура льда объясняет удивительную способность воды расширяться при замерзании.

Образование водородных связей между молекулами воды обеспечивает возможность существования этого вещества в жидком виде. Если бы водородные связи не образовывались, наша планета лишилась бы всех природных водоемов – вода в них просто испарилась бы!

Аномально высокая энтальпия испарения воды, обусловленная наличием в ней водородных связей, делает воду эффективным средством охлаждения, что широко используется на практике. Частичное сохранение тетраэдрической структуры при переходе воды из твердого состояния в жидкое, по-видимому, может объяснить высокую биологическую активность воды, получаемой при таянии льда.

Примером возникновения водородной связи большей прочности, чем в структуре льда, является связь между молекулами фтороводорода.



Высокая электроотрицательность и малые размеры атома фтора обуславливают необыкновенно высокую прочность водородных связей, за счет которых множество полярных молекул HF связываются в бесконечно длинные зигзагообразные цепи  $(\text{HF})_n$ . В кристалле  $n$  – бесконечно большая величина, в жидком состоянии  $n$  – порядка 100, в газовой фазе при температурах, близких к точке кипения,  $n$  принимает значения от 2 до 9.

Раствор фтороводорода в воде называется фтороводородной кислотой (тривиальное название – плавиковая кислота). Эта кислота известна своим широким практическим применением в качестве средства для травления стекла – нанесения на его поверхность надписей и цифр (в частности, на ветровое стекло автомобиля), художественной росписи стекла (матовые рисунки на блестящей стеклянной поверхности всевозможных ваз, фужеров и прочих художественных изделий).

Исходя из теоретического прогноза на основании положения элемента фтора в периодической системе Д. И. Менделеева, можно было бы ожидать, что фтороводородная кислота проявит наибольшие кислотные свойства среди родственных соединений других элементов группы VIIA (фтор характеризуется максимальной электроотрицательностью). На практике это не так – фтороводородная кислота относится к слабым кислотам. Причина такого несоответствия заключается в образовании водородных связей, не позволяющих фтороводородной кислоте проявить свою истинную реакционную способность.

Способность различных химических соединений к образованию водородных связей проявляется в их растворимости в воде: высокой растворимостью характеризуются те из них, которые способны образовывать водородные связи с молекулами воды, причем более прочные, чем водородные связи в самой воде.

Водородные связи играют заметную роль в биохимических процессах. Например, механизм памяти человека включает в себя процессы образования и разрыва водородных связей.

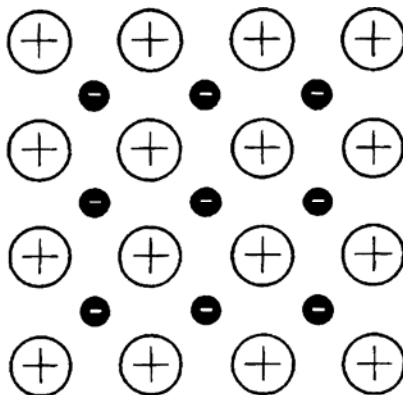
### 3.7. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Металлическая связь – химическая связь в металлах. Все металлы, кроме ртути, в обычном состоянии являются кристаллическими веществами. Специфика понятия "металлическая связь" заключается в том, что оно применимо к совокупности множества атомов одного и того же элемента.

Простейшая модель внутренней структуры металлов (модель Друде – Лоренца) представлена на рис. 3.3.

Рис. 3.3. Металлическая связь

Кристаллическая структура металлов построена из положительно заряженных ионов (катионов) и свободно перемещающихся "коллективизированных" электронов. Электроны не принадлежат какому-либо конкретному атому металла, они делокализованы между катионами. Катионы металла плотно упакованы в структуре.



Подобная модель дает достаточно удовлетворительные интерпретации некоторых свойств металлов. Так, высокие тепло- и электропроводности металлов можно объяснить способностью свободных электронов перемещаться (например, под действием внешнего электрического потенциала), а характерный для металлических кристаллов "металлический блеск" – высокой отражательной способностью, являющейся следствием плотной упаковки частиц в кристаллической решетке.

Формально металлическая связь в этой интерпретации сочетает в себе некоторые элементы ковалентной (обобщение электронов) и ионной (наличие заряженных частиц – катионов) связей, являясь промежуточной между первой и второй. Однако лишь квантово-механические методы позволяют строго и обоснованно охарактеризовать ее природу (см. разд. 3.8.3).

### 3.8. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Существуют два квантово-механических метода интерпретации механизма образования ковалентной связи:

- метод валентных связей (метод ВС),
- метод молекулярных орбиталей (метод МО).

Первый из них (метод ВС) анализирует распределение электронной плотности в молекуле и дает возможность моделировать ее геометрию. Второй (метод МО) акцентирует внимание на энергетических аспектах взаимодействия атомов в молекуле.

Оба метода – две стороны одной модели – квантово-механической модели молекулы. Исторически первым из них явился метод ВС. Метод ВС более нагляден, носит скорее описательный характер. Метод МО более "математичен", поскольку предполагает проведение расчетов энергетических уровней и подуровней в

молекуле. Современная химия придает первостепенное значение количественным данным об энергетических состояниях молекул, поэтому метод МО более перспективен и в настоящее время активно развивается.

### 3.8.1. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (МЕТОД ВС)

Метод ВС является по сути дела переводом теории Льюиса на язык квантовой механики. Здесь также идет речь об обобщении электронов и образовании общих электронных пар, однако теперь об этом говорится так: при взаимодействии атомов в пространстве образуется некая область, в которой с равной вероятностью можно обнаружить электроны и одного, и другого атомов одновременно. Другими словами, происходит обмен электронами между атомами, при этом оба электрона находятся в поле двух ядер одновременно.

Поскольку за вероятность обнаружения электронов в пространстве "отвечают" атомные орбитали, то факт образования общей электронной пары может быть проиллюстрирован их перекрыванием. Область перекрывания орбиталей характеризуется повышенной электронной плотностью, обеспечивающей связывание между атомами.

В соответствии с принципом Паули спины обобщаемых атомами электронов должны быть антипараллельными. Очевидно, спаренные валентные электроны атомов не участвуют в этом процессе (однако они являются главными участниками процесса образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму).

Итак, процесс образования химической связи в рамках квантово-механического метода ВС интерпретируется как перекрывание орбиталей неспаренных валентных электронов взаимодействующих атомов. Направление перекрывания орбиталей обусловлено необходимостью обеспечения максимальной области их перекрывания.

Поскольку орбитали обладают определенной геометрической формой и их перекрывание происходит в заданном направлении, ковалентная связь направлена в пространстве, а молекулы обладают определенной геометрией.

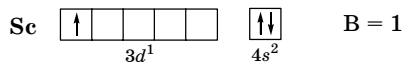
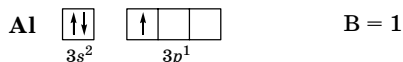
**Направленность ковалентной связи** получила таким образом свое обоснование (теория Льюиса не могла объяснить это свойство ковалентной связи).

Для того чтобы определить, какие именно орбитали перекрываются при образовании химической связи между данными атомами, необходимо распределить валентные электроны атомов

по квантовым ячейкам и выбрать из них только одиночные (неспаренные).

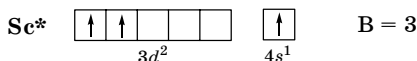
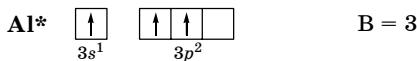
Число одиночных (неспаренных) валентных электронов атома называют его **спиновой валентностью (спин-валентностью)**. Спиновая валентность позволяет прогнозировать число ковалентных связей, которые может образовать атом данного элемента (его **ковалентность**). Для многих элементов спиновая валентность есть величина переменная.

Например, для атомов алюминия и скандия в **основном состоянии** (т. е. состоянии, отвечающем минимальной энергии атома) спиновая валентность равна 1:

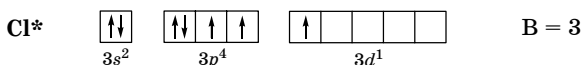
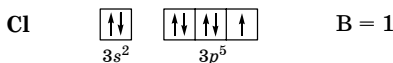


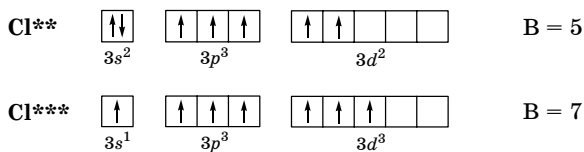
Наряду с основным состоянием для атомов многих элементов возможны и **возбужденные состояния**, возникающие при получении атомами дополнительной порции энергии и характеризующиеся переходом электронов в свободные квантовые ячейки, если таковые имеются на данном энергетическом уровне. При этом изменяется значение спиновой валентности элемента. Если же свободных квантовых ячеек на данном уровне нет, подобные электронные переходы невозможны, элемент характеризуется постоянной спиновой валентностью.

Для алюминия и скандия возможно лишь одно возбужденное состояние, в котором их спиновая валентность равна 3:

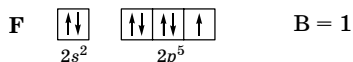


А такой элемент, как хлор, наряду с основным состоянием, в котором его спиновая валентность равна 1, может находиться и в одном из трех возбужденных состояний, которым отвечают значения спиновой валентности 3, 5 и 7 соответственно:





Переменная валентность хлора обусловлена наличием на третьем энергетическом уровне вакантных орбиталей  $3d$ , на которые и переходят валентные электроны атома при получении им дополнительной энергии. У ближайшего "родственника" хлора – фтора таких вакантных орбиталей нет, так как его валентные электроны относятся к  $s$ - и  $p$ -подуровням второго энергетического уровня, на котором  $d$ -подуровень отсутствует (F:  $2s^2 2p^5$ ).



По этой причине спиновая валентность фтора постоянна и равна 1.

Следует отметить, что энергия, затрачиваемая на перевод атома в возбужденное состояние, в полной мере окупается энергией, выделяющейся в процессе образования химической связи. Поэтому атому энергетически выгодно проявлять свои валентные возможности в наибольшей степени.

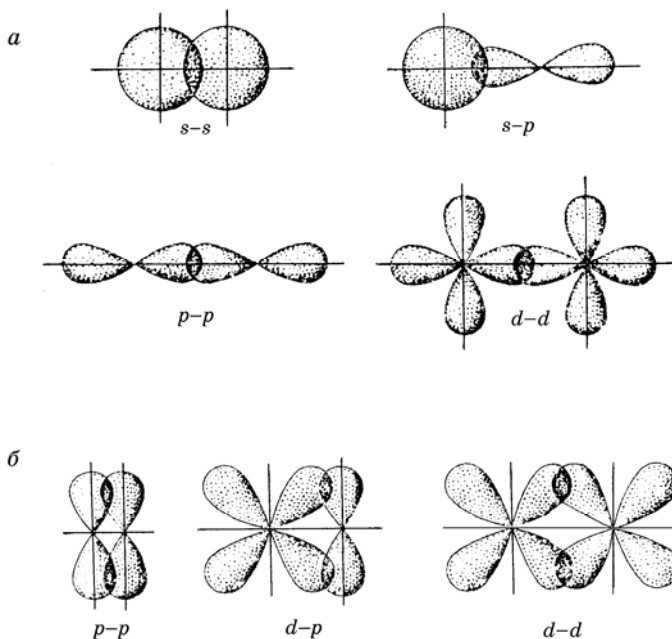
**Способы перекрывания орбиталей** можно подразделить на несколько типов. Основание для подобной классификации носит исключительно геометрический характер. Ограничимся наиболее простыми способами.

Первый из них –  **$\sigma$ -способ**. Его иногда называют лобовым способом перекрывания. В этом случае орбитали располагаются по линии, соединяющей ядра, и при этом возникает только одна область перекрывания (рис. 3.4, а).

Между двумя атомами в молекуле возможна только одна связь. Для двух  $s$ -орбиталей, а также одной  $s$ - и одной  $p$ -орбитали, очевидно, такой способ перекрывания является единственно возможным.

Две  $p$ -орбитали перекрываются  $\sigma$ -способом только в том случае, если они ориентированы вдоль одной прямой.  $\sigma$ -Способом перекрываются не только  $s$ - и  $p$ -орбитали, но и орбитали более сложной геометрической формы, например гибридные (см. далее).

Две  $p$ -орбитали, расположенные по параллельным осям, могут перекрываться  **$\pi$ -способом**, под которым подразумевается боковое перекрывание орбиталей с образованием двух областей перекрывания: над и под осью, соединяющей ядра (рис. 3.4, б).



**Рис. 3.4. Способы перекрывания орбиталей:**

*a* –  $\sigma$ -перекрывание; *б* –  $\pi$ -перекрывание

$\pi$ -Связь возникает только в том случае, если два атома уже связаны между собой  $\sigma$ -связью.

Для того чтобы уяснить возможность бокового перекрывания  $p$ -орбиталей, полезно вспомнить о том, что атомные орбитали не могут иметь точно очерченных границ, так как вероятность зафиксировать электрон за пределами той условной поверхности, которая ограничивает область максимальной вероятности его обнаружения, не равна нулю. На схемах принято показывать  $\pi$ -связь условно, изображая  $p$ -орбитали на некотором расстоянии друг от друга и показывая факт их бокового перекрывания волнистой или пунктирной линией.

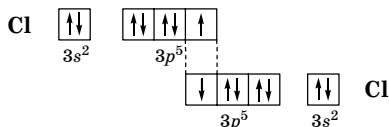
Рассмотрим примеры.

**Пример 1.** Охарактеризуем двухатомную молекулу хлора  $\text{Cl}_2$  методом ВС. Конфигурация валентных электронов атома хлора имеет вид:  $3s^2 3p^5$ . Распределение этих электронов по квантовым ячейкам показывает, что из семи валентных электронов этого атома только один является неспаренным. Взаимодействие неспаренных электронов двух атомов хлора и приводит к образованию двухатомной молекулы.



Рис. 3.5. Молекула  $\text{Cl}_2$

Схема распределения валентных электронов атома хлора по квантовым ячейкам представлена ниже:

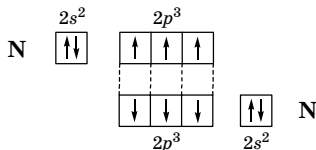


При образовании молекулы взаимодействуют два неспаренных  $p$ -электрона (по одному от каждого атома), причем их спины антипараллельны.

Этот процесс можно отобразить схемой перекрывания орбиталей (рис. 3.5).

В молекуле хлора одинарная ковалентная связь:  $\text{Cl}-\text{Cl}$ .

**Пример 2.** Пример молекулы с кратной связью:  $\text{N}_2$ . Электронная формула атома азота имеет вид:  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Конфигурация валентных электронов:  $2s^2 2p^3$ . В этом случае участниками процесса взаимодействия являются три неспаренных  $p$ -электрона каждого атома азота:



Три  $p$ -орбитали каждого атома азота располагаются в пространстве взаимно перпендикулярно – по соответствующим осям декартовой системы координат. Те орбитали разных атомов азота, которые оказываются ориентированными по одной и той же оси,

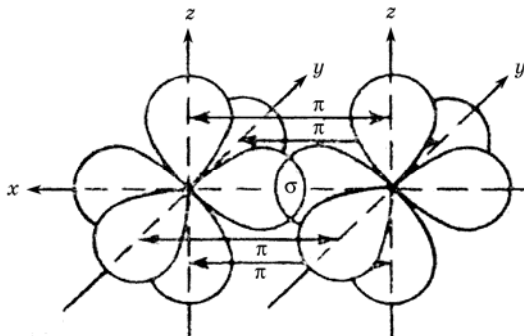
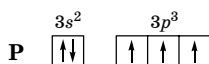


Рис. 3.6. Молекула  $\text{N}_2$

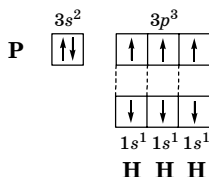
перекрываются  $\sigma$ -способом, а те орбитали, которые в силу своего расположения оказываются взаимно параллельными, –  $\pi$ -способом (рис. 3.6). В итоге между атомами азота осуществляется трехкратное связывание:  $\sigma$ -связь + две  $\pi$ -связи, что соответствует тройной ковалентной связи в этой молекуле:  $\text{N}\equiv\text{N}$ .

В рассмотренных примерах рассуждения о геометрии молекулы вряд ли требуются: молекулы  $\text{Cl}_2$  и  $\text{N}_2$  содержат всего лишь по два атома. В более сложных молекулах подобные выводы делаются на основании схемы перекрывания орбиталей.

**Пример 3.** Молекула фосфина –  $\text{PH}_3$  – построена из одного атома фосфора и трех атомов водорода. Электронная конфигурация атома фосфора:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ , валентными электронами являются  $3s^2 3p^3$ . Распределение валентных электронов по квантовым ячейкам дает следующий результат:



Следовательно, валентное состояние рассматриваемого атома характеризуется наличием трех одиночных неспаренных электронов. В процессе образования молекулы  $\text{PH}_3$  эти электроны взаимодействуют с неспаренными электронами трех атомов водорода:



Этот процесс можно отобразить с помощью схемы, на которой представлено перекрывание трех взаимно перпендикулярных  $p$ -орбиталей атома фосфора со сферическими водородными  $1s$ -орбиталями (рис. 3.7).

В этом случае четыре атомных ядра составляют геометрическую фигуру – пирамиду.

**Пример 4.** Дихлорид бериллия. Несмотря на принадлежность элемента бериллия к подгруппе типичных металлов (ПА), степень ковалентности образуемых им химических связей довольно велика.

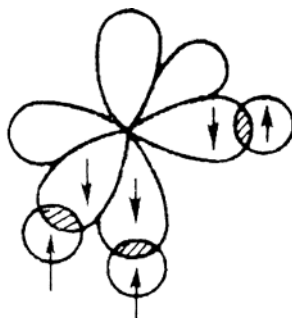
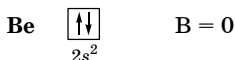


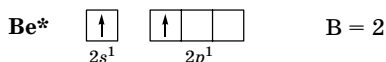
Рис. 3.7. Молекула  $\text{PH}_3$



Атом бериллия имеет два валентных электрона на  $2s$ -подуровне, что соответствует конфигурации  $2s^2$ . Распределение этих электронов по квантовым ячейкам дает нулевой результат для спиновой валентности этого элемента:



Очевидно, атом бериллия образует химическую связь, находясь не в основном, а в возбужденном состоянии. На втором энергетическом уровне кроме  $s$ -подуровня имеется еще и подуровень  $p$ , на который может перейти один из валентных электронов атома бериллия:



Из схемы следует, что при образовании химической связи с другими атомами атом бериллия должен использовать две совершенно разные по форме орбитали: одну  $s$  (сферическая форма) и одну  $p$  (гантелеобразная форма). Следовательно, ожидать равноценности двух его связей не приходится. Это противоречит экспериментальным данным: в  $\text{BeCl}_2$  обе связи  $\text{Be}-\text{Cl}$  равноценны и направлены под углом  $180^\circ$  друг к другу (молекула линейна).

Подобные противоречия возникают в любом случае, когда неспаренные валентные электроны атома занимают *разные* энергетические подуровни, в частности  $s$  и  $p$ , и в ряде других случаев. Разрешить эти противоречия удастся с помощью представлений о *гибридизации атомных орбиталей*.

Гибридные орбитали образуются в результате квантово-механического смещения разных по форме и энергии орбиталей, они равноценны между собой по этим параметрам (рис. 3.8). Другими словами, предполагается, что происходит некое перераспределение электронной плотности, в результате которого образуются "усредненные" по форме и энергии атомные орбитали.

Гибридные орбитали располагаются в пространстве по принципу максимальной симметрии. Их характер предопределяет геометрию молекулы в целом. Тип гибридизации орбиталей указывается с помощью символов вида:  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $d^2sp^3$  и т. п., которые обозначают исходные орбитали и их число.

В случае  *$sp$ -гибридизации* две (по числу исходных) гибридные орбитали располагаются по одной прямой (под углом  $180^\circ$  друг к другу), обеспечивая линейную форму молекулы.

Три  *$sp^2$ -гибридные орбитали* образуют равносторонний треугольник (угол между связями в молекуле  $120^\circ$ ), а четыре  *$sp^3$ -гибридные орбитали* – тетраэдр (угол между связями в молекуле  $109^\circ 28'$ ).

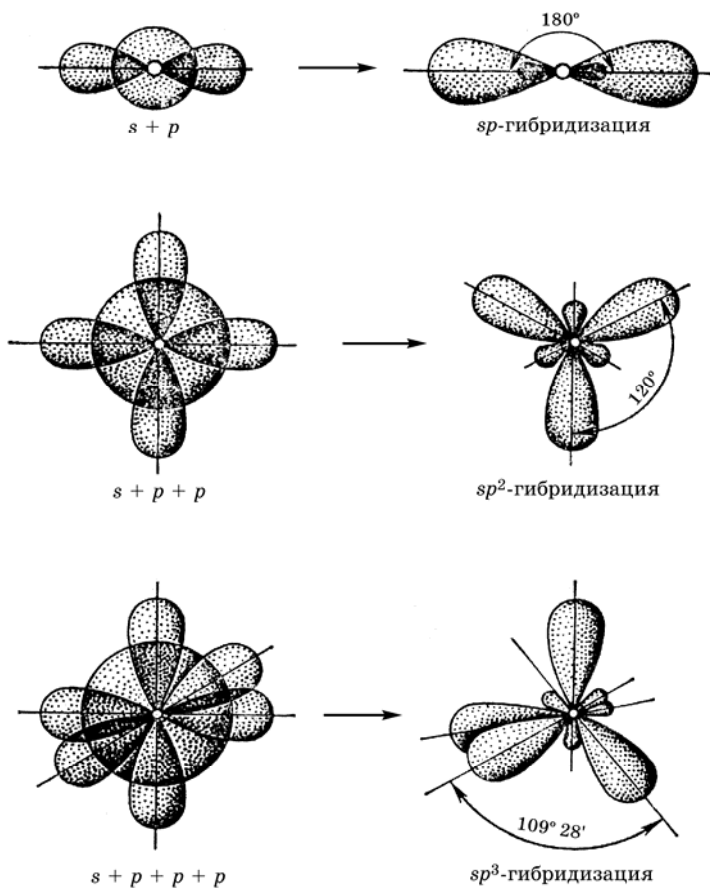


Рис. 3.8. Гибридизация  $s$ - и  $p$ -орбиталей

Очевидно, для атома бериллия характерно  $sp$ -гибридное состояние, что в полной мере согласуется с экспериментальными данными: молекула линейна, обе связи  $\text{Be}-\text{Cl}$  равноценны (рис. 3.9).

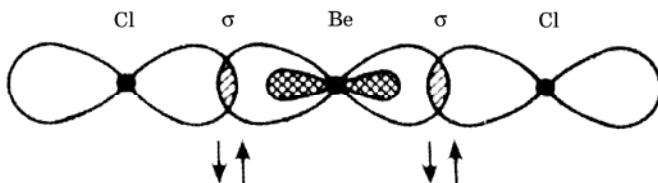
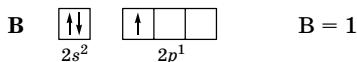


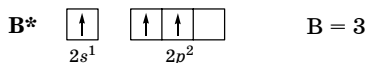
Рис. 3.9. Молекула  $\text{BeCl}_2$

Примерами других гибридных состояний могут служить бор ( $sp^2$ -гибридизация) и углерод ( $sp^3$ -гибридизация).

Атом бора имеет валентную конфигурацию  $2s^2 2p^1$ :

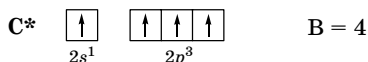
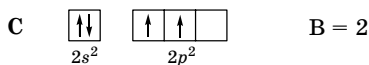


В такой электронной конфигурации атом бора имеет только один неспаренный электрон. Однако в большинстве своих соединений он трехвалентен. Это валентное состояние атома бора является возбужденным и отвечает конфигурации  $2s^1 2p^2$ :



Химические связи атома бора с атомами других элементов образуются за счет перекрывания его  $sp^2$ -гибридных орбиталей, что обуславливает плоскую треугольную форму молекулы, как, например, в гидриде бора  $\text{BH}_3$  (рис. 3.10).

Углерод – родоначальник огромного числа химических соединений, выделенных в особую область химии – органическую химию. Этот элемент во многом уникален, в том числе и в способности находиться во всех возможных гибридных состояниях ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ). Четыре валентных электрона атома углерода занимают  $s$ - и  $p$ -подуровни второго энергетического уровня ( $2s^2 2p^2$ ). Наиболее характерно четырехвалентное состояние атома углерода, возникающее при переходе электрона с  $2s$ - на  $2p$ -подуровень ( $2s^1 2p^3$  – возбужденное состояние атома).



В случае  $sp^3$ -гибридного состояния, в котором задействованы все имеющиеся  $p$ -орбитали, атом углерода имеет четыре одинарные ковалентные связи, образуя тетраэдрические структуры. Это происходит, например, в молекуле метана и других алканов – предельных (насыщенных) углеводородов (рис. 3.11).

В образовании  $sp^2$ -гибрида заняты только две  $p$ -орбитали, третья остается свободной. Такая гибридизация имеет место в соединениях с двойными  $\text{C}=\text{C}$  связями, например в алкенах. Так, в молекуле этена (этилена)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  гибридные орбитали, перекрывающиеся друг с другом и с  $s$ -орбиталями атомов водорода, образуют плоскую

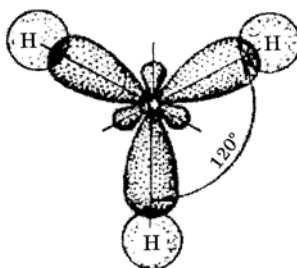


Рис. 3.10. Молекула  $\text{NH}_3$

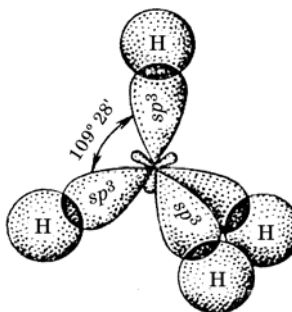


Рис. 3.11. Молекула  $\text{CH}_4$

фигуру – равносторонний треугольник, а свободные (не занятые в образовании гибрида)  $p$ -орбитали, ориентированные по параллельным осям, участвуют в перекрывании по  $\pi$ -типу (рис. 3.12). В итоге связь между углеродными атомами оказывается двойной ( $\sigma + \pi$ ).

Наконец, атом углерода способен образовывать химические связи, находясь в  $sp$ -гибридном состоянии. Это происходит, например, в этине (ацетилене)  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  и других алкинах. В этом случае в образовании  $sp$ -гибрида занята только одна  $p$ -орбиталь, а две другие остаются свободными. Перекрывание гибридных орбиталей друг с другом происходит по  $\sigma$ -типу, а свободные  $p$ -орбитали, ориентированные по параллельным осям, перекрываются попарно друг с другом  $\pi$ -способом (рис. 3.13). В итоге связь между атомами углерода оказывается тройной ( $\sigma + 2\pi$ ).

Следует отметить, что в ряде случаев в процесс гибридизации включаются не только орбитали, занятые несвязанными валентными электронами, но и орбитали, которые соответствуют неподеленным электронным парам атома.

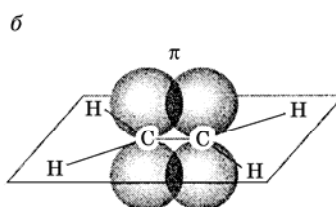
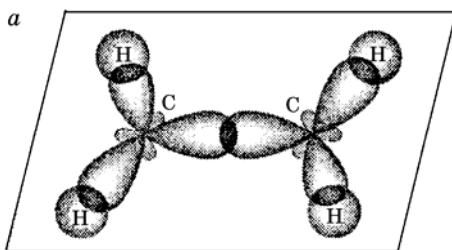
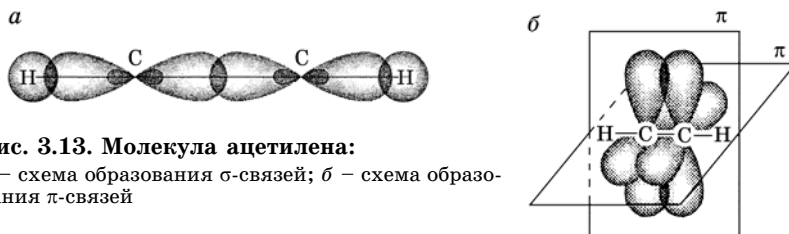


Рис. 3.12. Молекула этилена:

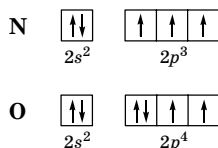
*a* – схема образования  $\sigma$ -связей; *б* – схема образования  $\pi$ -связи



**Рис. 3.13. Молекула ацетилена:**

*a* – схема образования  $\sigma$ -связей; *б* – схема образования  $\pi$ -связей

Так, согласно экспериментальным данным, пространственное расположение связей в молекулах аммиака и воды близко к тетраэдрическому, углы между связями составляют  $107,8^\circ$  и  $104,5^\circ$  соответственно. Теоретический прогноз дает иной результат: поскольку химические связи в этих молекулах образуются в результате перекрывания трех взаимно перпендикулярных  $p$ -орбиталей атомов азота (в  $\text{NH}_3$ ) или двух взаимно перпендикулярных  $p$ -орбиталей атома кислорода (в  $\text{H}_2\text{O}$ ):



с  $s$ -орбиталями атомов водорода, углы между связями должны быть равны  $90^\circ$ . Соответствия эксперименту можно добиться, предположив, что в атомах азота и кислорода гибридизации подвергаются все орбитали 2-го энергетического уровня (и  $2s$ - и  $2p$ -) – тип гибридизации  $sp^3$ . При этом в молекуле аммиака одна из четырех гибридных орбиталей занята парой электронов, а в молекуле воды две гибридные орбитали заселены электронными парами. Остальные три орбитали атома азота и две орбитали атома кислорода участвуют в перекрывании с орбиталями атомов водорода.

Аналогичные соединения других элементов тех же подгрупп –  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  (подгруппа VA) и  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  (подгруппа VIA) не требуют подобных допущений – углы между связями в этих молекулах близки к  $90^\circ$ . Очевидно, в данных случаях гибридизации не происходит, и в образовании химических связей участвуют  $p$ -орбитали. С фактом аномального поведения элементов второго периода мы уже встречались ранее, это лишь еще один из примеров.

### 3.8.2. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МЕТОД МО)

Если метод ВС предполагает, что состояние атомов, образующих химическую связь, изменяется незначительно, поскольку взаимодействие затрагивает лишь их неспаренные валентные электроны, а

внутренние электронные слои остаются неприкосновенными, то в основе метода МО лежат представления о том, что, входя в состав молекулы, атомы полностью лишаются своей индивидуальности.

Согласно этой модели молекула является качественно новой системой, в которой все электроны, принадлежащие до взаимодействия отдельным атомам, находятся в поле всех ядер одновременно. Состояние электронов в молекуле описывается таким же образом, как и состояние электронов в атоме, поскольку и атом, и молекула являются объектами одной и той же квантово-механической модели. Понятия энергетических уровней, энергетических подуровней и орбиталей остаются в силе. Только теперь они называются молекулярными. По аналогии с электронной формулой атома вводится понятие электронной формулы молекулы, в которой обозначения подуровней латинскими буквами  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  заменяются обозначениями с помощью греческих букв  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\phi$ .

В отличие от одноцентровых атомных орбиталей (одно ядро – один центр) **молекулярные орбитали** являются многоцентровыми (несколько ядер – несколько центров). Заполнение молекулярных орбиталей электронами подчиняется тем же закономерностям, что и заполнение атомных орбиталей: принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда.

Описание пространственного распределения и энергий электронов на молекулярных орбиталях обычно осуществляется с помощью математической процедуры, называемой **линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО)**. При этом исходными орбиталями для этой процедуры служат обычные атомные орбитали ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ). Линейная комбинация орбиталей подразумевает две математические операции: сложение и вычитание соответствующих волновых функций. Если взять за основу две атомные  $s$ -орбитали (например, водородные  $1s$ -орбитали), то проведение этих операций даст следующие итоги (рис. 3.14).

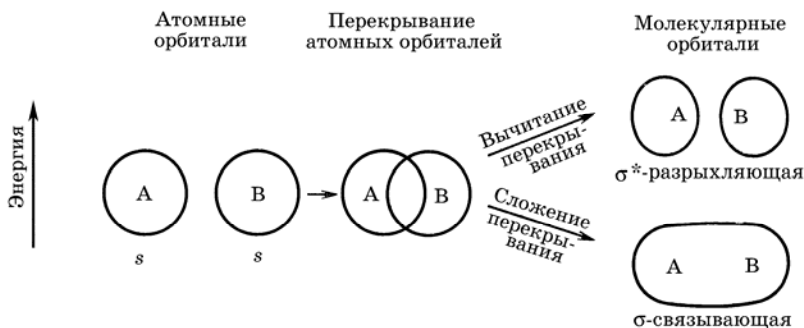


Рис. 3.14. Образование связывающей и разрыхляющей МО из  $s$ -АО

В результате первой операции (сложение) образуется молекулярная орбиталь, которая характеризуется повышенной электронной плотностью между ядрами и уменьшением ее за пределами межъядерной области. Такая МО называется *связывающей* и обозначается буквой  $\sigma$ . Орбиталь этого типа характеризуется более низкой энергией, чем исходные атомные орбитали (АО) – она энергетически выгодна.

В результате операции вычитания образуется *разрыхляющая* молекулярная орбиталь, отличающаяся минимумом электронной плотности между ядрами и повышенной электронной плотностью за пределами межъядерной области. Ее обозначают символом  $\sigma^*$ . Разрыхляющая орбиталь имеет более высокую энергию, чем связывающая орбиталь того же типа. По этой причине первоначально заселяются связывающие МО.

Результаты линейной комбинации  $p$ -орбиталей представлены на рис. 3.15. В этом случае из трех исходных  $p$ -орбиталей ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) образуются одна пара  $\sigma$ -орбиталей (связывающая и разрыхляющая) и две пары  $\pi$ -орбиталей (одна пара связывающих и одна –

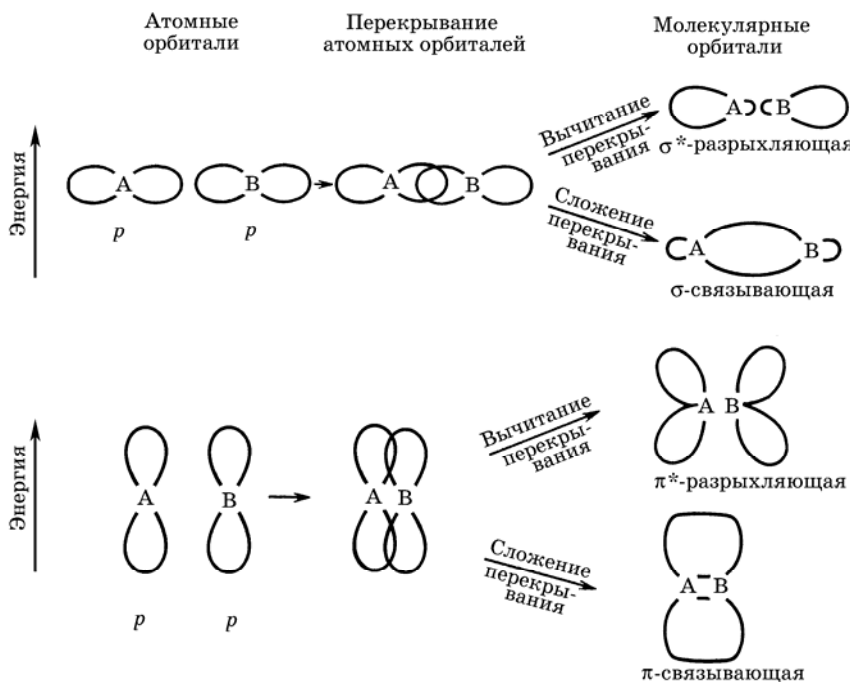
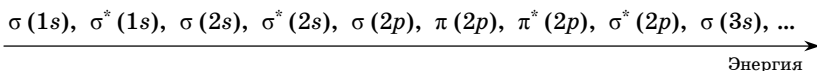


Рис. 3.15. Образование связывающих и разрыхляющих МО из  $p$ -АО

разрыхляющих). При этом  $\sigma$ -орбитали образуются из  $p$ -орбиталей, ориентированных по одной оси, а  $\pi$ -орбитали – из атомных орбиталей, расположенных по параллельным осям.

Как связывающая, так и разрыхляющая  $\sigma$ -молекулярные орбитали могут быть заняты либо одним электроном, либо двумя электронами с противоположными спинами.

Последовательность заполнения молекулярных орбиталей электронами имеет вид:



Стабильность молекулы определяется соотношением количеств электронов, занимающих связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали.

Разность между числом электронов, занимающих связывающие и разрыхляющие орбитали, деленная на 2, называется **порядком связи** в данной молекуле.

Итогом характеристики молекулы методом МО является **энергетическая диаграмма уровней**, в которой представлены (слева и справа) исходные атомные и образующиеся молекулярные (в центре) орбитали, заполненные соответствующим числом электронов.

Подобная диаграмма, отображающая процесс образования молекулы водорода из двух водородных атомов, представлена на рис. 3.16.

По аналогии с электронной формулой атома водорода  $1s^1$  можно построить электронную формулу молекулы водорода:  $(\sigma 1s)^2$ . Здесь указан тип молекулярной орбитали ( $\sigma$ ), тип атомных орбиталей, из которых она получена ( $1s$ ), и число электронов, которые эту молекулярную орбиталь занимают (2 – верхний индекс).

Поскольку два электрона в молекуле водорода занимают связывающую орбиталь, а разрыхляющая орбиталь остается незазантой, порядок связи в молекуле  $H_2$  равен:  $(2 - 0)/2 = 1$ .

Метод МО успешно интерпретирует и прогнозирует ряд свойств молекул, в том числе магнитные (метод ВС этого сделать не может). Частица является парамагнитной, если в ее электронной структуре имеются неспаренные электроны. Если такие электроны отсутствуют, частица диамагнитна.

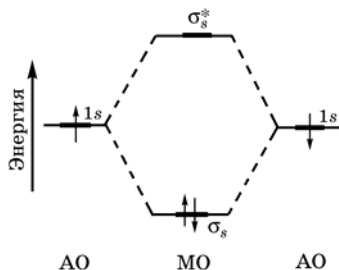


Рис. 3.16. Молекулярные орбитали в молекуле водорода



Простое объяснение парамагнетизма молекулы кислорода было одним из первых практических достижений метода МО.

Действительно, заселение молекулярных орбиталей в молекуле кислорода шестнадцатью электронами приводит к следующему результату: на  $\pi^*$ -орбиталях оказываются два неспаренных электрона (рис. 3.17). Электронная формула молекулы  $O_2$  выглядит следующим образом:

$$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^2$$

а порядок связи в этой молекуле оказывается равным  $(6 - 2)/2 = 2$ .

Двухатомная молекула фтора  $F_2$  – диамагнитна. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для этой молекулы представлена на рис. 3.18.

В этом случае все электроны, занимающие МО в этой молекуле, являются спаренными. 18 электронов молекулы фтора распределены по молекулярным орбиталям так:

$$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^4$$

Кратность связи в этой молекуле составляет:  $(8 - 6)/2 = 1$ .

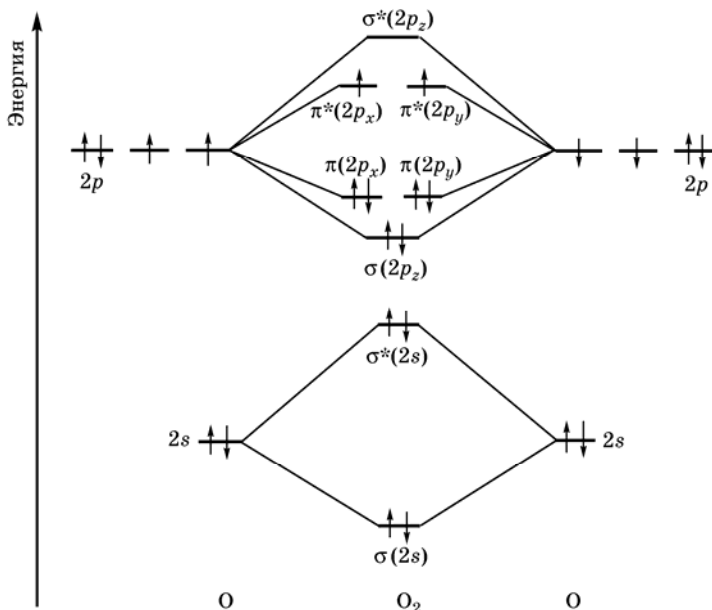


Рис. 3.17. Молекулярные орбитали в молекуле кислорода ( $1s$ -АО не показаны; ядра атомов лежат по оси  $z$ )

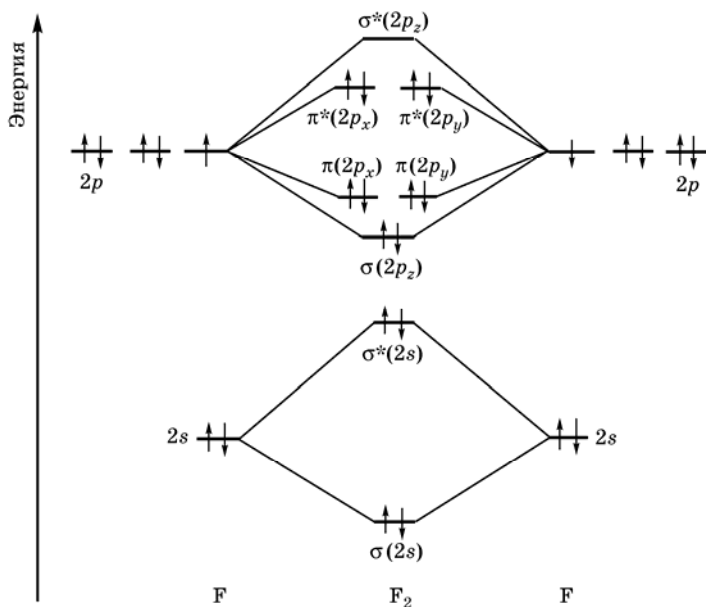


Рис. 3.18. Молекулярные орбитали в молекуле фтора ( $1s$ -АО не показаны; ядра атомов лежат по оси  $z$ )

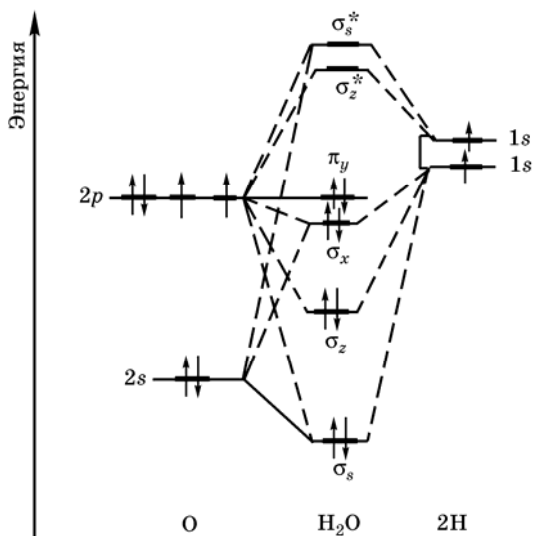


Рис. 3.19. Молекулярные орбитали в молекуле воды ( $1s$ -АО атома кислорода не показаны)

Приведенные выше МО-диаграммы гомоядерных молекул симметричны: атомные орбитали взаимодействующих атомов обладают одинаковой энергией, каждая МО содержит равные вклады от атомных орбиталей каждого атома. Для гетероядерных молекул МО-диаграммы такой симметрией не обладают. Вклад атомных орбиталей атома в МО определяется его электроотрицательностью – чем больше электроотрицательность, тем больше вклад АО в формирование связывающих МО. По этой причине АО более электроотрицательного атома на диаграмме изображают ближе к связывающим МО. АО менее электроотрицательного атома помещают на диаграмме ближе к разрыхляющим МО. На рис. 3.19 представлена диаграмма для молекулы воды.

### 3.8.3. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ

Применение метода МО не к отдельно взятой молекуле, а к более сложным объектам – кристаллам (в частности, к металлам) привело к появлению так называемой *зонной теории вещества*. Как и сам метод МО, зонная теория – это модель электронного строения твердых веществ, представляющая распределение электронов по энергии. Модель эта довольно абстрактна, но вместе с тем она достаточно успешно интерпретирует многие экспериментальные факты, связанные с физическими и химическими свойствами этих веществ.

Если мысленно представить себе процесс сближения множества изолированных атомов, приводящий к образованию кристаллической структуры, то нетрудно понять, что на определенных расстояниях все электроны сближающихся атомов начинают взаимодействовать друг с другом, причем наиболее активно взаимодействуют валентные электроны – электроны, находящиеся на внешних атомных орбиталях.

В рамках метода МО это взаимодействие можно смоделировать образованием молекулярных орбиталей. При сближении двух атомов образуются две МО, при сближении четырех атомов – четыре МО, при сближении бесконечного множества атомов – бесконечное множество МО. Эти орбитали охватывают всю совокупность взаимодействующих частиц. Все множество электронов образует единое электронное облако, простирающееся на весь кристалл.

Число молекулярных орбиталей, образующихся при взаимодействии множества атомов, очень велико. Это приводит к возникновению системы очень близких друг к другу энергетических уровней. Близость этих уровней такова, что они образуют практически непрерывную *зону*.

Рис. 3.20. Зонная структура металлов

Энергетические зоны, характеризующие кристалл, принято подразделять на *валентную зону* и *зону проводимости*. Эти зоны разделены некоторым энергетическим барьером, называемым *запрещенной зоной*. Валентная зона характеризуется более низкими значениями энергии.

Свойства веществ, и в первую очередь электропроводность, определяются взаимным расположением этих зон (разумеется, в шкале энергий!)

В **металлах** (рис. 3.20) запрещенная зона вообще отсутствует, валентная зона и зона проводимости перекрываются. Отсутствие запрещенной зоны позволяет электронам беспрепятственно мигрировать из валентной зоны в зону проводимости, обеспечивая высокие тепло- и электропроводность металлов. Еще два характерных для металлов свойства – ковкость (обеспечивающая возможность прокатывать металл в тонкие листы) и пластичность (дающая возможность вытягивать металл в виде проволоки) – объясняются тем, что смещение атомов относительно друг друга в металлическом кристалле происходит без разрыва каких-либо химических связей (все валентные электроны делокализованы по кристаллической решетке и направленных химических связей нет). В кристаллах с направленными ковалентными связями любое смещение атомов связано с разрывом таких связей и приводит к разрушению кристалла.

Зонная модель позволяет также объяснить присущий металлам специфический блеск. Электроны металла способны поглощать кванты света, переходя на более высокие энергетические уровни в валентной зоне или в зоне проводимости, а затем возвращаться на более низкие энергетические уровни, "возвращая" эти кванты. Наличие большого числа близких энергетических уровней приводит к тому, что свет, падающий на металлический кристалл, отражается им практически полностью.

В **полупроводниках** (рис. 3.21) валентная зона заполнена, зона проводимости пуста, запрещенная зона невелика. Сравнительно небольшая высота

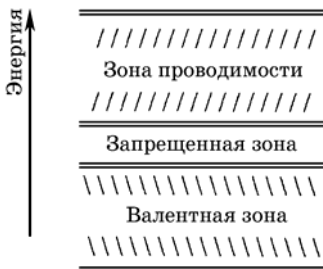
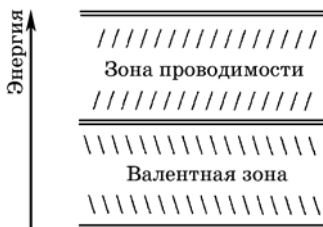
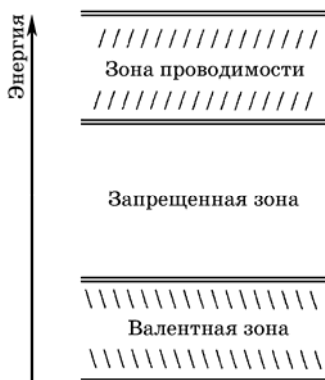


Рис. 3.21. Зонная структура полупроводников



**Рис. 3.22. Зонная структура изоляторов**

энергетического барьера, характеризующего запрещенную зону, приводит к тому, что электропроводность полупроводника легко обеспечивается либо введением примесей (что уменьшает высоту барьера), либо подачей энергии извне (что повышает энергию электронов). Возбуждение электронов может быть проведено нагреванием (терморезисторы), освещением (фоторезисторы) или с помощью внешнего потенциала (теристоры).

В **изоляторах** (диэлектриках) (рис. 3.22) валентная зона заполнена, а зона проводимости, как и в полупроводниках, пуста. Однако в этом случае ширина запрещенной зоны настолько велика, что электроны не могут ее преодолеть и перейти из валентной зоны в зону проводимости.

Ширину запрещенной зоны можно снизить сближением атомов при высоких давлениях. Например, алмаз и кварц при обычных условиях являются диэлектриками, а при давлениях в несколько МПа переходят в металлическую форму. При очень высоких давлениях даже водород приобретает свойства металла (так называемый "металлический водород").

# ПРЕВРАЩЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

---

*Глава 4*

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**  
**122**

*Глава 5*

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**  
**137**

*Глава 6*

**ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**  
**154**

*Глава 7*

**РАСТВОРЫ**  
**164**

*Глава 8*

**РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**  
**190**

*Глава 9*

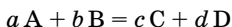
**ОКИСЛИТЕЛЬНО-  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**  
**210**

*Глава 10*

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**  
**224**

Процессы, происходящие с веществом в материальном мире, имеют самую разнообразную природу и механизм. Химия изучает химические реакции – процессы, которые сопровождаются структурными изменениями и приводят к образованию новых химических соединений, а также разнообразные физико-химические явления (например, процессы растворения или кристаллизации).

Химическая реакция подразумевает превращение одних веществ (их называют начальными, исходными или реагирующими веществами) в другие (их называют конечными веществами или продуктами данной реакции). Процесс химического превращения можно отразить химическим уравнением вида:



где А, В, С, D – формулы химических соединений; *a*, *b*, *c*, *d* – стехиометрические коэффициенты.

Каждый стехиометрический коэффициент определяет количество вещества, участвующего в реакции. Подбор стехиометрических коэффициентов обусловлен необходимостью обеспечения равенства (баланса) по всем компонентам химического уравнения.

Стехиометрия – раздел химии, занимающийся количественными характеристиками химических соединений и химических реакций. Термин “стехиометрия” происходит от двух греческих слов: “стехион” – элементный состав и “метрейн” – измерять. Термин был впервые введен И. Рихтером в 1792 г. для обозначения соотношения масс кислот и оснований в реакции нейтрализации.

Расчеты в химии приходится проводить достаточно часто. Поэтому крайне необходима единая, принятая всеми система стандартизированных единиц. В настоящее время таковой является международная система единиц (СИ) – System International (SI). Основные единицы СИ приведены в Приложении 8.

Единицей количества вещества в СИ является *моль*. Моль – это количество вещества, содержащее столько частиц, сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг ( $12 \cdot 10^{-3}$  кг или 12 г) изотопа  $^{12}\text{C}$ . Автором термина “моль” (от латинского “moles” – масса) является Вильгельм Оствальд. В 1971 г. решением XIV Генеральной конференции по мерам и весам моль был введен в СИ в качестве седьмой основной единицы.

Количество вещества пропорционально числу частиц вещества. При этом частицами могут быть атомы, ионы, элементарные

частицы, молекулы, а также группы частиц. Количество вещества ( $n$ ) связано с числом частиц данного вещества ( $N$ ) следующим соотношением:

$$N = n \cdot N_A$$

где  $N_A$  – постоянная величина, называемая постоянной Авогадро.

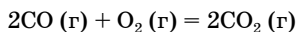
**Постоянная Авогадро** равна  $6,022045 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Величину постоянной Авогадро можно определить экспериментально, измеряя межатомные расстояния в кристалле с помощью рентгенографического метода. При проведении практических расчетов используют значение  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Один моль вещества содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  конкретных частиц. Эту безразмерную величину называют **числом Авогадро**. Например, один моль молекул водорода – это  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул  $H_2$ , а один моль атомов водорода – это  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов водорода  $H$ . Словосочетание "один моль водорода" лишено смысла, необходима конкретизация объекта обсуждения.

В принципе понятие моль применимо к любым материальным объектам. Однако для объектов макромира  $6,02 \cdot 10^{23}$  – несуразно большая величина, теряющая всякий смысл. Например, если бы в нашем распоряжении был 1 моль теннисных мячей, то поверхность планеты Земля закрылась бы слоем этих мячей толщиной в 100 км. Моль долларовых банкнот закрыл бы все материки Земли плотным двухкилометровым слоем. В пустыне Сахара содержится чуть меньше трех моль самых мелких песчинок.

Гипотетически можно и студентов измерять в моль: 1 моль студентов – это  $6,02 \cdot 10^{23}$  человек. Однако считать студентов в таких единицах крайне неразумно, поскольку население земного шара составляет около 6,3 миллиардов ( $6,3 \cdot 10^9$ ) человек, и далеко не все из них являются студентами.

**Химическое (стехиометрическое) уравнение** показывает количественные соотношения всех веществ, участвующих в данной реакции. Например, химическое уравнение:



можно "прочитать" следующим образом: 2 моль газообразного оксида углерода(II) взаимодействует с 1 моль газообразного кислорода, при этом образуется 2 моль оксида углерода(IV).

Еще один термин, с которым придется иметь дело при стехиометрических расчетах – **молярная масса**. Молярная масса ( $M$ ) – это масса одного моль вещества. Единицей измерения молярной массы в СИ является кг/моль. Молярная масса связана с количеством вещества и числом частиц вещества следую-



щими соотношениями:

$$n = \frac{m}{M}; \quad N = \frac{m}{M} \cdot N_A$$

где  $n$  – количество вещества;  $m$  – масса вещества (кг);  $M$  – молярная масса вещества (кг/моль);  $N$  – число частиц вещества;  $N_A$  – постоянная Авогадро (моль<sup>-1</sup>).

Молярная масса атомов данного химического элемента, выраженная в граммах, численно совпадает с относительной атомной массой этого элемента ( $A_r$ ). Молярная масса вещества, выраженная в граммах совпадает по величине с относительной молекулярной массой этого вещества ( $M_r$ ).

Например, молярная масса воды составляет 18 г/моль ( $18 \cdot 10^{-3}$  кг/моль), поскольку молекула этого химического соединения состоит из *двух* атомов водорода ( $A_r \approx 1$ ) и одного атома кислорода ( $A_r \approx 16$ ). Молярная масса серной кислоты равна 98 г/моль ( $98 \cdot 10^{-3}$  кг/моль): два атома водорода, один атом серы и четыре атома кислорода дадут  $M_r = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$ .

В 1 моль молекул воды содержится около  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул  $H_2O$ . Зная молярную массу воды (18 г/моль), легко вычислить число молекул в любой другой массе воды. Например, выпивая стакан воды (200 г), Вы проглатываете следующее число молекул  $H_2O$ :

$$N(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} \cdot N_A = \frac{200 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6,68 \cdot 10^{24}$$

Можно вычислить и приблизительную массу одной молекулы воды:

$$m_{H_2O} = \frac{18}{6,02 \cdot 10^{23}} \approx 3 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

Для газообразных веществ удобнее пользоваться объемными характеристиками. При нормальных (стандартных) условиях, которыми являются давление 101 300 Па (1 атм) и температура 273,15 К, 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л (0,0224 м<sup>3</sup>, или 22,4 дм<sup>3</sup>).

Для идеальных газов, для которых отсутствуют силы притяжения и отталкивания между молекулами, а объем самих молекул пренебрежимо мал, молярный объем равен 22,41108 л. В случае реальных газов молярный объем имеет несколько иные значения, например: для гелия – 22,42 л, для кислорода – 22,39 л, для бромоводорода – 22,1 л, для диоксида серы(IV) – 21,9 л.

Стехиометрические расчеты широко применяются на практике: в количественном анализе, при расчетах выходов продуктов реакции. Под последним термином имеется в виду масса веществ, образовавшихся в данной реакции.

Относительный выход — это величина, показывающая отношение реально полученной массы данного вещества к теоретически рассчитанной по уравнению реакции. Выход принято выражать в процентах. Чаще всего выход продукта составляет величины  $< 100\%$ , поскольку потери в ходе проведения химического взаимодействия неизбежны. Правда, известны и реакции, в которых выход количественный, т. е. близок к  $100\%$ .

Оценка выхода полезного продукта в промышленных химических процессах позволяет технологам оценить их эффективность. Речь идет о промышленной стехиометрии. Анализ изменения выхода продукта при варьировании внешних условий позволяет вести поиск оптимального режима проведения химической реакции. Однако промышленное производство добавляет к теоретическим прогнозам и ряд дополнительных требований. Если для достижения максимального выхода требуются слишком большие затраты энергии, времени, необходимо применение дорогостоящего сырья или оборудования, процесс становится экономически невыгодным.

Химическую реакцию можно изучать с различных позиций, ставя те или иные исследовательские цели и задачи. В соответствии с этим в химии сформировались отдельные ее разделы, ознакомление с которыми и составляет содержание изложенного ниже учебного материала.

Первые два из них: химическая термодинамика и химическая кинетика.

Протекание химической реакции определяется сочетанием термодинамических и кинетических факторов. Термодинамические факторы связаны с энергетическими аспектами химического взаимодействия (при этом важны лишь исходные и конечные состояния системы), тогда как кинетический анализ химической реакции предполагает изучение пути химической реакции, т. е. ее механизма.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

### 4.1. ПРЕДМЕТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика изучает превращения энергии в ходе химической реакции, а также способность химических систем к выполнению полезной работы. Слово “термодинамика” происходит от греческих названий теплоты (“термос”) и работы (“динамос”).

### 4.2. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

*Системой* называют некое тело или совокупность тел, взаимодействующих между собой и обособленных от окружающей среды. В зависимости от предмета исследования выбор системы может меняться – это понятие весьма условно. Системой может быть названо содержимое колбы, в которой происходит химическая реакция. Если Вы изучаете процесс растворения некоторого вещества в воде, то системой будет считаться получаемый раствор. Если же объектом Вашего интереса становится давление насыщенного пара над раствором, то система дополнится газовой фазой – паром над раствором.

Совокупность свойств (физических и химических) данной системы характеризует ее *состояние*.

*Фаза* – это однородная часть системы, отделенная от других частей границей раздела. При этом под однородностью подразумевают физическую, химическую и термодинамическую однородность. В соответствии с агрегатным состоянием фазы подразделяют на твердые, жидкие и газовые. Рис. 4.1 иллюстрирует различия между понятиями состояния и фазы. Первая из представленных на рисунке систем (а) является четырехфазной, при этом все фазы находятся в одинаковом, жидком состоянии (четыре несмешивающиеся жидкости – наличие границ раздела между ними). Вторая система (б) – трехфазная (три фазы: твердая, жидкая и газовая), фазы находятся в разных состояниях (твердом, жидком и газообразном).

Рис. 4.1. Многофазные системы

Макроскопические величины, характеризующие состояние термодинамической системы, называются **функциями состояния**. Функции состояния связаны между собой математическими соотношениями, называемыми **уравнениями состояния**. Примером может служить изучаемое в курсе физики уравнение состояния идеального газа, связывающее такие его функции состояния, как давление, объем и температура:

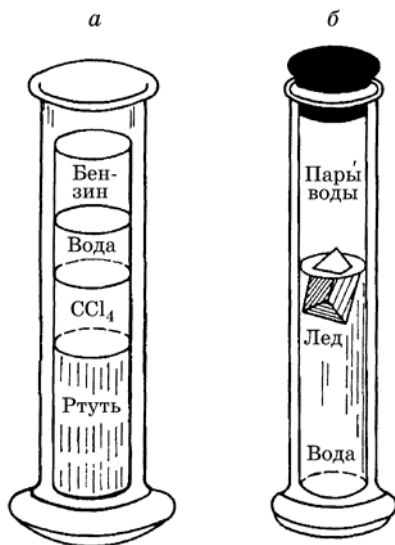
$$pV = nRT$$

где  $n$  – количество газообразного вещества;  $p$  – давление;  $T$  – температура;  $V$  – объем;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для характеристики внутреннего состояния вещества в химической термодинамике используют так называемые **термодинамические функции состояния** ( $\phi$ ), например внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ . Для изобарно-изотермических условий (т. е. при постоянном давлении и температуре) применяют свободную энергию Гиббса  $G$ , которую называют также изобарно-изотермическим потенциалом. В изохорно-изотермических условиях (т. е. при постоянных объеме и температуре) используют свободную энергию Гельмгольца  $F$  – изохорно-изотермический потенциал. Каждая из функций "отвечает" за одну из сторон характеристики состояния вещества или процесса, а совокупность значений всех функций позволяет провести полный термодинамический анализ химического превращения.

Функции состояния обладают общим свойством: изменение любой из них зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от того, каким именно способом это изменение осуществилось. Поэтому изменения термодинамических функций состояния в ходе химической реакции не зависят от пути прохождения этой реакции, а определяются только конечными и начальными веществами.

Это позволяет производить вычисления изменений любой термодинамической функции  $\Delta\phi$  в ходе реакции по разности между суммарными значениями соответствующей функции для конеч-



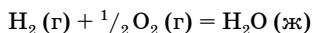
ных веществ и суммарными значениями той же функции для начальных веществ:

$$a A + b B = c C + d D$$

$$\Delta\varphi = (c \varphi_C + d \varphi_D) - (a \varphi_A + b \varphi_B)$$

Греческая буква  $\Delta$  (дельта) традиционно используется для обозначения изменения (разности значений, интервала) данной величины.

В уравнениях реакций, используемых для проведения термодинамических расчетов, принято указывать физическое состояние каждого вещества, используя общепринятую символику: "г" – газ, "ж" – жидкость, "кр" – кристалл, "р-р" – раствор и т. д., например:



Расчеты термодинамических функций принято приводить к **стандартным условиям**. Общепринятыми стандартными условиями в термодинамике считаются температура 298 К (25 °С) и давление 101,3 кПа (1 атм). Предполагается, что при этих условиях каждый из участников реакции находится в своем стандартном физическом состоянии – устойчивом при стандартных условиях. Например, стандартное состояние кислорода – газообразное, а воды – жидкое.

Значение термодинамической функции, рассчитанное для 1 моль вещества при стандартных условиях называется **стандартной молярной функцией** (энтальпией, энтропией или свободной энергией Гиббса). Стандартные значения термодинамических функций обозначаются символом  $\varphi^\circ$  (например,  $\text{H}^\circ$ ,  $\text{S}^\circ$ ,  $\text{G}^\circ$ ,  $\text{F}^\circ$ ).

Рассмотрим содержание, физический смысл и информационную ценность каждой из термодинамических функций состояния.

### 4.3. ЭНТАЛЬПИЯ

Энтальпия обозначается буквой ***H*** и характеризует запас внутренней энергии вещества. Значения энтальпии выражаются в Дж – единицах измерения энергии.

Под **внутренней энергией** системы понимается сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих данную систему. К внутренней энергии относят: кинетическую энергию, обусловленную поступательными, вращательными и колебательными движениями частиц, и потенциальную энергию, обусловленную электростатическими силами, действующими как внутри частиц (например, между электронами и ядром), так и между частицами (например, диполь-дипольные взаимодействия).

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Ее обозначают буквой  $U$  и выражают в единицах энергии (Дж). Абсолютное значение внутренней энергии невозможно определить экспериментальным путем, возможно лишь определить ее изменение. Если система теряет энергию, величина  $U$  уменьшается и  $\Delta U < 0$ . Напротив, неравенство  $\Delta U > 0$  характеризует увеличение величины  $U$ , которое происходит в том случае, если система приобретает дополнительную энергию из окружающей среды.

Энергия не создается и не уничтожается, а может лишь превращаться из одной формы в другую. Существуют два способа обмена энергией между системой и окружающей средой: передача теплоты  $Q$  и выполнение работы  $A$ :

$$\Delta U = Q + A$$

Это математическое выражение представляет собой одну из интерпретаций закона сохранения энергии и отражает содержание *первого начала термодинамики*.

Если ограничить рассмотрение химическими реакциями, то работа, как правило, связана с расширением системы (например, это происходит в том случае, когда один из продуктов реакции – газ). Тогда работа  $A$ , выполняемая системой определяется выражением:

$$A = -P\Delta V$$

где  $P$  – внешнее давление;  $\Delta V$  – изменение объема системы. Знак минус соответствует потере энергии системой, выполняющей работу.

Изменение внутренней энергии в подобных процессах выразится формулой:

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

Если же протекание химической реакции не сопровождается расширением (например, газообразных продуктов в ней не образуется и система состоит только из жидких и твердых компонентов), и она происходит при постоянном объеме, то  $\Delta V = 0$ , а следовательно, и  $A = 0$ . В этом случае теплота, поглощаемая системой при постоянном объеме ( $Q_V$ ), равна изменению внутренней энергии:

$$\Delta U = Q_V$$

Химические реакции чаще всего проводят в открытых реакционных сосудах, и давление в системе совпадает с внешним (атмосферным). По этим причинам термодинамическая функция состояния, называемая энтальпией и призванная характеризовать энергетические аспекты внутреннего состояния веществ, определяется следующим математическим выражением:

$$H = U + pV$$

где  $H$  – энтальпия;  $U$  – внутренняя энергия системы;  $p$  – внутреннее давление в системе;  $V$  – объем системы.

Очевидно, изменение энтальпии, сопровождающее процесс, происходящий при постоянном давлении, выразится следующим соотношением:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Если в химической реакции отсутствуют газообразные компоненты (в ней участвуют только твердые и жидкие вещества), то  $p\Delta V$  равно (или близко) нулю и

$$\Delta H = \Delta U$$

т. е. изменение энтальпии определяется только изменением внутренней энергии системы.

В иных случаях, поскольку  $\Delta U = Q - P\Delta V$ :

$$\Delta H = Q_p - P\Delta V + p\Delta V$$

Так как для химических реакций, проходящих в открытых реакционных сосудах, внешнее давление ( $P$  – давление, действующее на систему) и внутреннее давление в системе  $p$  равны, то:

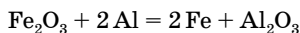
$$\Delta H = Q_p$$

т. е. изменение энтальпии для реакций, происходящих при постоянном давлении, равно количеству теплоты, выделяющейся или поглощающейся данной системой.

На практике изменение энтальпии в ходе химического взаимодействия проявляется в наличии определенного **теплого эффекта** – количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся в ходе химической реакции. Реакции, в процессе которых теплота выделяется, называются **экзотермическими**. Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, называются **эндотермическими**.

В ходе экзотермических реакций запасы внутренней энергии веществ уменьшаются (часть энергии выделяется в тепловой форме в окружающую среду), поэтому для таких реакций  $\Delta H < 0$ . Напротив, в ходе эндотермических процессов энтальпия возрастает (происходит поглощение энергии из внешней среды), и  $\Delta H > 0$ .

Тепловые эффекты химических реакций подчас весьма значительны. Например, в процессе реакции оксида железа(III) с алюминием

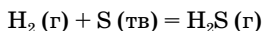


используемой на практике для восстановления металла из его оксида (так называемый термитный процесс, **алюмотермия**), повышение температуры достигает таких величин, что металл плавится, и его получают в виде слитка. Если поджечь с помощью магниевой ленты смесь порошкообразного алюминия и оксида железа(III), а затем разбить остывший тигель молотком, то из застывшей массы (пека) можно извлечь королек (маленький слиток) металла. Аналогичным образом можно получить ко-

рольки других переходных металлов, например хрома, марганца, ванадия.

Изменение энтальпии в процессе образования 1 моль химического соединения в его стандартном состоянии из простых веществ, также находящихся в их стандартных состояниях, при стандартных условиях называют **стандартной молярной энтальпией образования** данного соединения ( $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$  или  $\Delta H_f^{\circ}$ , где индекс "f" происходит от английского "formation", что в переводе и означает "образование"). Соответственно, тепловой эффект образования 1 моль данного соединения из простых веществ в их стандартных состояниях при стандартных условиях называют его **стандартной теплотой образования**, обозначаемой теми же символами. Эти величины выражаются в кДж/моль.

Так, если экспериментальным путем определить тепловые эффекты реакций



и затем привести полученные значения к 1 моль сероводорода (34 г), то стандартной молярной энтальпией образования сероводорода будет являться лишь та величина, которая относится к первой реакции – реакции образования сероводорода из простых веществ (водорода и серы), находящихся в их стандартных состояниях.

Большинство химических соединений характеризуется отрицательными величинами стандартных молярных энтальпий образования. Их называют **экзотермическими соединениями**. **Эндотермические соединения** встречаются существенно реже. Им соответствуют положительные энтальпии образования. Энтальпии образования простых веществ (веществ, образованных атомами одного и того же элемента) приняты равными нулю.

Величины энтальпий образования химических соединений позволяют судить об их стабильности (устойчивости) относительно тех простых веществ, из которых они образованы. Как правило, большей устойчивости соединения отвечает более отрицательная величина энтальпии образования.

Область химии, которая занимается изучением тепловых эффектов, сопровождающих химические или фазовые превращения, называется **термохимией**. Экспериментальная методика, позволяющая опытным путем определить значение тепловых эффектов, носит название **калориметрии** (термин произошел от названия ныне устаревшей единицы измерения энергии – калории, составляющей 4,184 Дж).

Термохимия как область химической науки сформировалась гораздо раньше, чем химическая термодинамика, и носила первоначально преимущественно опытно-описательный характер. Тот



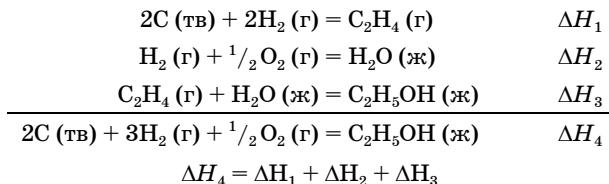
факт, что многие химические реакции сопровождаются выделением теплоты (достаточно упомянуть процесс горения) был установлен человечеством задолго до тех времен, когда термодинамика произвела обобщение и систематику огромного экспериментального материала и установленных на его базисе закономерностей и правил. В настоящее время термохимия занимает свое естественное место в единой системе термодинамических знаний. Ряд понятий, касающихся экспериментальных определяемых величин (например, тепловой эффект, теплота образования, теплота сгорания и т. п.), не утратили своего значения и продолжают использоваться на практике и в настоящее время.

Одним из законов термохимии является **закон Г. И. Гесса** (закон был сформулирован Германом Ивановичем Гессом в 1840 г. и сегодня является частным проявлением общего свойства термодинамических функций состояния – независимости от пути протекания реакций – и следствием первого начала термодинамики):

***Тепловой эффект химической реакции зависит только от состояния исходных и конечных веществ и не зависит от числа промежуточных стадий.***

Закон Г. И. Гесса позволяет вычислить тепловые эффекты для реакций, для которых прямое экспериментальное определение этой величины невозможно. Если теоретически представить какую-либо реакцию как совокупность нескольких последовательных стадий, то  $\Delta H$  этой реакции будет равно сумме  $\Delta H$  каждой из стадий.

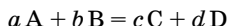
Например, опытным путем невозможно определить энтальпию образования этанола, поскольку его невозможно синтезировать из простых веществ (углерода, кислорода и водорода), но достаточно легко вычислить эту величину по известным энтальпиям других реакций:



Можно придумать и другие гипотетические реакции, суммирование уравнений которых даст желаемый результат, но в любом варианте рассчитанная величина энтальпии образования этанола останется одной и той же.

В принципе процесс образования любого химического соединения можно представить как совокупность реакций с участием

простых веществ. По этой причине расчет теплового эффекта химической реакции

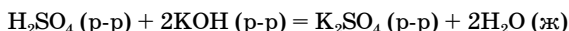


можно проводить по формуле:

$$\Delta H = (c\Delta H_{fC} + d\Delta H_{fD}) - (a\Delta H_{fA} + b\Delta H_{fB})$$

При этом требуемые для расчета теплоты образования веществ, участвующих в данной реакции, можно найти в справочных таблицах термодинамических величин (см. Приложение 4).

Например, тепловой эффект реакции нейтрализации



можно вычислить с помощью теплот образования серной кислоты, гидроксида калия, сульфата калия и воды:

$$\Delta H = (\Delta H_{f \text{ K}_2\text{SO}_4} + 2\Delta H_{f \text{ H}_2\text{O}}) - (\Delta H_{f \text{ H}_2\text{SO}_4} + 2\Delta H_{f \text{ KOH}})$$

$$\Delta H = -114,2 \text{ кДж}$$

Полученный результат ( $\Delta H < 0$ ) характеризует данную реакцию как экзотермическую, в ходе ее прохождения выделяется теплота.

Интересен тот факт, что тепловой эффект любой (за немногим исключением) реакции между сильной кислотой и щелочью в расчете на 1 моль образующейся воды оказывается равным  $-57,1$  кДж независимо от того, какие конкретно сильные кислоты и щелочи вводят в реакцию. Именно этот факт привел шведского исследователя Сванте Августа Аррениуса к созданию теории электролитической диссоциации (см. главу 8).

Изменение энтальпии при образовании одного моль воды в результате реакции кислоты и щелочи при стандартных условиях называют *стандартной молярной энтальпией нейтрализации*.

Расчеты тепловых эффектов проводят на практике, например, для оценки теплот сгорания веществ, теплотворной способности топлива или энергетической ценности продуктов питания.

Реакции горения издавна используются человечеством для получения тепла. *Стандартной молярной энтальпией сгорания (теплотой сгорания)* называют изменение энтальпии (тепловой эффект), сопровождающее полное сгорание в кислороде одного моль данного вещества при стандартных условиях.

Высокими значениями теплот сгорания характеризуются органические соединения, особенно углеводороды. Так, теплоты сгорания метана, этана, пропана, бутана и жидкого бензола составляют:  $-890,2$ ;  $-1559,7$ ;  $-2219,7$ ;  $-2878,6$ ;  $-3267,4$  кДж/моль.

Вещества, обладающие значительными величинами теплот сгорания, входят в состав *топлив*.

Под *теплотворной способностью топлива* подразумевается тепловой эффект реакции ( $Q$ ) его полного сгорания в расчете на 1 кг (для жидкого или твердого топлива) или 1 м<sup>3</sup> (для газообразного топлива). Так, теплотворная способность таких традиционных топливных материалов, как дрова, торф, каменный уголь, антрацит, составляет: 19800, 18700, 32100, 32600 кДж/кг соответственно.

В качестве топлива используют как индивидуальные химические соединения (например, пропан или бутан), так и их смеси. Например, природный газ представляет собой смесь углеводородов  $C_1$ – $C_4$ , среди которых преобладает метан (70–80 %).

Важнейшим природным источником топливных материалов является нефть. Фракционированием (т. е. разделением на отдельные фракции путем атмосферной или вакуумной перегонки) нефти получают различные виды топлив, например бензин (смесь углеводородов  $C_6$ – $C_{12}$ ) и керосин (смесь углеводородов  $C_{11}$ – $C_{16}$ ). Бензин представляет собой наиболее легкую фракцию с температурой кипения 35–200 °С. Далее следуют лигроин (110–230 °С), керосин (140–330 °С), солярка (280–380 °С). В кубовом остатке находится мазут.

В промышленности, технике, на транспорте используются различные виды топлива. Правильный подбор сортов топлива для различных типов двигателей позволяет значительно снижать уровень эксплуатационных расходов. Физико-химические показатели топлива строго регламентированы соответствующими стандартами. Критериями качества топлива являются высокая теплотворная способность, взрывобезопасность, обеспечение текучести при низких температурах (для обеспечения бесперебойной подачи топлива в топливный насос и форсунку), обеспечение стабильного процесса горения (отсутствие нагара – твердого углеродистого остатка и веществ, вызывающих коррозию деталей двигателя).

*Энергетическая ценность пищевых продуктов* определяется практически по тем же принципам, что и теплоты сгорания. Действительно, продукты питания являются для человека своеобразным топливом, обеспечивающим его жизнедеятельность. Экспериментально эту величину получают, сжигая образец продукта известной массы в калориметре. Так как энергия поступает в организм человека преимущественно с продуктами питания (вклад энергии, поступающей в тепловой форме, пренебрежимо мал), обеспечение оптимального соотношения между калорийностью питания и уровнем расхода энергии в процессе обмена веществ, поддержании определенной температуры тела и выполнении мышечной работы является жизненно необходимым. Особенно это важно для людей, несущих тяжелые физические нагрузки. Например, такие режимы двигательной активности, как ходьба или бег, вызывают средний расход энергии 16 и 40 кДж/мин соответственно.

Таблица 4.1

**Энергетическая ценность некоторых продуктов питания**

Продукт питания	Энергетическая ценность, кДж/г	Продукт питания	Энергетическая ценность, кДж/г
Сливочное масло	30,41	Мороженое	6,98
Орехи (арахис)	23,64	Яйца	6,12
Сыр	16,82	Картофель	3,69
Сахар	16,80	Рыба	3,22
Рис	15,36	Яблоки	1,96
Мясо (говядина)	11,07	Апельсины	1,50
Белый хлеб	9,91	Пиво	1,29

Расчет калорийности питания составляет основу любой диеты. Калорийность некоторых продуктов питания приведена в табл. 4.1.

**4.4. ЭНТРОПИЯ**

Второй термодинамической функцией состояния является энтропия – функция, ответственная за неупорядоченность состояния данной химической системы: чем большей хаотичностью и беспорядком (т. е. большей неупорядоченностью) характеризуется данная система, тем больше величина энтропии. Энтропия обозначается латинской буквой *S* и измеряется в Дж/К.

**Второе начало термодинамики** заключается в утверждении того, что все самопроизвольно протекающие процессы сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения. Иными словами, в любой изолированной системе с течением времени происходит возрастание степени беспорядка (энтропии).

Энтропия пропорциональна логарифму так называемой **термодинамической вероятности** *W*, определяемой через число микросостояний, с помощью которых можно осуществить данное макросостояние. Согласно формуле Больцмана:

$$S = k \ln W$$

где *k* – константа Больцмана.

**Макросостояние** – это состояние системы в целом. Его можно охарактеризовать такими параметрами, как, например, давление, температура, объем. **Микросостояние** – это состояние каждого объекта, входящего в состав данной системы, в отдельности. Каждому макросостоянию отвечает огромное число микросостояний.

Для химических систем, характеризующихся очень большим количеством объектов (1 моль соответствует  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц), число микросостояний также очень велико, и величина энтропии определяется относительной свободой их перемещения.

Наиболее упорядоченным состоянием вещества является кристаллическое. Еще в начале XX в. в результате изучения свойств кристаллов при низких температурах Вальтер Нернст пришел к выводу о том, что энтропия кристаллических веществ с понижением температуры уменьшается, и предположил, что энтропия кристалла стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю.

В 1911 г. Макс Планк сформулировал постулат, согласно которому гипотетическое состояние "идеальный кристалл при абсолютном нуле" (идеальное, полностью симметричное состояние, полное отсутствие движения частиц) характеризуется нулевым значением энтропии. Это утверждение называют *третьим началом термодинамики*.

Далее (по возрастанию степени неупорядоченности состояния) следует кристаллическое состояние при реальных температурах: частицы занимают определенные положения в узлах кристаллической решетки и совершают лишь колебательные движения относительно их центров (наличие ближнего и дальнего порядков).

Следующий переход: кристалл – жидкость сопровождается новым скачком энтропии, степень неупорядоченности повышается. Жидкость отличается существенно большей степенью неупорядоченности, чем кристалл (наличие ближнего порядка и отсутствие дальнего).

Наиболее хаотичным является газообразное состояние вещества (каждая частица движется независимо от других), поэтому оно характеризуется наибольшими из рассматриваемых значениями энтропий.

Поскольку изменения температуры влияют на интенсивность движения частиц, составляющих данное вещество, энтропия зависит от температуры: с повышением температуры она возрастает. По этой причине сравнение величин  $S$  для разных веществ корректно лишь в том случае, если они относятся к одним и тем же условиям.

*Стандартной молярной энтропией* ( $S^\circ$ ) называют энтропию 1 моль вещества в его стандартном состоянии при стандартных условиях. Стандартная молярная энтропия выражается в Дж/(моль · К). Стандартные молярные энтропии простых веществ не равны нулю, так как они не являются изменениями функции в процессе образования данного вещества, как это было с энтальпией образования, а представляют собой абсолютные значения.

По величинам стандартных молярных энтропий химических соединений можно судить о некоторых особенностях их внутренней структуры. Так, стандартные молярные энтропии алмаза и графита (двух аллотропных модификаций простого вещества – углерода) имеют значения: 2,38 Дж/(моль · К) и 5,74 Дж/(моль · К) соответственно. Эти величины указывают на существенно более высокую

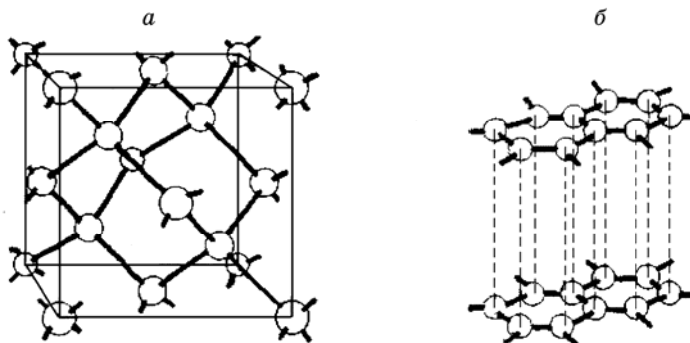


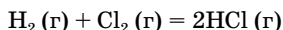
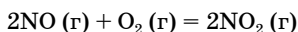
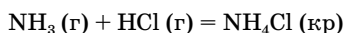
Рис. 4.2. Структуры алмаза (а) и графита (б)

степень упорядоченности внутреннего строения алмаза по сравнению с графитом (рис. 4.2).

Действительно, внутренняя структура алмаза – образец высокоупорядоченной структуры: атомы углерода, связанные друг с другом прочными неполярными ординарными ковалентными связями, образуют высокосимметричную структуру (тетраэдр), в которой каждый атом связан с четырьмя соседними, и расстояния между ними равны. Эти особенности внутренней структуры алмаза проявляются и в его свойствах: высокой прочности и твердости.

Внутренняя структура графита, напротив, отличается малой степенью упорядоченности: атомы углерода образуют друг с другом циклы, в которых чередуются ординарные и двойные С–С ковалентные связи. Структура графита имеет слоистую природу: полициклы располагаются слоями, связи между которыми осуществляются по механизму вандерваальсовых взаимодействий (прочность их невысока). Следствием указанных особенностей внутренней структуры графита является его относительная мягкость, позволяющая использовать его как твердый смазочный материал.

Изменения энтропии  $\Delta S$  позволяют характеризовать процессы, происходящие с веществом с точки зрения изменений упорядоченности его состояния, в том числе и в химических реакциях. С другой стороны, анализ уравнения химической реакции с указанных позиций позволяет прогнозировать характер изменения энтропии в ходе химического превращения. Проведем подобные прогнозы на примере следующих реакций:



В первой реакции происходит превращение газообразных исходных веществ (аммиака и хлороводорода) в кристаллический продукт (хлорид аммония). При этом степень неупорядоченности состояния системы резко снижается (переход из более неупорядоченного газообразного состояния в менее неупорядоченное – кристаллическое), что должно сопровождаться уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ).

Вторая реакция характеризуется химическим превращением твердого карбоната кальция в твердый оксид кальция и газообразный диоксид углерода. Именно так в промышленности получают негашеную известь ( $\text{CaO}$ ) путем обжига известняка (горная порода, содержащая  $\text{CaCO}_3$ ) при высоких температурах. В этом случае степень неупорядоченности возрастает в ходе реакции (переход из менее неупорядоченного твердого состояния в более неупорядоченное газообразное состояние), что должно проявиться и в увеличении энтропии ( $\Delta S > 0$ ).

Третья и четвертая реакции не сопровождаются столь кардинальными изменениями внутренних структур, как первые две: и исходные, и конечные вещества – газы. Казалось бы, что степень неупорядоченности состояния в этом случае изменяться не должна. Однако в третьей реакции изменяется объем системы: из трех моль газов (2 моль  $\text{NO}$  + 1 моль  $\text{O}_2$ ) образуются два (2 моль  $\text{NO}_2$ ). Уменьшение объема системы вызовет и уменьшение неупорядоченности ее состояния и, как следствие, уменьшение энтропии ( $\Delta S < 0$ ). И лишь в четвертой реакции, действительно, не следует ожидать изменений энтропии ( $\Delta S$  близка к нулю), потому что объем газообразной системы постоянен: из двух моль газов (1 моль  $\text{H}_2$  + 1 моль  $\text{I}_2$ ) образуются два (2 моль  $\text{HI}$ ).

## 4.5. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Итак, энтальпия и энтропия характеризуют две противоположные тенденции, проявляющиеся в природе химической реакции. *Энтальпийный фактор* определяет стремление системы к минимальной энергии, а следовательно, к увеличению упорядоченности (ассоциации ее компонентов). *Энтропийный фактор*, напротив, характеризует стремление системы к максимальной неупорядоченности. Обе тенденции сосуществуют в природе химической реакции, представляя собой два компонента единого целого. Одни реакции характеризуются преобладанием энтальпийной составляющей, в других преимущественное значение имеет энтропийный фактор.

Третья термодинамическая функция состояния – *свободная энергия Гиббса* (или изобарно-изотермический потенциал) – явля-

ется своеобразной равнодействующей указанных выше факторов. Эта функция состояния была введена Джозайей Уиллардом Гиббом согласно уравнению:

$$G = H - TS$$

Значения функции  $G$  выражаются в кДж.

Соответственно изменение свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции при постоянных температуре и давлении может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

При стандартных условиях:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

**Стандартной молярной свободной энергией Гиббса образования** ( $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$  или  $\Delta G_f^\circ$ ) данного химического соединения называют изменение этой функции, сопровождающее процесс образования 1 моль данного соединения в стандартном состоянии при стандартных условиях из простых веществ в их стандартных состояниях. Свободные энергии образования выражаются в кДж/моль. Как и для  $\Delta H_f^\circ$ , значения  $\Delta G_f^\circ$  простых веществ приняты равными нулю. Свободная энергия образования химических соединений является мерой их устойчивости.

В ходе химической реакции происходит изменение свободной энергии Гиббса. Если по значениям  $\Delta H$  и  $\Delta S$  можно прогнозировать тип реакции (эндо- или экзотермический) и характер изменения неупорядоченности системы в ходе ее протекания соответственно, то значения  $\Delta G$  позволяют оценивать принципиальную возможность самопроизвольного протекания химического процесса при тех условиях, для которых эти значения были вычислены.

Если протекание данной химической реакции сопровождается убылью термодинамического потенциала ( $\Delta G < 0$ ), то говорят о принципиальной возможности ее самопроизвольного протекания при данных условиях. При этом более отрицательные величины  $\Delta G$  отвечают большей энергичности химических взаимодействий. Напротив, рост термодинамического потенциала ( $\Delta G > 0$ ) характеризует реакции, самопроизвольное протекание которых при данных условиях принципиально невозможно. В этом случае осуществляется обратная реакция. Следует подчеркнуть тот факт, что речь идет именно о самопроизвольном протекании реакции, а не о том, что ее невозможно осуществить вообще. Наконец, равенство  $\Delta G = 0$  отвечает состоянию химического равновесия.

Например, стандартное изменение свободной энергии Гиббса для реакции термического разложения карбоната кальция:





характеризующейся значениями  $\Delta H^\circ = +178$  кДж и  $\Delta S^\circ = +161$  Дж/К, стандартное изменение свободной энергии Гиббса составит:

$$\Delta G = +178 - 298 \cdot 0,161 = +130 \text{ кДж}$$

(значение  $\Delta S^\circ$  переведено в кДж/К согласно соотношению  $1 \text{ Дж} = 10^{-3} \text{ кДж}$ ).

Поскольку рассчитанная величина положительна, можно утверждать, что рассматриваемая реакция не должна происходить самопроизвольно при стандартных условиях, т. е. при температуре 298 К (25 °С). При каких же температурах можно ожидать протекания этого процесса?

Реакция протекает самопроизвольно при условии:  $\Delta G < 0$ , т. е.  $\Delta H - T\Delta S < 0$ , или  $T\Delta S > \Delta H$ , или  $T > \Delta H/\Delta S$ , следовательно, разложение карбоната кальция требует температурного режима, характеризующегося неравенством:

$$T > \frac{178 \text{ кДж}}{0,161 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}}, \text{ т. е. } T > 1106 \text{ К}$$

Анализ величин  $\Delta G$  позволяет объяснить, почему возможно самопроизвольное протекание эндотермических процессов, сопровождающихся ростом энтропии. В этом случае первостепенную роль играет величина  $T\Delta S$ , которая компенсирует изменение энтальпии, в результате чего  $\Delta G < 0$ . Очевидно, такое возможно, если  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ .

Если в эндотермической реакции энтропия уменьшается, то сочетание  $\Delta S < 0$  с  $\Delta H > 0$  в любом случае приводит к положительным значениям  $\Delta G$ , и самопроизвольное протекание прямой реакции становится принципиально неосуществимым при любых температурах.

Для экзотермических реакций, происходящих с увеличением энтропии ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ), величина  $\Delta G$  будет отрицательной при любых температурах, и процесс должен протекать самопроизвольно. Если же в таких реакциях  $\Delta S < 0$ , то условием их самопроизвольного протекания является  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ .

Подводя итоги, можно заключить, что неравенство  $\Delta G < 0$  указывает на *принципиальную* возможность самопроизвольного протекания данной химической реакции при изобарно-изотермических условиях. Аналогичным образом убыль величины свободной энергии Гельмгольца ( $\Delta F < 0$ ) является условием возможности самопроизвольного протекания реакции при изохорно-изотермических условиях. Вопрос о том, будет ли эта реакция действительно происходить, решается оценкой ее скорости. Скорость реакций изучает следующий раздел химии – химическая кинетика.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

### 5.1. ПРЕДМЕТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химическая кинетика – это область химии, которая изучает скорость химической реакции, а также факторы, влияющие на ее величину. Химическая кинетика анализирует закономерности протекания реакции во времени, что позволяет делать определенные выводы и о механизме химического взаимодействия.

Если термодинамический подход к характеристике химической реакции абстрагируется от пути ее прохождения, базируясь только на анализе состояния начальных и конечных веществ, то кинетический подход к характеристике химического взаимодействия акцентирует свое внимание именно на пути перехода химической системы от начального к конечному состоянию. Применение обоих методов – термодинамического и кинетического – позволяет отвечать на вопросы *почему* и *как* происходит химическое взаимодействие. Ответы на эти вопросы открывают перед человечеством широкие перспективы в области управления химическими процессами в целях их практического использования.

### 5.2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Любая химическая реакция происходит как в определенной области пространства, так и в течение определенного временного интервала, что позволяет охарактеризовать ее протекание величиной *скорости*.

Диапазон скоростей химических реакций необыкновенно широк. Одни реакции идут практически мгновенно (например, обменные процессы в растворах электролитов), другие требуют для своего осуществления месяцы (например, процесс ферментативного брожения виноградного сока, в результате которого образуется вино), годы (например, процессы коррозионных разрушений металлов), а подчас и столетия (формирование минералов в природе). Некоторые химические превращения носят взрывной характер и происходят за доли секунды (порядка  $10^{-9}$  с).

Понятие скорости в химии имеет тот же смысл, что и в механике. Если Вы, предположим, решили определить, с какой средней скоростью проехал мимо Вас автомобиль, то Вам достаточно зафиксировать расстояние, пройденное этим автомобилем за измеренный Вами промежуток времени, и разделить это расстояние на время. Аналогичным образом измеряется средняя скорость химической реакции. Однако само понятие движения здесь принципиально другое: речь идет об особой (химической) форме движения материи.

В ходе химической реакции концентрации всех участвующих в ней веществ постоянно изменяются: одни вещества расходуются (их концентрации в реакционной системе понижаются), другие вещества накапливаются (их концентрации повышаются). Скорость реакции можно сопоставить со скоростью расходования реагентов или со скоростью образования продуктов этой реакции. Именно изменения концентраций веществ в ходе химического взаимодействия и можно использовать для характеристики его динамики.

**Средняя скорость** химической реакции определяется как скорость изменения количества вещества (моль) в единице объема. Если за некоторый промежуток времени  $\Delta t$  в объеме  $V$  образовалось  $\Delta n$  моль продукта реакции, то средняя скорость этого процесса  $v$  выразится следующим образом:

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

Под средней скоростью химической реакции, происходящей при постоянном объеме реакционной смеси, понимают изменение молярной концентрации любого участвующего в ней вещества в единицу времени:

$$v = \left| \frac{\Delta C_M}{\Delta t} \right|$$

где  $\Delta C_M$  – изменение молярной концентрации ( $C_M$ );  $\Delta t$  – временной интервал.

Поскольку величина скорости может принимать только положительные значения, отношение  $\Delta C_M$  к  $\Delta t$  берется по абсолютной величине. Если молярную концентрацию выразить в традиционно используемых на практике единицах моль/л, а время – в секундах, то единица измерения скорости реакции – моль/(л · с).

Скорость химической реакции постоянно изменяется в ходе протекания этой реакции за счет расходования реагентов. Средняя скорость химической реакции (как и любая средняя величина) может дать лишь приблизительную оценку динамики данного

химического взаимодействия. Очевидно, повышения точности можно добиться уменьшением временного интервала ( $\Delta t$ ). Предел, к которому стремится  $\Delta C_M$  при стремящемся к нулю  $\Delta t$ , есть первая производная концентрации по времени. Итак, **мгновенная скорость** реакции (скорость в данный момент времени) представляет собой абсолютное значение первой производной концентрации по времени:

$$v = \frac{dC_M}{dt}$$

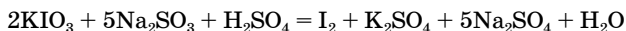
На практике мгновенную скорость реакции определяют как тангенс угла наклона касательной к так называемой кинетической кривой в данной точке. Кинетическая кривая представляет собой график зависимости концентрации вещества от времени в ходе химической реакции. Для ее получения экспериментально определяют значения молярной концентрации вещества в различные моменты времени.

Иногда для упрощенного кинетического анализа, например для сравнения скоростей реакции, проходящей при разных условиях, используют так называемую **относительную скорость** реакции:

$$v_{\text{отн}} = \frac{1}{\tau}$$

где  $\tau$  – время, за которое в данной химической системе произошли некоторые видимые изменения (например, изменения цвета или прозрачности раствора в результате образования окрашенных или малорастворимых продуктов реакции).

Классическим примером химической реакции, факт прохождения которой можно констатировать по изменению цвета, является реакция Ландольта:



Исходные растворы бесцветны и прозрачны, а в результате реакции образуется молекулярный иод, который в присутствии крахмала окрашивает раствор в темно-синий цвет (по этой причине реакция получила в свое время название "Египетская тьма"). Изменение цвета происходит не сразу, а лишь через некоторый временной интервал, который можно измерить.

### 5.3. ТЕОРИИ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ И ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ РЕАКЦИИ

Почему же различные химические превращения характеризуются разными значениями скорости? На этот вопрос можно ответить, воспользовавшись **теорией активных столкновений**.

Теория столкновений была сформулирована в рамках кинетической теории газов, изучаемой в курсе физики.

Согласно этой теории, взаимодействие между веществами происходит в результате столкновений молекул, атомов или ионов. При этом скорость химической реакции определяется числом столкновений частиц реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства (см. разд. 5.4), а также долей эффективных (т. е. завершающихся их химическим взаимодействием) столкновений.

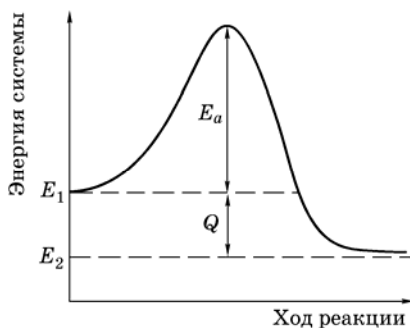
Действительно, далеко не каждое столкновение частиц активно, т. е. приводит к образованию новых химических соединений (в противном случае любая химическая реакция происходила бы практически мгновенно). Частицы, столкновение которых завершается химическим взаимодействием, должны удовлетворять двум условиям:

- их энергия должна быть достаточно высокой, превосходящей некую минимальную величину, называемую энергией активации;
- их взаимная ориентация в момент столкновения должна быть геометрически благоприятной.

Ориентационный фактор приобретает существенное значение для многоатомных молекул, характеризующихся достаточно сложной геометрией.

Проанализируем характер изменения энергии в процессе химического взаимодействия, протекающего в одну стадию, построив график зависимости энергии от некоторой условной величины, характеризующей разворачивание реакции во времени и называемой координатой реакции (рис. 5.1).

Средняя энергия молекул исходных веществ представлена здесь значением  $E_1$ , а средняя энергия продуктов реакции –  $E_2$ . Превращение молекул исходных веществ в продукты реакции осуществится лишь в том случае, если эти молекулы обладают запасом



энергии, достаточным для разрыва химических связей. Такие молекулы называются **активными**. Столкновение именно таких молекул и завершается химическим взаимодействием.

Другими словами, перед молекулами стоит некий энергетический барьер, высоту которого

Рис. 5.1. Энергетический профиль одностадийной химической реакции

определяет величина *энергии активации*  $E_a$ . Преодоление этого барьера возможно лишь для активных молекул – молекул, энергия которых не ниже энергии активации. При малой величине энергии активации реакции происходят с высокими скоростями, высокие значения энергии активации обуславливают низкие скорости реакций.

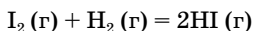
Понятие энергии активации было введено Сванте Августом Аррениусом в 1889 г.

Разность значений  $E_2$  и  $E_1$  характеризует энергетические изменения в процессе превращения исходных веществ в конечные и может быть сопоставлена с величиной теплового эффекта данной реакции. Очевидно, рассматриваемая реакция относится к разряду экзотермических: средняя энергия исходных веществ превышает среднюю энергию продуктов реакции,  $\Delta H < 0$ . Попробуйте самостоятельно построить подобный график для эндотермической реакции!

Итак, величина скорости реакции определяется высотой *активационного барьера* и долей активных молекул. И то, и другое можно изменить экспериментальным путем. Так, активационный барьер можно снизить с помощью катализаторов, а долю активных молекул увеличить, например, повышением температуры.

Энергетический максимум на кривой, характеризующей энергетический профиль реакции (рис. 5.1), соответствует особому состоянию реакционной системы, называемому *активированным комплексом, или переходным состоянием реакции*.

Рассмотрим процесс образования переходного комплекса реакции на примере реакции взаимодействия паров иода с газообразным водородом, приводящей к образованию иодоводорода:



Химическое взаимодействие между молекулами иода и водорода можно интерпретировать как перераспределение химических связей: разрываются химические связи I–I и H–H в молекулах иода и водорода, образуются химические связи H–I в молекулах иодоводорода.

Однако сравнение экспериментально определенной для этой реакции величины энергии активации с суммарной энергией, требуемой для распада молекул иода и водорода на атомы, приводит к явному несоответствию: суммарная энергия диссоциации молекул исходных веществ значительно превышает величину  $E_a$ .

Это говорит о том, что процесс полного разрыва химических связей в молекулах реагентов не происходит. Реакция идет через некоторую промежуточную стадию. Превращение исходных веществ в продукты реакции подразумевает образование нестабильной, промежуточной системы, *активированного комплекса* реакции,

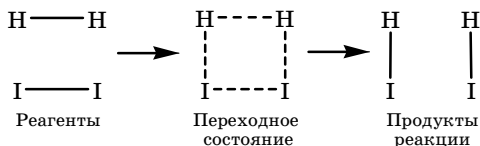


Рис. 5.2. Образование активированного комплекса

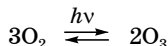
который характеризуется тем, что химические связи в молекулах исходных веществ уже ослабли, но полностью еще не разорвались, а химические связи в молекулах продуктов реакции уже начали завязываться, но окончательно еще не сформировались (рис. 5.2).

Химическая реакция может происходить не в одну, а в несколько **реакционных стадий**. Изучение механизма реакции подразумевает установление последовательности этих стадий. Одностадийный процесс характеризуется единственным значением энергии активации, для многостадийных реакций число максимумов на энергетическом профиле соответствует числу реакционных стадий. На каждой стадии образуется свое переходное состояние, каждой стадии соответствует свое значение энергии активации. Поскольку высота активационного барьера определяет значение скорости, то стадия с наиболее высокой энергией активации будет происходить наиболее медленно.

Эта наиболее медленная стадия называется **лимитирующей стадией реакции**, она и определяет величину ее скорости. При этом совсем необязательно, чтобы эта стадия была первой.

## 5.4. СПОСОБЫ ИНИЦИИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В ряде случаев частицы-реагенты могут получить энергию, необходимую для преодоления активационного барьера, в форме излучения. Химические реакции, инициируемые светом, называют **фотохимическими**. Эти реакции широко распространены в природе. Примером может служить фотосинтез, а также реакции, происходящие в атмосфере Земли под действием солнечного света. Среди них первостепенное значение для жизни на Земле имеет фотохимическое равновесие озон  $\rightleftharpoons$  кислород:



Это равновесие может быть нарушено в результате поступления в атмосферу веществ, являющихся продуктами практической деятельности человека (выхлопные газы ракет и сверхзвуковых самолетов, продукты сгорания топливных материалов, аэрозоли, хлорфторуглероды, применяемые в качестве хладагентов в холодильной технике и т. п.).

Некоторые фотохимические процессы используются в фотолитографии, технологии изготовления печатных плат, полупроводниковых приборов, микроминиатюрных элементов схем и др.

Фотохимические процессы являются разнообразностью так называемых *цепных реакций*. Реакции этого типа характеризуются высокими скоростями и часто носят взрывной характер. Образование макроколичеств продукта реакции является результатом цепи элементарных (стадийных) взаимодействий.

Цепная реакция отличается взаимосвязанностью всех промежуточных реакционных стадий. Выделяют три главные стадии: инициирование, развитие цепи и обрыв цепи. На первой стадии происходит образование активных частиц (радикалов), которые затем вступают во взаимодействие с частицами реагентов, образуя частицы продуктов реакции и новые радикалы. В случае фотохимических реакций радикалы образуются в результате действия фотонов. Высокая реакционная способность радикалов объясняется наличием у них неспаренных электронов. Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации радикалов (взаимодействия их друг с другом).

Если при каждом элементарном акте реакции каждый активный центр образует только один новый активный центр, цепная реакция называется *неразветвленной*. Если же каждый активный центр образует несколько новых активных центров, такую реакцию называют *разветвленной цепной реакцией*. Такие реакции представляют собой лавинообразные процессы, в которых каждая активная частица порождает возрастающее число других активных частиц. Скорость разветвленной цепной реакции спонтанно возрастает благодаря увеличению числа новых активных центров, реакция распространяется на весь объем реакционной системы – происходит взрыв.

Теория разветвленных цепных реакций была разработана академиком Николаем Николаевичем Семеновым.

Классическим примером цепной реакции является взаимодействие водорода с хлором: в темноте эти газы могут находиться в контакте друг с другом сколь угодно долго, однако световой импульс (например, вспышка магния) вызывает взрыв – фотоны инициируют протекание цепной фотохимической реакции образования хлороводорода.

Особенностью цепных процессов является зависимость их скорости от размеров и формы реакционного сосуда (для развития цепи необходима некая минимальная протяженность пространства). Кроме того, немаловажными факторами являются давление газа или наличие в системе частиц посторонних веществ.

По цепному механизму протекают такие практически значимые химические реакции, как горение, взрыв, полимеризация.



Химическая реакция взаимодействия веществ с кислородом, сопровождающаяся выделением тепловой энергии и света, называется **горением**. Горение представляет собой сложную последовательность радикальных процессов. При определенных условиях эта реакция может приобретать взрывной характер.

В качестве примера можно указать на взаимодействие водорода с кислородом, приводящее к образованию воды. Если смесь газов не поджигать, реакция между ними практически не происходит.

Характерный хлопок при внесении горящей лучинки в пробирку, заполненную водородом, – классический лабораторный прием доказательства присутствия водорода. С кислородом воздуха водород образует взрывчатую смесь – гремучий газ (объемное соотношение  $H_2 : O_2 = 2 : 1$ ). Однажды директор Парижского музея науки, химик по образованию, Пилатр де Розье (1756–1785) решил испытать действие водорода на человека и вдохнул этот газ. Не заметив никаких перемен, он решил проверить факт наличия водорода в своих легких. Он еще раз глубоко вдохнул водород, а затем выдохнул его на пламя свечи, ожидая увидеть вспышку пламени. Однако вместо этого произошел сильнейший взрыв, так как в легких водород смешался с воздухом. Розье остался доволен экспериментом, едва не ставшим для него последним в жизни.

При использовании больших объемов водорода реакция сопровождается мощным взрывом. Трагический пример подобного взрывного процесса – катастрофа космического корабля многоразового использования "Челленджер" в 1986 г. Космические корабли этого типа имеют топливный бак (размером с десятиэтажный дом), два отсека которого заполнены жидким водородом (около  $1450 \text{ м}^3$ ) и жидким кислородом (около  $530 \text{ м}^3$ ). В начальный момент взлета топливо поджигается, его сгорание приводит к образованию перегретого водяного пара с температурой более  $3000^\circ\text{C}$ . После сгорания топлива топливный бак отделяется от корпуса корабля и сгорает в атмосфере. Нарушение герметичности уплотнений привело в итоге к мощному взрыву, приведшему к гибели корабля и его экипажа.

Реакции взрывного типа (**взрыв**) характеризуются высокими скоростями протекания, огромным экзотермическим эффектом и образованием быстрорасширяющихся газов. Давление, оказываемое образующимся газом в результате его расширения, и создает взрывное действие, которое резко возрастает в том случае, если взрывчатое вещество находится в замкнутом объеме.

Действительно, черный порох взрывается при поджигании в том случае, когда он хотя бы завернут в оберточную бумагу (елочные хлопушки), но спокойно горит, если его рассыпать на открытой поверхности и поджечь.

Принадлежность нитроцеллюлозы к категории взрывчатых веществ была обнаружена в свое время совершенно случайно. Швейцарский химик Христиан Фридрих Шенбайн пролил азотную и серную кислоту во время неудачного химического эксперимента и вытер стол своим хлопчатобумажным фартуком, который затем повесил на веревку посушиться. Через некоторое время ткань подсохла, раздался взрыв, и фартук разнесло в клочья. Сам того не зная, Шенбайн провел реакцию нитрования целлюлозы и продемонстрировал ее взрывчатый характер.

Нитроглицерин – взрывчатое вещество необыкновенно высокой чувствительности. Практическое значение это вещество приобрело лишь после того, как в 1867 г. шведский инженер Альфред Нобель использовал его для получения динамита, смешав нитроглицерин сначала с кремнистой землей, а потом с древесной целлюлозой.

Еще один "классический" представитель веществ рассматриваемого типа – тринитротолуол (тротил). Взрывная сила тротила принята за эталон мощности всех прочих взрывчатых веществ (тротильный эквивалент).

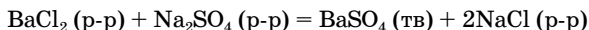
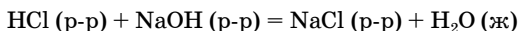
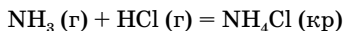
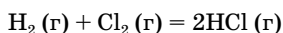
Многие вещества, например пары бензина, угольная пыль, водород, образуют с кислородом взрывчатые смеси.

Химические реакции могут быть инициированы и ядерными излучениями. Химическое действие этих излучений изучает *радиационная химия*. Под влиянием радиационного излучения происходят такие деструктивные процессы, как разрыв химических связей, образование свободных радикалов, ионизация и т. п. Это не может не сказаться на свойствах химических веществ и материалов, применяемых в управляющих и регистрирующих приборах атомных реакторов. Кроме того, радиационное излучение повышает число дефектов в кристаллических решетках полупроводниковых кристаллов, что резко изменяет их свойства, в первую очередь электрофизические.

## 5.5. ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

По характеру протекания химические взаимодействия можно подразделить на гомогенные и гетерогенные.

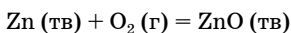
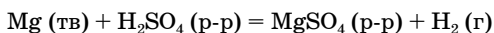
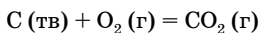
*Гомогенные химические реакции* происходят в однородной (гомогенной) однофазной среде. Примерами могут служить газофазные реакции, а также реакции в растворах:



Такие реакции происходят равномерно по объему реакционной системы. Например, образование осадка труднорастворимого сульфата бария в последней реакции происходит во всем объеме раствора.

Такие особенности протекания гомогенных реакций позволяют понимать под **реакционным пространством** именно объем системы, а за единицу реакционного пространства принимать единицу объема.

**Гетерогенные химические реакции** происходят в неоднородной (гетерогенной) многофазной системе. В качестве примеров можно назвать реакции горения твердого и жидкого топлива, реакции металлов с кислотами или кислородом:



Характерной особенностью таких реакций является их протекание только на границе раздела фаз. В этом легко убедиться экспериментально, опустив, например, магниевую пластинку в раствор кислоты и наблюдая выделение пузырьков газообразного водорода на поверхности пластинки и их отсутствие в остальном объеме раствора.

В случае гетерогенных реакций под реакционным пространством понимают поверхность раздела фаз, а за единицу реакционного пространства считают единицу площади этой поверхности.

Скорость подобных реакций очень чувствительна к величине указанной поверхности. Например, обычное железо окисляется на воздухе довольно медленно, а измельченное в тонкий порошок (пирофорное железо) мгновенно воспламеняется.

## 5.6. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЕЛИЧИНУ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Среди важнейших факторов, определяющих величину скорости химической реакции, можно указать:

- природу реагирующих веществ,
- температуру,
- концентрацию реагирующих веществ,
- действие катализаторов.

### 5.6.1. ПРИРОДА РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Зависимость скорости химической реакции от природы реагирующих веществ выражается в проявлении определенной реакционной способности этих веществ. Реакционная способность ве-

щества является следствием его строения – особенностей внутренней структуры, характера химических связей, электронных конфигураций атомов и т. п.

Например, реакция щелочных металлов с водой характеризуется самыми разнообразными скоростями в зависимости от восстановительной активности этих металлов. Литий реагирует медленно, его поверхность постепенно покрывается пузырьками выделяющегося водорода. Натрий реагирует более активно, выделяющийся водород воспламеняется, сам металл расплавляется от значительного количества теплоты, выделяющейся в ходе реакции, "бегает" по поверхности воды, реакция заканчивается довольно быстро. Реакция более активных металлов (калий, рубидий, цезий) с водой носит взрывной характер и характеризуется значительными тепловыми эффектами. Именно по этой причине смеси щелочных металлов используют в качестве твердого топлива для торпед: введение этой смеси в контакт с забортной водой вызывает немедленную экзотермическую взрывную реакцию.

### 5.6.2. ТЕМПЕРАТУРА

Химические реакции, как правило, обладают высокой чувствительностью к температуре их проведения. Нагревание увеличивает скорость химических взаимодействий, а охлаждение, напротив, замедляет химические процессы.

Именно последнее обстоятельство вынуждает нас хранить продукты питания в холодильнике. При этом длительность хранения продуктов определяется температурой: в то время как в обычном холодильнике (температура примерно 5 °С) время хранения не превышает нескольких дней, глубоко замороженные продукты в морозильной камере при температуре –18 °С можно хранить в течение нескольких месяцев.

При проведении некоторых кардио- и нейрохирургических операций тело пациента специально охлаждают в целях замедления протекающих в его организме метаболических процессов, а также понижения скорости циркуляции крови и частоты дыхания.

Зависимость скорости химической реакции от температуры может быть примерно оценена с помощью формулы Якоба Вант-Гоффа:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где  $v_2$  – скорость реакции при температуре  $t_2$ ;  $v_1$  – скорость реакции при температуре  $t_1$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент реакции (показывает, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов).

Приближенный характер правила Вант-Гоффа связан с неодинаковым влиянием температуры на скорость реакций, характеризующихся разной высотой активационного барьера. Точное соотношение между константой скорости химической реакции и температурой было установлено шведским химиком Сванте Августом Аррениусом в 1889 г.

*Уравнение Аррениуса* имеет вид:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

или в более удобной для практических расчетов логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $e$  – основание натуральных логарифмов;  $E_a$  – энергия активации, кДж/моль;  $A$  – предэкспоненциальный множитель (константа Аррениуса),  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,314 \cdot 10^{-3}$  кДж/(моль · К)).

Для определения величин  $A$  и  $E_a$  необходимо экспериментальным путем измерить значения констант скорости данной реакции при разных температурах, затем построить график зависимости  $\ln k$  от  $1/T$  и определить тангенс угла наклона к оси абсцисс, соответствующий величине  $E_a/RT$ . Константу Аррениуса вычисляют подстановкой в уравнение всех уже известных величин.

### 5.6.3. КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Впервые скорость химической реакции и ее зависимость от концентраций исходных веществ исследовал немецкий химик Людвиг Фердинанд Вильгельми (1812–1864) на примере кислотного гидролиза сахарозы до глюкозы и фруктозы.

Изменения концентраций веществ, участвующих в химической реакции, могут значительно изменить ее скорость. Согласно теории столкновений, увеличение концентрации какого-либо реагента приводит к увеличению частоты активных столкновений частиц, что и вызывает возрастание скорости реакции.

Так, процессы горения (реакции с кислородом, сопровождающиеся выделением тепловой и световой энергии) значительно интенсифицируются повышением концентрации кислорода. Этот факт можно подтвердить простым лабораторным опытом: при внесении тлеющей лучинки в цилиндр, заполненный кислородом, лучинка ярко вспыхивает, так как резкое повышение концентрации кислорода приводит к значительному увеличению скорости реакции.

Этот безобидный опыт полезно (а подчас и жизненно необходимо) вспомнить в экстремальных условиях пожара: все действия, связанные с подачей дополнительных количеств кислорода, а

следовательно, с увеличением концентрации кислорода в замкнутом пространстве крайне опасны и приводят к катастрофическому возрастанию скорости стихийного процесса горения. По этой причине нельзя открывать окна при пожаре в закрытом помещении. Напротив, локализация очага возгорания осуществляется, например, с помощью брезента, препятствующего дополнительной подаче кислорода.

Высокая концентрация кислорода в воздухе требует высочайших предосторожностей противопожарного характера. Достаточно случайной искры, чтобы инициировать реакцию горения, протекающую с очень высокой скоростью. В 1967 г. три американских космонавта погибли от пожара, произошедшего в командном модуле их корабля "Аполлон" во время предполетных тренировок. Практически мгновенное распространение пламени явилось следствием чрезвычайно высокой концентрации кислорода (в те времена атмосфера космических кораблей состояла на 100 % из кислорода, позже стали составлять атмосферу из 60 % кислорода и 40 % азота).

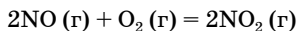
Контролируемое проведение процессов с участием кислорода, напротив, позволяет получить на практике весьма полезные результаты. Так, повышение концентрации кислорода ("поддув" кислорода) успешно применяется на производстве (например, в металлургии) для поддержания высоких скоростей промышленных процессов.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ в математической форме может быть представлена в виде *кинетического уравнения*:

$$v = k C_A^x C_B^y$$

где  $v$  – скорость реакции;  $k$  – константа скорости реакции;  $C_A$ ,  $C_B$  – концентрации веществ А и В соответственно,  $x$ ,  $y$  – *частные порядки* реакции по реагентам А и В соответственно.

Частные порядки реакции могут принимать не только целочисленные, но и дробные и нулевые значения. Сумма частных порядков называется *общим порядком реакции*. Порядки реакции можно определить исключительно опытным путем. Например, экспериментальное исследование реакции



показывает, что ее скорость возрастает в четыре раза при увеличении концентрации первого реагента (оксида азота(II)) вдвое или при увеличении концентрации второго реагента (кислорода) в четыре раза, т. е. скорость реакции пропорциональна:

$$v = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$$

Рассматриваемая реакция имеет первый порядок по кислороду, второй порядок по оксиду азота(II) и общий порядок, равный  $1 + 2 = 3$ .

В рассмотренном примере частные порядки совпали с соответствующими стехиометрическими коэффициентами. Следует отметить, что такие совпадения весьма редки. Кинетическое уравнение чаще всего не соответствует общему стехиометрическому уравнению реакции. Это вполне объяснимо многостадийным характером большинства химических взаимодействий. Суммарная реакция есть совокупность элементарных реакционных стадий. При этом кинетическое уравнение каждой элементарной стадии реакции отвечает ее стехиометрии. Однако общее кинетическое уравнение многостадийной реакции вывести из ее стехиометрии невозможно.

Последовательность стадий реакции называется **механизмом реакции**. Заключение о механизме химической реакции проводят на основании экспериментальных кинетических данных, а также информации о промежуточных продуктах реакции – нестабильных, короткоживущих частицах, образующихся на промежуточных стадиях и не представленных в стехиометрическом уравнении реакции. В наиболее медленной (лимитирующей) стадии реакции могут участвовать не все реагенты, представленные в полном уравнении реакции. Именно эта стадия и определяет величину скорости всего процесса.

Число частиц, принимающих участие в одной элементарной реакционной стадии (**элементарном акте реакции**), носит название **молекулярности реакции**. Соответственно, мономолекулярной будет такая стадия реакции, в которой участвует только одна частица, бимолекулярной – две частицы, тримолекулярной – три частицы. Более высокая молекулярность крайне маловероятна. Даже тримолекулярные реакции встречаются очень редко, поскольку вероятность одновременного благоприятного по взаимной ориентации в пространстве столкновения трех частиц чрезвычайно мала.

Молекулярность реакции и ее общий порядок – разные понятия. Например, реакция, характеризующаяся общим порядком 1, может протекать через несколько моно- и бимолекулярных стадий.

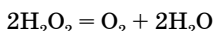
#### 5.6.4. КАТАЛИЗ

Еще в 1816 г. Гэмфри Дэви установил, что присутствие порошкообразной платины резко ускоряет реакцию водорода с кислородом, а также процессы гидрирования непредельных органических соединений. Термин “катализ” был впервые предложен

Берцелиусом в 1835 г. для характеристики явления изменения скорости химической реакции в присутствии небольших (их впоследствии стали называть каталитическими) количеств веществ (катализаторов), которые не принимают видимого участия в химической реакции.

**Катализаторы** – вещества, способные изменять скорость химических реакций в самых широких пределах. Если катализатор и вещества, участвующие в химической реакции, находятся в одинаковых фазовых состояниях, говорят о **гомогенном катализе**. **Гетерогенный катализ** осуществляется в тех случаях, когда катализатор и реакционная система находятся в разных фазовых состояниях.

Например, пероксид водорода при стоянии медленно разлагается на кислород и воду:



Процесс разложения ускоряется на свету (именно по этой причине рекомендуется хранить растворы пероксида водорода в посуде, изготовленной из темного стекла). Добавление порошка диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ) вызывает резкое ускорение этой реакции: пероксид водорода "вскипает" от бурного выделения газообразного кислорода. Здесь мы имеем пример гетерогенного катализа: диоксид марганца – твердое вещество, пероксид водорода находится в жидком состоянии. **Биокатализаторы** – ферменты – также ускоряют эту реакцию. Последнее утверждение легко проверить, проводя обработку царапин или ран медицинским препаратом – 3 %-м раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ : поверхность раны моментально покрывается пузырьками выделяющегося кислорода. Кислород в момент выделения (*in situ*) обеспечивает бактерицидное действие пероксида водорода.

Рассматриваемую реакцию можно не только ускорить, но и замедлить добавлением веществ, не расходуемых в самой реакции (например, глицерина). Такие вещества называют **ингибиторами**.

Иногда в роли катализатора выступает одно из веществ, образующихся в ходе реакции. По мере накопления этого продукта реакции скорость процесса начинает резко возрастать. Такое явление называют **автокатализом**.

В чем же причины действия катализаторов на скорость химической реакции? Катализатор не расходуется в реакционном процессе и не влияет на общее стехиометрическое уравнение реакции. Причины действия катализатора на скорость химического взаимодействия заключаются в его влиянии на механизм реакции.

Фридрих Вильгельм Оствальд в 1894 г. сформулировал **теорию пржежудочных соединений**, позволившую объяснить ме-



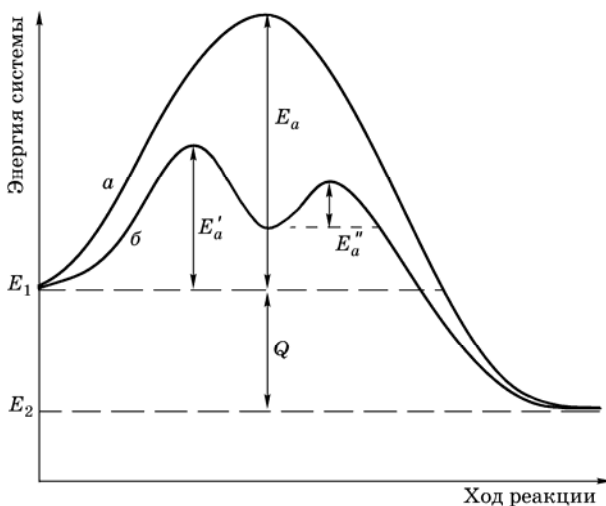
ханизм гомогенного катализа. Согласно этой теории, катализатор образует промежуточные соединения с реагентами, разбивая общий процесс взаимодействия на отдельные стадии, каждая из которых характеризуется более низким активационным барьером, чем исходная реакция (рис. 5.3).

Так, например, величина энергии активации реакции разложения пероксида водорода в отсутствие катализатора составляет 79 кДж/моль, тогда как в условиях ферментативного катализа она снижается до 23 кДж/моль.

Действие ингибиторов можно объяснить их влиянием на путь прохождения реакции. Ингибиторы вступают во взаимодействие с каким-либо промежуточным соединением, удаляя его из реакционной системы, затрудняя тем самым протекание всей последовательности стадий в многостадийном процессе.

Теория промежуточных соединений, довольно успешно объясняющая механизм гомогенного катализа, существенно менее эффективна в случае катализа гетерогенного.

Как уже упоминалось, гетерогенные процессы происходят на поверхности раздела фаз. Поэтому взаимодействие жидких и газообразных веществ с твердой поверхностью в случае гетерогенного катализа является важнейшей составляющей этого процесса. Очевидно, каталитическая активность находится в непосредственной связи с величиной удельной поверхности катализатора.



**Рис. 5.3. Энергетический профиль химической реакции:**

*а* – без катализатора; *б* – в присутствии катализатора

Весь процесс гетерогенного катализа можно условно разделить на несколько этапов:

- движение молекул реагирующих веществ к поверхности катализатора (диффузия),
- адсорбция ("захват") молекул поверхностью,
- химическое взаимодействие на поверхности катализатора,
- десорбция ("высвобождение") продуктов реакции с поверхности,
- движение молекул продуктов реакции от поверхности катализатора (диффузия).

В зависимости от конкретных условий лимитирующей стадией может быть любая из перечисленных, однако для катализа особенно важной является вторая: адсорбированные молекулы являются более реакционноспособными за счет ослабления собственных химических связей в результате взаимодействия с поверхностью. Теорию гетерогенного катализа называют *адсорбционной теорией*.

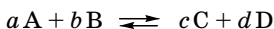
Явление катализа широко используется на практике: крекинг и риформинг нефти, получение полимерных материалов, бензина, производство маргарина. Каталитические дожигатели уменьшают токсичность выхлопных газов транспортных средств, снижают концентрацию водорода в аккумуляторной яме подводной лодки до безопасного уровня. С помощью катализаторов можно провести химические реакции, не происходящие вообще в их отсутствие, или получать различные продукты реакции из одних и тех же исходных веществ.

## ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### 6.1. ПОНЯТИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Большинство химических процессов являются *обратимыми*, т. е. одновременно с прямой реакцией взаимодействия веществ А и В происходит обратная реакция между веществами С и D.

Факт обратимости реакции отображается в химическом уравнении знаком  $\rightleftharpoons$  :



Любая система стремится к наиболее выгодному энергетически состоянию – равновесному состоянию, отвечающему минимальной энергии. Состоянию химического равновесия отвечает равенство:  $\Delta G = 0$  (термодинамическая интерпретация понятия химического равновесия).

С точки зрения кинетических представлений в системе обратимых реакций наступает момент, когда скорости прямого и обратного процессов выравниваются:

$$v_{\text{прям}} = v_{\text{обрат}}$$

Этим равенством выражается кинетический подход к понятию химического равновесия. Итак:

*Такое состояние реакционной системы, которое отвечает ее минимальной энергии и характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакций, называется состоянием химического равновесия.*

Реакционную смесь в состоянии равновесия называют *равновесной смесью*, а концентрации веществ в равновесной смеси – *равновесными концентрациями*.

### 6.2. ДИНАМИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

В момент равновесия все видимые изменения в системе прекращаются, однако это совсем не означает, что химические реакции (прямая и обратная) "останавливаются". Напротив, равнове-

сие системы имеет динамический характер, и реакции могут характеризоваться весьма высокими значениями скоростей. Однако в единицу времени количества прореагировавших начальных веществ равны количествам прореагировавших друг с другом продуктов прямой реакции. Другими словами, равновесные концентрации всех веществ, участвующих в реакции, остаются постоянными.

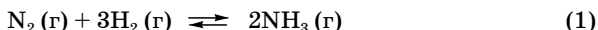
Примеры динамического равновесия встречаются нам и в повседневной жизни. Примером механического динамического равновесия может служить человек, идущий по эскалатору в сторону, противоположную направлению движения эскалатора, и со скоростью, равной скорости движения эскалатора. Несмотря на прикладываемые человеком усилия, его результирующее положение остается неизменным. Другой пример: рыба, плывущая против течения быстрой горной реки: рыба кажется неподвижной, а на самом деле она плывет вверх по течению с той же скоростью, что и течение реки. Рыба находится в динамическом равновесии с водным потоком.

В химии наряду с химическими равновесиями большое значение имеют и физические равновесия, к числу которых можно отнести *фазовые равновесия*, т. е. равновесия, устанавливающиеся между различными фазами одной и той же системы.

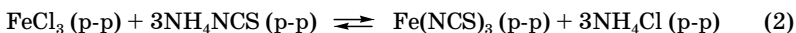
Примером фазового равновесия может служить равновесие жидкость  $\rightarrow$  пар. Динамическое равновесие в этой системе характеризуется равенством скоростей испарения жидкости (переход жидкость  $\rightarrow$  пар) и конденсации пара (противоположный переход пар  $\rightarrow$  жидкость).

Реакционная система остается в состоянии динамического равновесия сколь угодно долго, но лишь при условии, что данная система является изолированной. Под изолированной системой имеется в виду система, которая не обменивается со своим окружением ни веществом, ни энергией.

Если все компоненты равновесной системы находятся в одинаковом состоянии (система является однофазной), равновесие называется *гомогенным*. Примером может служить реакция образования аммиака из азота и водорода, протекающая в газовой фазе:

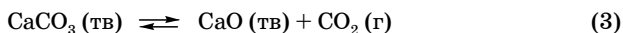


или обменная реакция, происходящая в растворе:



Если же компоненты равновесной системы находятся в разных состояниях (многофазная система), равновесие называют *гетерогенным*. Например, рассмотренный ранее процесс обжига

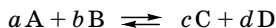
известняка при высоких температурах является обратимой реакцией:



Это – пример гетерогенного равновесия.

### 6.3. КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Химическое равновесие можно охарактеризовать константой химического равновесия  $K_C$ :



$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  и  $[D]$  – равновесные молярные концентрации веществ А, В, С и D соответственно.

Это равенство, представляющее собой математическое выражение **закона действующих масс**, или **закона химического равновесия**, показывает, что равновесные концентрации всех участников реакции взаимосвязаны: отношение произведения равновесных концентраций продуктов прямого процесса в степенях, показатели которых равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, показатели которых равны их стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной при данной температуре.

Для реакций с участием газообразных веществ константу равновесия более целесообразно выражать через парциальные давления газов  $p$ , а не через их концентрации. В этом случае константу равновесия обозначают символом  $K_p$ :

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

где  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_C$  и  $p_D$  – парциальные давления газов А, В, С и D соответственно.

В выражение для константы химического равновесия записывают только концентрации газообразных и растворенных веществ. Концентрации твердых веществ и чистых жидкостей считаются практически постоянными величинами.

Так, константы равновесия для рассмотренных выше равновесных систем (1–3) имеют вид:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \quad (1')$$

$$K_C = \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})_3][\text{NH}_4\text{Cl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{NH}_4\text{NCS}]^3} \quad (2')$$

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \quad (3')$$

Последнее выражение имеет следующий смысл: химическое равновесие в рассматриваемой системе наступает в тот момент, когда парциальное давление углекислого газа достигает указанной величины (равной константе равновесия). Другими словами, давление, возникающее при нагревании карбоната кальция в замкнутом сосуде (например, в запаянной ампуле) при фиксированной температуре не зависит от количества карбоната кальция.

Константа равновесия может быть безразмерной величиной, как во втором из рассматриваемых примеров:

$$\frac{(\text{моль/л}) \cdot (\text{моль/л})^3}{(\text{моль/л}) \cdot (\text{моль/л})^3} = \frac{(\text{моль/л})^4}{(\text{моль/л})^4}$$

или иметь определенную размерность, устанавливаемую характером математической зависимости. Например, для реакции разложения карбоната кальция на оксид кальция и диоксид углерода(IV) константа выражается в единицах давления Па или бар (1 бар =  $10^5$  Па), а для реакции синтеза аммиака из азота и водорода – в единицах давления в степени  $-2$  – Па $^{-2}$  (или бар $^{-2}$ ):

$$\frac{(\text{Па})^2}{\text{Па} \cdot (\text{Па})^3} = \frac{1}{(\text{Па})^2} = \text{Па}^{-2}$$

$$\frac{(\text{бар})^2}{\text{бар} \cdot (\text{бар})^3} = \frac{1}{(\text{бар})^2} = \text{бар}^{-2}$$

Константа равновесия показывает взаимосвязь равновесных концентраций всех веществ, участвующих в данной реакции. Величина константы равновесия позволяет судить о том, насколько далеко продвинулась данная реакция к моменту равновесия в прямом или обратном направлении. Иными словами, величина константы равновесия позволяет судить о положении равновесия, т. е. о том, насколько реагенты преобладают над продуктами или наоборот.

Если константа равновесия велика, равновесные концентрации продуктов значительно превышают равновесные концентрации реагентов. Напротив, малые величины константы равновесия соответствуют преобладанию исходных веществ над продуктами реакции.

Примерами малых величин констант равновесия могут служить константы диссоциации слабых электролитов (см. Приложение 5), что находится в полном соответствии с преобладанием недиссоциированных форм над ионами, образующимися в процессе диссоциации (см. главу 8).

В качестве процессов, характеризующихся большими величинами констант равновесия, можно указать на реакцию образования воды из водорода и кислорода, осуществляемую при 298 К ( $K_p = 3,5 \cdot 10^{41}$  бар<sup>-3</sup>). Эта реакция может сопровождаться взрывом, большая величина константы равновесия говорит о спонтанном протекании процесса в прямом направлении.

Константа химического равновесия  $K_p$  связана с величиной изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  следующим соотношением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,314 \cdot 10^{-3}$  кДж/(моль · К));  $T$  – температура, К.

Указанное соотношение называют *изотермой реакции* (оно применимо при стандартном давлении). Подобную изотерму реакции можно составить и для  $K_c$ , однако, строго говоря, в этом случае потребуются замена реальных концентраций веществ на активности, в противном случае ее пригодность ограничится лишь разбавленными растворами веществ.

Константа химического равновесия  $K$  связана с изменением свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  следующим соотношением:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

где  $\Delta G^\circ$  – стандартное изменение свободной энергии Гиббса;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К.

При равновесии  $\Delta G = 0$ , тогда

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$$

1. При  $\Delta G^\circ = 0$   $K = 1$  – соотношение реагентов и продуктов реакции таково, что в выражении для константы равновесия числитель равен знаменателю. Формально можно считать, что реакция прошла в прямом направлении "на 50 %".
2. При  $\Delta G^\circ < 0$   $K > 1$  – равновесие смещено в сторону образования продуктов реакции.
3. При  $\Delta G^\circ > 0$   $K < 1$  – равновесие смещено в сторону исходных реагентов.

Возможны также предельные случаи:

4. При  $\Delta G^\circ \ll 0$   $K \gg 1$  – реакция проходит в прямом направлении практически необратимо.

5. При  $\Delta G^\circ \gg 0$   $K \ll 1$  – реакция в прямом направлении практически не идет, т. е. практически необратимо проходит в обратном направлении.

Таким образом, утверждения, сформулированные в разд. 4.4, приобрели количественный характер.

## 6.4. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Обратимый характер химических взаимодействий – явление, крайне невыгодное для практической химии. Действительно, полезной реакцией, т. е. реакцией, приводящей к образованию ценного, полезного продукта, является только одна из двух противоположно направленных реакций. Протекание второй реакции в условиях крупнотоннажного химического производства приводит к увеличению производственных затрат (энергии, материальных и людских ресурсов и т. п.) и, как следствие, стоимости получаемого продукта. По этой причине проблема смещения химического равновесия в заданном направлении крайне актуальна в химической технологии.

Сместить химическое равновесие – это значит изменением внешних условий добиться преимущественного протекания прямой или обратной реакций (ускорения прямой реакции в ущерб обратной или наоборот). В первом случае говорят, что равновесие сместилось слева направо (в направлении прямой реакции), во втором – что равновесие сместилось справа налево (в сторону обратной реакции).

Общие закономерности этого явления были сформулированы Анри Ле Шателье в 1887 г. Авторская формулировка *принципа Ле Шателье* считается сегодня излишне длинной и тяжеловесной, поэтому принято использовать упрощенные, более краткие варианты, один из которых выглядит следующим образом:

*Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается воздействие извне, то равновесие смещается в сторону той реакции, протекание которой максимально ослабляет внешнее воздействие.*

Всякое воздействие на равновесную систему (такowymi могут быть, в частности, изменения температуры, давления, концентраций веществ) приводит к смещению равновесия в сторону снижения этого воздействия. Иными словами, действие извне на равновесную систему вызывает ее активное противодействие: системе энергетически невыгодно выходить из состояния равновесия, отвечающего ее минимальной энергии. Экспериментатор, стремящийся сместить химическое равновесие в направлении



одной из двух противоположно протекающих реакций, и химическая система, стремящаяся сохранить свое состояние равновесия как наиболее выгодное энергетически, находятся в состоянии "противоборства".

Рассмотрим действие каждого из основных факторов, влияющих на положение химического равновесия.

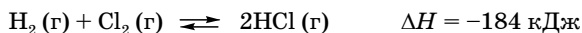
#### 6.4.1. ТЕМПЕРАТУРА

Изменение температуры влияет на значение константы равновесия. Кроме того, повышение температуры ускоряет момент достижения системой равновесного состояния.

Повышение температуры вызывает ускорение той реакции, протекание которой сопровождается поглощением теплоты (эндотермическая реакция,  $\Delta H > 0$ ). Напротив, понижение температуры благоприятствует протеканию экзотермической реакции – реакции, сопровождающейся выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ). В первом случае в системе ускоряется та из двух противоположных реакций, которая способна поглотить поступающую извне "лишнюю", "ненужную" теплоту, а во втором – реакция, способная восполнить теплоту, отобранную в результате охлаждения системы. Результатом такого изменения скоростей реакций является максимальное ослабление внешнего воздействия.

Следовательно, зная тепловой эффект некоторой реакции, можно добиться ее преимущественного протекания, подобрав соответствующий температурный режим.

Например, тепловой эффект реакции образования хлороводорода из водорода и хлора составляет  $-184$  кДж (эта реакция относится к классу экзотермических). Очевидно, понижение температуры (отвод теплоты от системы) будет благоприятствовать протеканию указанного экзотермического процесса, а нагревание, напротив, сместит равновесие в сторону обратной реакции (реакции распада хлороводорода на простые вещества – водород и хлор), так как она характеризуется тепловым эффектом  $+184$  кДж и является эндотермической:



Иллюстрацией действия температурного фактора на равновесную систему может служить следующий лабораторный опыт. Реакционным сосудом для опыта служит система, изготовленная из дважды согнутой под углом  $90^\circ$  стеклянной трубки, запаянные концы которой раздуты до шарообразной формы. Система заполняется диоксидом азота  $\text{NO}_2$ , находящимся в равновесии со своей димерной формой  $\text{N}_2\text{O}_4$  (тетраоксидом диазота). Диоксид азота

бурого цвета, его димер бледно-желтый. Это позволяет наблюдать смещение равновесия в системе

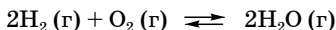


по изменению цвета. В данной равновесной системе прямая реакция димеризации относится к разряду экзотермических, обратный процесс является эндотермическим. Если опустить оба шарообразных конца трубки в стаканы, один из которых наполнен кипятком, а второй – водой со льдом, то можно наблюдать изменение цвета. В той части системы, которая находится при повышенной температуре, исходная желтая окраска постепенно углубляется и переходит в бурую (равновесие смещается справа налево), напротив, охлаждение вызывает ослабление окраски (равновесие смещается слева направо). Если поменять шары местами, происходит обратное изменение окраски.

Наряду с температурным фактором на практике часто используют и два других: изменение давления в системе (если хотя бы один из компонентов – газ) и изменение концентрации одного или нескольких веществ. Как и изменение температуры, изменение давления и концентрации изменяют скорость, с которой достигается равновесие в данной системе.

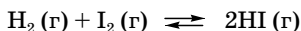
#### 6.4.2. ДАВЛЕНИЕ

Повышение давления ускоряет ту реакцию, в которой происходит уменьшение количеств газообразных веществ, а понижение давления – реакцию, сопровождающуюся увеличением количеств газообразных веществ. Так, в реакции кислорода с водородом происходит уменьшение количеств газообразных веществ:



Из одного моля кислорода и двух молей водорода (всего 3 моля) в результате реакции образуется два моля воды. Поэтому для смещения равновесия в сторону реакции образования воды давление необходимо повышать.

Если количества газов в ходе реакции не изменяются, то изменение давления не оказывает влияния на положение химического равновесия. Например, это относится к реакции образования иодоводорода из водорода и паров иода:



В этой реакции из одного моля водорода и одного моля иода (всего 2 моля газов) образуется два моля газообразного иодоводорода.

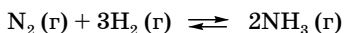
### 6.4.3. КОНЦЕНТРАЦИИ

Добавление в реакционную систему какого-либо компонента смещает равновесие в сторону той реакции, где этот компонент расходуется. Отвод какого-либо вещества из реакционной системы, напротив, ускоряет реакцию, в которой это вещество образуется.

В рассматриваемой реакции образования иодоводорода из водорода и иода добавление в систему паров иода или водорода смещает равновесие в сторону прямой реакции, так как именно в этом направлении происходит расходование этих компонентов. В том же направлении смещается равновесие при отводе образующегося иодоводорода из реакционной системы. Напротив, снижение концентраций водорода или иода, а также повышение концентрации иодоводорода смещает равновесие в сторону обратного процесса.

В реальных промышленных процессах необходим учет всего комплекса факторов. Среди них и те, которые обеспечивают смещение равновесия в заданном направлении, и те, которые обеспечивают общую технологическую целесообразность процесса (например, обеспечение достаточно высокого выхода продукта и значительной скорости реакции).

Так, промышленное получение аммиака из азота и водорода (так называемый *процесс Габера*, технология которого была разработана немецким химиком Фрицем Габером в 1908 г.) основано на проведении обратимой газофазной реакции:



Мировое производство этого продукта большой химии оценивается сегодня цифрой порядка 7 млн. т. Аммиак необходим для получения азотсодержащих удобрений, полимерных материалов, синтетических волокон, взрывчатых веществ и других продуктов.

Поскольку прямая реакция является экзотермической ( $\Delta H_{f, \text{NH}_3}^\circ = -45,9$  кДж), для смещения равновесия слева направо необходимо понижать температуру, тем самым будет обеспечено повышение выхода аммиака. Однако с понижением температуры уменьшается скорость химической реакции, и процесс начинает происходить слишком медленно. Неравенство в количествах исходных и конечных газообразных веществ в этой реакции (из четырех моль газов получается 2 моль газообразного продукта) позволяет использовать другой фактор – давление: повышение давления смещает равновесие в нужном направлении. Поэтому в реальном процессе используют повышение давления для смещения равно-

весия и повышение температуры для обеспечения высокой скорости реакции, технологические условия процесса Габера таковы: температура  $\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , давление  $\approx 30\text{ МПа}$ . Кроме того, применяют катализатор ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в смеси с  $\text{KOH}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Следует отметить, что катализаторы не способны сместить химическое равновесие, так как они в равной степени ускоряют как прямую, так и обратную реакции. С помощью катализатора можно лишь ускорить момент наступления в системе химического равновесия.

Рассмотренные выше закономерности носят универсальный характер и применимы не только к химическим реакциям, но и к разнообразным обратимым физико-химическим процессам (например, процессам растворения или электролитической диссоциации). Некоторые примеры равновесных систем рассмотрены в последующих главах.

## РАСТВОРЫ

### 7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ

Растворы – физико-химические системы, с которыми нам, пожалуй, наиболее часто приходится встречаться в нашей повседневной жизни. Самые разнообразные растворы имеются в природе. Воздух, которым мы дышим, представляет собой газообразный раствор, содержащий азот (78 %), кислород (21 %), аргон (0,9 %), диоксид углерода (0,03 %) и небольшие количества других веществ. Морская вода – водный раствор многих солей. Минералы относят к твердым растворам. В человеческом организме содержится большое количество самых разнообразных растворов, начиная от простых растворов солей и кислот и кончая такими сложными дисперсными системами, как кровь.

Огромное количество различных растворов создается человеком искусственным путем для использования в практических целях, например, в технологии получения полупроводниковых материалов, очистки веществ, гальванических процессах получения и рафинирования металлов, в работе химических источников тока и т. п. Широкое использование жидких, особенно водных растворов, обусловлено высокой технологичностью жидких систем – работать с ними проще, удобнее и экономически выгоднее, чем с другими.

Таким образом, в природе, в лаборатории, в заводской практике, в быту нам постоянно приходится иметь дело с растворами, тогда как чистые вещества встречаются существенно реже.

### 7.2. РАСТВОР КАК ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА

Что же такое раствор? При каких условиях он образуется? Какими параметрами может быть охарактеризован?

Раствор является частным случаем *дисперсной системы* – системы, образующейся в результате распределения одного вещества в другом. Свойства и устойчивость дисперсных систем зависят прежде всего от размеров распределенных частиц. Если взять

этот фактор за основу классификации дисперсных систем, то можно выделить три их типа: взвеси, коллоидные растворы и собственно растворы.

Если распределенные частицы очень велики по сравнению с молекулами, образуется **взвесь**. Такая дисперсная система неустойчива и с течением некоторого времени распределенное вещество оседает вниз или поднимается вверх (система расслаивается). К взвесям относятся, в частности, эмульсии. В этом случае все компоненты взвеси – жидкости. Суспензии образуются при распределении твердых частиц в жидкости.

Если же распределенное вещество присутствует в дисперсной системе в виде частиц, не превышающих размеры молекул, то данная система обладает высокой устойчивостью и ее компоненты не разделяются при сколь угодно долгом стоянии. Такая система и является **раствором**.

Промежуточное положение как по размерам частиц, так и по стабильности занимают **коллоидные растворы**, имеющие особенно важное значение в живой природе.

Различия в устойчивости дисперсных систем трех указанных типов можно проиллюстрировать с помощью одной довольно сложной по составу, но хорошо всем известной дисперсной системы – молока. Компонентами молока являются жир, казеин, молочный сахар и вода. Жир присутствует в молоке в виде эмульсии и при стоянии молока постепенно поднимается вверх (образование сливок). Казеин находится в молоке в виде коллоидного раствора и самопроизвольно не выделяется (коллоидные растворы устойчивее взвесей), однако его легко осадить в виде творога при подкислении молока или при его естественном скисании. Наконец, молочный сахар присутствует в молоке в виде раствора и может быть выделен лишь при испарении воды (раствор – наиболее устойчивая дисперсная система).

Наряду с устойчивостью можно указать ряд других, характерных для растворов особенностей. Во-первых, растворы – системы гомогенные, однородные. Растворяя твердый сахар в воде, мы получаем совершенно однородную, гомогенную систему, состоящую только из одной фазы – жидкой.

Во-вторых, растворы являются многокомпонентными системами. В простейшем случае в них присутствуют два компонента: **растворитель** и **растворенное вещество**. Примерами простых по составу растворов могут служить столовый уксус – раствор уксусной кислоты в воде, ювелирное золото – раствор золота в меди (или наоборот); морская вода – пример сложно по составу раствора, включающего в себя множество компонентов.

В-третьих, особенностью растворов является переменность их состава. Действительно, количественный состав раствора, под которым понимается соотношение между растворенным веществом и растворителем, можно варьировать порой в весьма широких пределах. Рамки этого варьирования определяются **растворимостью** – способностью веществ образовывать растворы при данных условиях. Действительно, количество поваренной соли, которое мы растворяем в воде, будет различным в зависимости от того, для чего предназначается получаемый раствор: для варки супа или засолки грибов.

Компонентами раствора являются **растворенное вещество** и **растворитель**. Растворителем принято считать тот компонент раствора, который в чистом виде при данных условиях находится в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор. Если оба компонента раствора находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то на роль растворителя выбирают тот компонент, который преобладает. Воду, как правило, всегда относят к категории растворителей. Так, раствор, в котором на 98 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приходится всего 2 г  $\text{H}_2\text{O}$ , считается 98 %-м водным раствором серной кислоты.

Итак, подводя итоги, можно заключить:

***Раствором называется гомогенная дисперсная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов.***

### 7.3. ВОДА КАК РАСТВОРИТЕЛЬ

Среди всех растворов водные растворы имеют наибольшее значение как в природе, так и в практической деятельности человека.

Вода – наиболее распространенное химическое соединение на Земле. Это единственное химическое соединение, которое встречается в природе в трех физических состояниях: в виде жидкости, твердого вещества (лед) и газа (водяной пар). Ее запасы на нашей планете достигают  $10^{18}$  т, она покрывает приблизительно четыре пятых земной поверхности. Правда, на долю пресной воды приходится всего лишь 3 %, из которых 80 % недоступны для использования, поскольку представляют собой лед, образующий полярные шапки.

Жизнедеятельность человеческого организма, две трети которого приходится на долю воды, невозможна без этого химического соединения, формула которого известна, пожалуй, всем.

Как уже было рассмотрено ранее (см. разд. 3.5), между молекулами воды образуются особые (межмолекулярные) химические связи, представляющие собой сочетание электростатических и

донорно-акцепторных взаимодействий, называемые водородными. Каждая молекула воды способна образовать четыре водородные связи с соседними молекулами. Именно этим объясняется тетраэдрическая структура льда. В жидкой воде сохраняется лишь часть водородных связей, а в парах водородные связи практически полностью отсутствуют.

Частичное сохранение тетраэдрической структуры при переходе воды из твердого состояния в жидкое, по-видимому, может быть связано с высокой биологической активностью воды, получаемой при таянии льда.

Молекула воды – типичный диполь. Электрический дипольный момент воды почти вдвое больше, чем у ее ближайшего "родственника" по периодической системе Д. И. Менделеева – сероводорода. По этой причине вода обладает высокой диэлектрической проницаемостью. При растворении в воде ионных веществ молекулы воды ориентируются вокруг ионов, сольватируя их. Водные растворы ионных веществ являются электролитами (см. главу 8).

При введении в воду какого-либо ковалентного вещества происходит перераспределение водородных связей: разрываются связи между молекулами воды и завязываются новые связи с молекулами растворяемого вещества.

Итак, поведение воды как растворителя обусловлено, с одной стороны, ее высокой диэлектрической проницаемостью, а с другой, способностью образовывать водородные связи с молекулами растворяемого вещества. Способность различных веществ растворяться в воде (т. е. обладать определенной растворимостью) обусловлена тем, насколько различаются энергии межмолекулярного взаимодействия в чистом растворяемом веществе и в чистом растворителе. Если значения энергии взаимодействия близки, то растворимость, как правило, велика, если же эти энергии сильно различаются, то растворимость мала.

Именно отсюда и следует известный с древнейших времен принцип: "Подобное растворяется в подобном". Смысл этого старинного, известного еще алхимикам правила с точки зрения современной науки состоит в том, что неполярный растворитель (бензол, эфир и т. п.) должен хорошо растворять вещества с неполярными или малополярными молекулами, хуже – вещества с высокой полярностью молекул и практически совсем не будет растворять вещества, построенные по ионному типу. Напротив, растворитель с сильно выраженным полярным характером молекул (вода) будет, как правило, хорошо растворять вещества, образованные молекулами полярного типа и ионами, и плохо – вещества с неполярными молекулами. Кроме того, хорошо растворяются в воде вещества, молекулы которых способны образо-



ывать прочные водородные связи. Примером может служить аммиак.

Приготовление различных растворов, подбор растворителей – задачи, которые приходится решать на практике специалистам самых разных профессий. Попробуем в качестве примера предсказать возможности образования растворов между следующими веществами: бензолом, гексаном, этиловым спиртом, водой.

Жидкий бензол – типичный неполярный растворитель, межмолекулярные взаимодействия в котором обусловлены дисперсионными силами. При введении в бензол другого вещества с неполярными молекулами, например гексана, характер взаимодействия между молекулами не меняется. Структуру возникающего раствора, как и каждой из взятых жидкостей, обуславливают те же ненаправленные и ненасыщаемые дисперсионные силы. Следствие сохранения структуры – хорошая растворимость гексана в бензоле.

Если же ввести в бензол воду, обнаружим противоположный эффект. Четкая граница между двумя практически несмешивающимися жидкостями говорит о плохой растворимости воды в бензоле. Причину явления вновь нужно искать во внутренней структуре системы. При введении воды в бензол происходит разрыв водородных связей и нарушение структуры воды, причем новые водородные связи в этом случае образоваться уже не могут. Отсюда плохая растворимость бензола и воды.

Наконец, этиловый спирт прекрасно растворяется в воде. Спирты – вещества с полярными молекулами, разрыв собственных водородных связей в каждом из смешиваемых веществ сопровождается образованием новых, более прочных водородных связей между молекулами растворенного вещества и растворителя.

## **7.4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА РАСТВОРОВ**

Что же представляет собой процесс растворения одного вещества в другом? Какова физико-химическая природа растворов? Какие силы действуют между молекулами растворенного вещества и растворителя?

Занимаясь приготовлением раствора, мы вводим в контакт, как минимум, два химических вещества. В общем случае результатами такого контакта могут быть:

- химическая реакция;
- механическая смесь;
- однородная, гомогенная система – раствор.

Представим себе результаты контакта с водой трех веществ: песка (диоксида кремния), металлического натрия и перманга-

ната калия. В первом случае даже самое эффективное и тщательное перемешивание компонентов приведет к образованию гетерогенной системы – механической смеси песка с водой, оба компонента совершенно инертны по отношению друг к другу. При этом их очень легко разделить, слив водный слой и подсушив песок.

Во втором случае контакт веществ вызовет протекание бурной химической реакции, сопровождаемой выделением значительного количества теплоты. Натрий вступает в химическое взаимодействие с водой, образуются новые вещества – продукты этого взаимодействия: гидроксид натрия и газообразный водород. Вернуть обратно исходные компоненты системы простыми физическими способами уже не представляется возможным.

Наконец, в третьем случае контакт веществ приведет к образованию гомогенной системы – раствора. Перманганат калия дает с водой раствор характерного фиолетового цвета. Можно ли в этом случае вернуть компоненты обратно? Да, для этого необходимо просто испарить воду.

Что же общего у раствора, с одной стороны, и механической смеси или продукта химического взаимодействия – с другой?

Очевидно, раствор близок к механической смеси тем, что простыми физическими методами его можно вновь разделить на компоненты (в химической реакции компоненты, напротив, претерпевают химические изменения). Но в отличие от гетерогенной механической смеси при растворении образуется однородная, гомогенная система.

По-видимому, раствор сочетает в себе одновременно некоторые характерные признаки механической смеси и продукта химического взаимодействия.

Современная теория растворов является результатом синтеза двух противоположных точек зрения, которые исторически сложились в виде так называемых физической и химической теорий. При этом каждая из теорий базировалась на эксперименте, опытных данных, являющихся, как известно, критерием истинности любой теории.

Представим себе, что нам предстоит рассудить сторонников той и другой теорий. Рассмотрим аргументы обеих сторон.

Известно, что химические соединения отличаются постоянством состава. Кроме того, количественными соотношениями веществ, вступающих в химическое взаимодействие, управляет закон эквивалентов: вещества реагируют друг с другом в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам. Состав же раствора в некотором интервале температур и давлений может меняться непрерывно. Постоянство состава у растворов отсутству-

ет. Закон эквивалентов для них не действует. Что же есть раствор? Механическая смесь?

Вместе с тем известно, что приготовление растворов в ряде случаев сопровождается эффектами, которые просто невозможны в случае полной инертности растворителя и растворенного вещества. Так, иногда происходит *изменение объема*: объем полученного раствора оказывается меньшим по сравнению с суммарным объемом взятых компонентов. Например, при растворении этилового спирта в воде в соотношении 1 : 1 объем раствора уменьшается на 3,5 %.

В ряде случаев процесс растворения сопровождается изменением цвета, служащим с древнейших времен опознавательным знаком происходящего в системе химического взаимодействия. Например, безводный сульфат меди – белое кристаллическое вещество. При его растворении в воде образуется раствор синего цвета. Кстати, этот эффект удобно использовать на практике для оценки качества различных веществ, которые по стандартам не должны содержать воду (например, абсолютного этилового спирта): безводный сульфат меди служит своеобразным индикатором на присутствие влаги.

Наконец, растворение некоторых химических веществ в воде вызывает определенные энергетические эффекты. Например, нитрат аммония дает ярко выраженный эндотермический эффект – при его растворении теплота поглощается. Серная кислота в воде проявляет противоположные свойства, ее растворение характеризуется выделением теплоты – экзотермическим эффектом.

Тепловые эффекты процесса растворения также говорят о его химической природе.

Можно ли заключить из приведенных опытных данных, что процесс растворения родственен химической реакции?

Итак, обе противоположные точки зрения: "Раствор есть механическая смесь" и "Раствор есть продукт химического взаимодействия" находят опытное подтверждение. В реальной природе раствора уживаются, сосуществуют две противоположные тенденции. В зависимости от природы компонентов раствора и условий его образования действие физических и химических факторов может проявляться по-разному. В одном случае раствор ближе по своей природе к механической смеси, в другом – к химическому соединению.

В растворах, образованных смешением жидкостей, близких по своей природе, малополярных, со сходными по характеру химическими связями, тепловые и объемные эффекты крайне малы. Ими можно пренебречь. Такие растворы наиболее близки к механическим смесям и называются *идеальными*.

Близки к механическим смесям сильно разбавленные растворы. В этом случае расстояния между частицами растворенного вещества столь велики, что взаимодействия между ними крайне слабы. Однако в большинстве реальных систем взаимодействия такого рода происходят достаточно интенсивно, сказываясь на свойствах растворов, и не учитывать их нельзя. Это – *реальные растворы*. По мере увеличения доли растворенного вещества, как правило, усиливается интенсивность взаимодействия между частицами, усложняется структура раствора. Поэтому количественная теория растворов высокой концентрации – дело неблизкого будущего, тогда как количественная теория разбавленных растворов давно создана.

Совокупность всех процессов, возникающих в результате появления в растворителе растворенного вещества, называется *сольватацией* (от латинского "solvere" – растворять). Для водных растворов используют термин *гидратация*. В зависимости от природы растворителя и растворенного вещества взаимодействия, осуществляющиеся в растворе, могут иметь различную природу и проявляться по-разному.

Например, сольватация молекул иода молекулами тетрахлорида углерода, молекул фосфора или серы молекулами сероуглерода осуществляется исключительно за счет слабых межмолекулярных (называемых вандерваальсовыми) взаимодействий. Как правило, из таких молекулярных растворов растворитель легко удаляется, при этом растворенное вещество остается в химически неизменном виде. При испарении растворителя из перечисленных растворов можно выделить кристаллы иода, фосфора, серы. В этом случае мы имеем дело со слабыми сольватационными взаимодействиями.

В случае сильного сольватационного взаимодействия процессы, происходящие при растворении, имеют химическую природу, чаще всего они связаны с комплексобразованием. Результатом подобных взаимодействий в растворе являются соединения переменного состава, называемые *сольватами*, или соответственно *гидратами* для водных растворов. Иногда гидраты настолько устойчивы, что могут быть выделены из раствора и существовать самостоятельно, как, например, кристаллогидрат хлорида железа(III):  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или, точнее,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (трихлорид гексаакважелеза(III)). При удалении растворителя из раствора кристаллизуется не безводный трихлорид, а весьма устойчивый кристаллогидрат.

Сольватационные процессы включают в себя различные по своей природе и механизму взаимодействия от слабых дисперсионных сил до химических связей. Для солей переходных метал-

лов имеет смысл говорить об образовании в растворе аквакомплексных ионов вида:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

## 7.5. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ

Отмеченная ранее повсеместная распространенность растворов (они в буквальном смысле окружают нас повсюду) объясняется в частности тем, что процесс растворения самопроизволен, т. е. сопровождается убылью энергии Гиббса:  $\Delta G < 0$ . При образовании раствора в общем случае происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества. Процесс растворения сопровождается изменением структуры, возникновением разнообразных сил: межмолекулярных, ион-дипольных, донорно-акцепторных взаимодействий, водородных связей.

Как было отмечено ранее, процесс растворения часто сопровождается заметными тепловыми эффектами. Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое при растворении 1 моль вещества с образованием 1 л раствора, называется *молярной тепловой растворения*.

Теплота растворения  $\Delta H_{\text{раств}}$  при образовании раствора твердого вещества в жидкости связана с энергией кристаллической решетки  $E_{\text{к.р}}$  и энергией сольватации  $\Delta H_{\text{сольв}}$  следующим соотношением:

$$\Delta H_{\text{раств}} = E_{\text{к.р}} - \Delta H_{\text{сольв}}$$

Правда, имеет смысл говорить еще и об энергии, затрачиваемой на распределение сольватированных частиц по всему объему системы. Однако эта энергия обычно крайне мала и ею пренебрегают. Знак величины  $\Delta H_{\text{раств}}$  ("–" для экзотермического и "+" для эндотермического эффектов растворения) определяется соотношением величин  $E_{\text{к.р}}$  и  $\Delta H_{\text{сольв}}$ . Разрушение кристаллической решетки требует затрат тепловой энергии. Напротив, явление сольватации сопровождается выделением теплоты. Если  $|\Delta H_{\text{сольв}}| > |E_{\text{к.р}}|$ ,  $\Delta H_{\text{раств}} < 0$  – экзотермический эффект растворения. При  $|\Delta H_{\text{сольв}}| < |E_{\text{к.р}}|$ ,  $\Delta H_{\text{раств}} > 0$  – эндотермический эффект растворения.

Энергия решетки и энергия сольватации определяются множеством сходных для них факторов. Вследствие этого сходства теплота растворения обычно оказывается небольшой разностью между двумя большими величинами, и поэтому она довольно трудно предсказуема. Например, при растворении поваренной соли в воде должно быть затрачено большое количество энергии, необходимое для разрушения кристаллической решетки этого химического соединения, однако почти такое же количество энергии выделяется в результате гидратации образующихся ионов. Поэтому теплота растворения хлорида натрия невелика.

Теплота растворения различных веществ изменяется в широких пределах. Для одних веществ характерен значительный эндотермический, а для других экзотермический эффект.

Тепловые эффекты при растворении используют на практике для создания портативных охлаждающих или нагревающих систем. Устройство их очень простое: обычно это два пакета из водонепроницаемого и химически стойкого материала. Внутри одного из пакетов – какое-либо вещество или смесь веществ, характеризующихся экзо- или эндотермическим эффектом растворения. Чтобы система начала работать, к содержимому этого пакета следует добавить необходимое количество воды, находящейся во втором пакете, и перемешать. В случае экзотермического эффекта растворения такой пакет может служить в качестве, например, медицинской грелки, а в случае эндотермического эффекта растворения – вместо пузыря со льдом при оказании первой медицинской помощи в экстренных условиях.

Один из наиболее перспективных способов накопления солнечной энергии в дневное время для ее потребления в ночное время основан на использовании теплоты растворения и противоположной ей по знаку теплоты осаждения.

Для растворов, близких к идеальным, теплота растворения практически равна нулю, однако энтропия с увеличением объема при постоянной температуре увеличивается. За счет уменьшения энтропии уменьшается  $\Delta G$ : при  $\Delta H = 0$   $\Delta G = -T\Delta S$ , следовательно, единственной причиной образования идеальных (и близких к ним крайне разбавленных) растворов является возрастание энтропии при смешении.

Если раствор образуется с поглощением теплоты ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ), то в соответствии с общим уравнением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  условием растворения служит неравенство  $T\Delta S > \Delta H$ . Это означает, что для процесса растворения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ . Если же растворение является процессом экзотермическим ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ), то возможны два случая:  $\Delta S > 0$  и  $\Delta S < 0$ . Первый более вероятен, но иногда встречается второй, так как в силу специфичности взаимодействия в растворе возрастает упорядоченность структуры системы. В случае  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$  растворение происходит однозначно. Если при  $\Delta H < 0$   $\Delta S < 0$ , то необходимым условием образования раствора является неравенство  $|T\Delta S| < |\Delta H|$  ( $\Delta G < 0$ ).

В общем случае растворения кристаллических веществ в жидкости:

$$\Delta S_{\text{раств}} = \Delta S_{\text{к.р}} + \Delta S_{\text{сольв}}$$

Сольватация означает упорядочение состояния системы вследствие уменьшения числа частиц за счет их ассоциации. Следова-

тельно,  $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$ , однако по абсолютной величине это слагаемое обычно невелико, поэтому растворение, как правило, сопровождается возрастанием энтропии.

## 7.6. РАСТВОРИМОСТЬ

Способность вещества переходить в раствор называется **растворимостью**. С количественной точки зрения под этим термином подразумевают массу вещества, которую можно растворить при данной температуре в данной массе (или объеме) растворителя.

Растворимость – наиболее изученное свойство растворов. Ее можно выразить в граммах растворенного вещества на 100 г воды или в граммах на литр воды. **Молярная растворимость** – это количество растворенного вещества (моль), приходящееся на 1 л раствора.

Растворимость различных веществ колеблется в широких пределах (табл. 7.1). Растворимость сахара составляет почти 0,5 кг на 100 г воды при температуре, близкой к 100 °С. Трихлорид сурьмы  $\text{SbCl}_3$  обладает еще большими способностями растворяться: в 100 г ледяной воды можно растворить 602 г этого вещества, а при температуре 40 °С – 1368 г!

Следует добавить, что абсолютно нерастворимых веществ нет. В принципе даже серебро и золото растворяются в воде, хотя их растворимость ничтожно мала.

В зависимости от природы растворенного вещества растворимость может быть: неограниченной (вода – спирт); ограниченной, или частичной (вода – эфир); близкой к нулю – практическое отсутствие растворимости (вода – керосин).

Неограниченная растворимость встречается только в таких системах, в которых растворитель и растворенное вещество находятся в одинаковых фазовых состояниях. Например, при обычных условиях все газы взаимно неограниченно растворимы.

Таблица 7.1

Растворимость некоторых веществ в воде при 20 °С

Вещество	Растворимость, г на 100 г воды
Сахар	200
Поваренная соль	36
Борная кислота	5
Мел	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Иодид серебра	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Взаимно неограниченно растворимы серная кислота и вода, все жидкие углеводороды. Вместе с тем вода и керосин взаимно почти нерастворимы, а вода и диэтиловый эфир растворимы друг в друге лишь ограниченно.

Если растворитель и растворенное вещество находятся в разных фазах, то растворимость всегда имеет некоторый ограничительный предел, принимающий разные значения в зависимости от природы компонентов раствора. Например, при комнатной температуре в стакане воды невозможно растворить столовую ложку поваренной соли, но довольно легко можно растворить стакан сахарного песка.

Если мы возьмем 100 г воды и начнем растворять в них поваренную соль, то при комнатной температуре нам удастся растворить только 36 г соли. Всякие попытки растворить при данных условиях некоторое дополнительное количество соли закончатся неудачей: мы достигли предела растворимости. В этом случае в растворе содержится максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества. Такие растворы называют *насыщенными*. Растворимость соответствует количеству растворенного вещества в 100 г воды именно для такого, насыщенного раствора.

Раствор, содержащий количества растворенного вещества, меньшие, чем в насыщенном, называется *ненасыщенным*. В таких растворах предел растворимости не достигнут.

А можно ли растворить в 100 г воды больше, чем 36 г поваренной соли? Можно, если изменить условия, повысить температуру. В кипящей воде удастся растворить 39,8 г поваренной соли. Так получают *пересыщенный* раствор. Пересыщенные растворы неустойчивы, их готовят очень медленным и осторожным охлаждением насыщенных при высокой температуре растворов. Подчас достаточно незначительного сотрясения, шероховатости стекла или пылинки, чтобы спонтанно произошел процесс кристаллизации.

Подобное явление можно проиллюстрировать следующим довольно эффектным опытом. Если осторожно заполнить колбу с узким горлом пересыщенным раствором сульфата натрия, а затем ударить стеклянной палочкой по поверхности колбы, происходит быстрая спонтанная кристаллизация с образованием кристаллов в форме длинных тонких игл, при этом они заполняют весь объем колбы. Перевернув колбу, можно продемонстрировать отсутствие в ней жидкости.

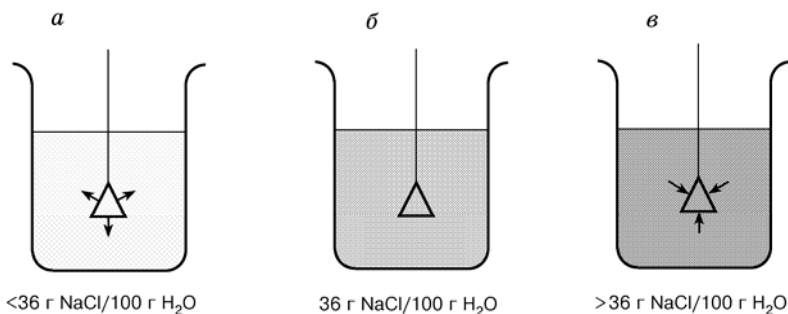
Хотите вырастить кристалл? Для этого необходимо приготовить насыщенный раствор данного химического соединения, например сульфата меди(II) (можно взять медный купорос). Посте-



пенным добавлением небольших порций вещества в горячую воду необходимо достичь полного насыщения раствора, при котором добавление дополнительных количеств вещества уже не приведет к их растворению. При охлаждении насыщенного раствора растворимость многих веществ понижается и начинается процесс их кристаллизации из раствора. Если медленно охлаждать раствор, вырастают крупные кристаллы правильной формы (например, монокристалл хромовокалиевых квасцов имеет октаэдрическую форму). При быстром охлаждении образуется множество центров кристаллизации и получается мелкокристаллический осадок. Крупный кристалл можно вырастить, постепенно удаляя воду из насыщенного раствора. В простейшем варианте этого легко достичь, просто оставив сосуд с насыщенным раствором при комнатной температуре на длительный срок, прикрыв его сверху листом бумаги. Последнее не только защитит раствор от пыли, но и замедлит процесс испарения воды, что существенно повысит качество образующегося кристалла.

Кристаллизация из пересыщенных растворов широко применяется на практике для выделения и очистки разнообразных веществ.

Три указанных типа растворов: насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные легко распознать с помощью несложного эксперимента (рис. 7.1). Если поместить кристаллик растворенного вещества в каждый из указанных растворов, то будет происходить следующее: в ненасыщенном растворе кристаллик начнет растворяться, уменьшаясь в размерах; в насыщенном растворе кристаллик останется без изменений; в пересыщенном растворе кристаллик начнет расти за счет быстро происходящей кристаллизации.



**Рис. 7.1. Растворы поваренной соли:**

*a* – ненасыщенный; *б* – насыщенный; *в* – пересыщенный

Насыщенный раствор – система равновесная ( $\Delta G = 0$ ). Поэтому он сохраняется неизменным так долго, как долго сохраняются неизменными внешние условия, при которых он образовался. Как известно, к любому химическому равновесию применим принцип Ле Шателье, определяющий направление смещения равновесия при изменении внешних условий. Поскольку растворимость есть характеристика равновесной системы, то вопрос о зависимости растворимости от внешних факторов (температуры, давления и др.) решается применением общих закономерностей, характеризующих химическое равновесие.

В частности, растворимость веществ с экзотермическим эффектом растворения, уменьшается при повышении температуры, а растворимость веществ с эндотермическим эффектом растворения с ростом температуры, напротив, возрастает.

Давление оказывает влияние в основном на растворимость газообразных веществ. Поскольку процесс растворения газа в воде связан с уменьшением объема, то с повышением давления растворимость газов увеличивается. При постоянной температуре растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению (**закон Генри**). Именно по этой причине водолазы вынуждены избегать быстрого подъема с глубины (повышенное давление) на поверхность (нормальное атмосферное давление). При слишком быстром подъеме у них возникает так называемая кессонная болезнь. Дело в том, что при подъеме и соответственно уменьшении давления происходит одновременное уменьшение растворимости азота в крови. Это приводит к выделению пузырьков азота в кровеносной системе, что вызывает сильные болевые ощущения. Во избежание кессонной болезни водолазам приходится медленно возвращаться с глубины на поверхность или пользоваться при погружении вместо обычного воздуха смесью, содержащей 80 % гелия и 20 % кислорода (гелий не вызывает кессонной болезни, так как его растворимость в крови гораздо меньше, чем у азота).

Опыты по растворимости газов в жидкости каждому из нас приходится проводить довольно часто в нашей повседневной жизни. Открывая бутылку с любым газированным напитком (будь то шампанское или прохладяющие напитки всемирно известных фирм), в котором углекислый газ находится в растворе при достаточно высоком давлении, мы наблюдаем вспенивание жидкости, что демонстрирует нам понижение растворимости газа при понижении давления. Если налить в стакан холодную воду и поставить его нагреваться до комнатной температуры, то на стенках стакана постепенно образуются пузырьки воздуха. Это явление иллюстрирует тот факт, что растворимость газов в жидкости уменьшается с ростом температуры. Уменьшение растворимости газов в воде

происходит также при одновременном растворении в ней каких-либо полярно-ковалентных или ионных веществ. Вода, будучи полярным растворителем, гораздо прочнее связывается с такими веществами, чем с неполярными молекулами газов. В результате происходит частичное выделение растворенного газа из раствора. Это явление вы можете наблюдать экспериментально, бросив щепотку поваренной соли в бокал с любым газированным напитком или пивом.

## 7.7. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ

Содержание растворенного вещества в растворе является наряду с температурой и давлением основным параметром состояния раствора. Называя раствор разбавленным или концентрированным, мы даем ему лишь качественную характеристику. При этом смысл подобного определения сильно меняется в зависимости от ситуации.

Так, концентрированными растворами серной кислоты принято называть такие растворы, в которых содержится около 98 % этого вещества. Вместе с тем в концентрированном растворе хлороводородной кислоты всего 38 %  $\text{HCl}$ .

Иными словами, конкретный смысл определений "разбавленный" или "концентрированный" связан с растворимостью данного вещества. В ряде случаев насыщенный раствор может оказаться довольно разбавленным.

Гораздо более четкую картину дают *количественные способы* выражения содержания растворенного вещества в растворе.

Рассмотрим некоторые из них, наиболее распространенные на практике.

**Массовая доля  $\omega$**  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора – может быть вычислена по формуле:

$$\omega = \frac{m_2}{m} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

где  $m_1$  – масса растворителя (кг);  $m_2$  – масса растворенного вещества (кг);  $m$  – масса раствора ( $m = m_1 + m_2$ ) (кг).

**Объемная доля  $\varphi$**  определяется отношением объема растворенного вещества к объему всего раствора:

$$\varphi = \frac{V_2}{V} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

где  $V_1$  – объем растворителя ( $\text{м}^3$ );  $V_2$  – объем растворенного вещества ( $\text{м}^3$ );  $V$  – объем раствора ( $V = V_1 + V_2$ ) ( $\text{м}^3$ ).

**Молярная доля  $\chi$**  – это отношение количества растворенного вещества к общему количеству вещества в растворе:

$$\chi = \frac{n_2}{n} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

где  $n_1$  – количество растворителя (моль);  $n_2$  – количество растворенного вещества (моль);  $n$  – общее количество вещества в растворе ( $n = n_1 + n_2$ ) (моль).

Массовую, объемную и молярную доли можно выразить в процентах. Объемные проценты обычно используют для характеристики газовых растворов, массовые и молярные проценты – во всех случаях.

**Молярная концентрация  $C_M$**  – это количество растворенного вещества в единице объема раствора:

$$C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{m_2}{M_2 V}$$

где  $n_2$  – количество растворенного вещества (моль);  $m_2$  – масса растворенного вещества (кг);  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества (кг/моль);  $V$  – объем раствора (м<sup>3</sup>).

Другими словами, молярность есть количество растворенного вещества в 1 м<sup>3</sup> раствора. В соответствии с требованиями СИ молярная концентрация выражается в моль/м<sup>3</sup>. Следует отметить, что на практике чаще используются единицы молярности моль/дм<sup>3</sup> и моль/л (это удобнее для практических расчетов).

Поскольку объем раствора (особенно газового) зависит от температуры, молярность также отличается температурной зависимостью.

**Моляльность  $C_m$**  определяется количеством растворенного вещества, приходящимся на 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{m_2}{m_1 M_2}$$

где  $m_1$  – масса растворителя (кг);  $m_2$  – масса растворенного вещества (кг);  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества (кг/моль);  $n_2$  – количество растворенного вещества (моль).

Поскольку ни количество вещества, ни его масса не зависят от температуры, то и моляльность (в отличие от молярности) температурной зависимостью не обладает.

Многочисленность способов выражения концентрации растворов обусловлена разнообразием практических задач. В простейших случаях наиболее проста и надежна массовая доля. Если же объектом исследования является механизм сложного химиче-

ского взаимодействия между ионами в растворе, необходимо знать точное соотношение количеств ионов – в этом случае целесообразно использовать молярную концентрацию. Если же при этом необходим еще и учет сольватационных процессов с участием растворителя, то наиболее удобной оказывается концентрация, выраженная в молярных долях.

Следует отметить, что приведенные выше формулы позволяют осуществлять переход от одного способа выражения содержания растворенного вещества в растворе к другому, а также находить неизвестные величины для расчета одного из них по данным для другого.

Рассмотрим пример подобных расчетов.

**Задача.** При растворении 42 г карбоната натрия в 196 г воды получили раствор, плотность которого ( $\rho$ ) равна 1,19 г/см<sup>3</sup>. Вычислить массовую и молярную доли растворенного вещества в растворе, объем полученного раствора, его молярность.

**Решение.** Проведем предварительную обработку данных задачи. Прежде всего следует перевести приведенные в условии задачи величины в шкалу, соответствующую основным единицам системы СИ (см. Приложение 8):

$$m_1 = 0,196 \text{ кг}, \quad m_2 = 0,042 \text{ кг}, \quad \rho = 1,19 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$$

Теперь перейдем непосредственно к расчетам. Перед проведением расчетов весьма полезно продумать ход решения задачи, выписать расчетные формулы и определить, какие величины из представленных в этих формулах даны в условии задачи, а какие нужно найти.

Итак, нам потребуются формулы:

$$\omega = \frac{m_2}{m} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\chi = \frac{n_2}{n} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{m_2}{M_2 V}$$

Проще всего вычислить массовую долю растворенного вещества, так как все необходимые для этого расчета величины имеются в условии задачи:

$$\omega = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{0,042}{0,196 + 0,042} \approx 0,18, \text{ или } 18 \%$$

Далее можно найти объем полученного раствора, так как известны масса раствора (сумма масс растворенного вещества и рас-

творителя) и плотность раствора, представляющая собой отношение массы раствора ( $m$ ) к его объему ( $V$ ):

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Тогда объем раствора будет равен:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{m_1 + m_2}{\rho} = \frac{0,196 + 0,042}{1,19 \cdot 10^3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$$

Для вычислений молярной доли и молярности потребуется значение молярной массы растворенного вещества ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ):

$$M_2 = (2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16) \cdot 10^{-3} = 0,106 \text{ кг/моль}$$

Тогда количество растворенного вещества  $n_2$  будет равно:

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{0,042}{0,106} \approx 0,40 \text{ моль}$$

Это дает возможность вычислить молярность:

$$C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{0,40}{2 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$$

Наконец, вычислим молярную долю растворенного вещества в растворе. Для этого необходимо предварительно вычислить количество вещества растворителя (молярная масса воды равна 0,018 кг/моль):

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{0,196}{0,018} \approx 10,9 \text{ моль}$$

Тогда молярная доля:

$$\chi = \frac{n_2}{n} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,40}{10,9 + 0,40} \approx 0,035, \text{ или } 3,5 \%$$

## 7.8. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Некоторые физические свойства растворов не зависят от химической природы растворенного вещества, а определяются только числом частиц, находящихся в растворе. Подобные свойства обусловлены лишь коллективным влиянием частиц, поэтому их называют **коллигативными** – от латинского "colligatus" – собирать. К числу коллигативных свойств растворов относятся относительное изменение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, осмотическое давление.

Следует уточнить: рассмотренные ниже коллигативные свойства – это свойства идеальных растворов!

### 7.8.1. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

В результате обратимого перехода молекул из жидкого состояния в газообразное над любой жидкостью устанавливается определенное давление ее пара (рис. 7.2).

Как известно, обратимость какого-либо процесса создает предпосылки для стремления системы к состоянию химического равновесия, которое характеризуется равенством скоростей прямого и обратного процессов. Применительно к системе жидкость – пар в момент равновесия выполняется равенство между числом молекул, переходящих в единицу времени из жидкого состояния в газообразное (процесс испарения), и числом молекул, возвращающихся в единицу времени из газообразной фазы в жидкую (процесс конденсации).

Давление пара, характеризующее такую равновесную систему, называется *давлением насыщенного пара*.

Изменение внешних условий нарушает химическое равновесие, величина давления насыщенного пара изменяется. Так, нагревание ускоряет процесс испарения жидкости (этот процесс относится к разряду эндотермических), охлаждение, напротив, благоприятствует протеканию экзотермического процесса конденсации. В первом случае давление пара повышается, во втором – понижается. Влияет на равновесие и концентрация растворителя, т. е. число его частиц в единице объема. Если мы рассмотрим две системы с равным числом находящихся в них частиц: одну, состоящую только из молекул растворителя, и вторую, в которой часть молекул растворителя заменена молекулами некоторого нелетучего (т. е. неспособного перейти в пар) растворенного вещества, то очевидно, что при одинаковой температуре давление пара

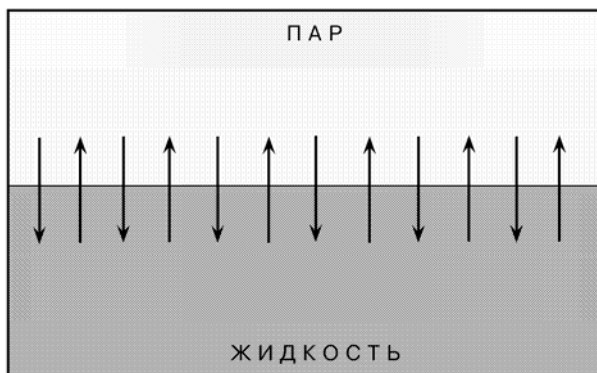


Рис. 7.2. Равновесие жидкость  $\rightleftharpoons$  пар

над раствором должно быть ниже, чем над чистым растворителем, так как понижение концентрации растворителя смещает равновесие в сторону конденсации, что и соответствует понижению давления пара.

Указанные закономерности были впервые экспериментально установлены французским химиком Франсуа Мари Раулем в 1887 г. Согласно **I закону Рауля**, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором выражается соотношением:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

где  $P_0$  – давление пара над чистым растворителем;  $P$  – давление пара над раствором,  $n_2$  – количество растворенного вещества,  $n_1$  – количество растворителя,  $n_2/(n_1 + n_2)$  – молярная доля растворенного вещества.

Формулировка I закона Рауля имеет вид:

***Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором не зависит от природы растворенного вещества, а определяется молярной долей растворенного вещества.***

На основании определяемых опытным путем значений  $P_0$  и  $P$  можно вычислить молярную (а следовательно, и относительную молекулярную) массу растворенного вещества.

Действительно, преобразовав указанную выше формулу, можно выразить молярную массу растворенного вещества. Для разбавленных растворов  $n_1 \gg n_2$  и можно принять  $n_1 + n_2 \approx n_1$ . Тогда:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1} = \frac{m_2 M_1}{M_2 m_1}$$

Отсюда:

$$M_2 = \frac{m_2 M_1 P_0}{m_1 (P_0 - P)}$$

Следовательно, для определения молярной массы растворенного вещества необходимо экспериментально определить понижение давления пара растворителя над раствором. Обеспечить необходимую точность измерений в подобных экспериментах не так просто, поэтому на практике более популярны методы, основанные на измерениях температурных характеристик растворов, рассмотренных ниже.



## 7.8.2. ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И ЗАМЕРЗАНИЯ

Жидкость закипает в тот момент, когда давление ее пара становится равным внешнему давлению. Поскольку давление пара над раствором ниже давления пара над чистым растворителем, то для достижения точки кипения раствору требуется более высокая температура, чем чистому растворителю.

Этот вывод становится более понятным при рассмотрении рис. 7.3, на котором изображены кривые изменения давления насыщенного пара над водой (0), над раствором, содержащим  $n_1$  моль нелетучего вещества (I) и над раствором, содержащим  $n_2 > n_1$  моль нелетучего вещества (II), а также надо льдом (III). Пунктирные линии показывают зависимость температуры замерзания воды от давления.

Замерзание (кристаллизация) жидкости отвечает моменту выравнивания давления пара над жидкой фазой и давления над соответствующей твердой фазой. Отсюда следует, что раствор должен замерзать при более низкой температуре, чем сам растворитель, что также очевидно из представленной схемы.

Согласно **II закону Рауля**:

*Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем не зависят от природы растворенного вещества, а определяются только концентрацией раствора.*

Поскольку повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны понижению давления пара:

$$\Delta t = K(P_0 - P)$$

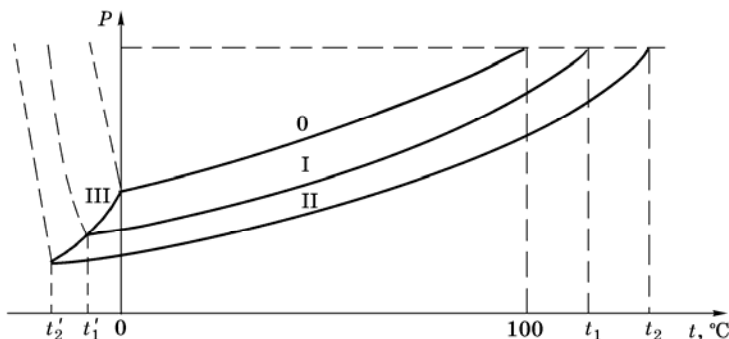


Рис. 7.3. Изменение давления насыщенного пара над водой (0), растворами (I и II) и льдом (III) в зависимости от температуры

то путем ряда преобразований можно прийти к следующим математическим выражениям II закона Рауля:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эбул}} \cdot \frac{n_2}{m_1}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{криос}} \cdot \frac{n_2}{m_1}$$

где  $\Delta t_{\text{кип}}$  и  $\Delta t_{\text{зам}}$  – повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания соответственно;  $K_{\text{эбул}}$  и  $K_{\text{криос}}$  – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы соответственно ( $\text{K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ ), для воды:  $K_{\text{эбул}} = 0,516 \text{ K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ ,  $K_{\text{криос}} = 1,86 \text{ K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ ;  $m_1$  – масса растворителя (кг);  $n_2$  – количество растворенного вещества (моль).

Очевидно,  $n_2/m_1$  является моляльностью раствора (количество растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя). Обозначив моляльность  $C_m$ , получим:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эбул}} C_m$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{криос}} C_m$$

Отсюда можно вывести физический смысл эбуллио- и криоскопической констант. Очевидно, величина  $K_{\text{эбул}}$  соответствует повышению температуры кипения одномоляльного раствора, а величина  $K_{\text{криос}}$  – понижению температуры замерзания раствора той же моляльности. Однако на опыте их определять для одномоляльных растворов нельзя, так как такие растворы уже не являются разбавленными.

Измерения температур кипения и замерзания растворов, легко доступные экспериментально и не требующие сложного лабораторного оборудования, позволяют определять относительную молекулярную массу растворенного вещества. В зависимости от того какую из двух физических констант измеряют, говорят об эбуллиоскопическом или криоскопическом методе определения относительной молекулярной массы.

Общеизвестным применением законов Рауля на практике является использование поваренной соли для очистки дорожных покрытий и тротуаров ото льда. Раствор поваренной соли в воде замерзает при более низкой температуре, чем чистая вода, поэтому лед, посыпанный солью, тает даже в сильный мороз. Эту температуру можно довести до  $-21,2^\circ\text{C}$  (при такой температуре соль и вода образуют эвтектическую смесь, содержащую 23,3 % хлорида натрия). Соль образует раствор с водой, получающейся при таянии льда. По мере добавления соли температура плавления льда понижается по сравнению с температурой окружающей среды, и лед продолжает таять.

Поваренная соль способна "растопить" лед при  $-21,2^{\circ}\text{C}$ , а хлорид кальция – при  $-55^{\circ}\text{C}$ . Растворенные в морской и океанской воде соли понижают температуру ее замерзания.

Для охлаждения двигателя внутреннего сгорания в зимних условиях вместо воды используют антифризы (от греческого "анти" – против и английского "freeze" – замерзать). Наиболее распространены антифризы на основе смесей воды и этиленгликоля  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (он замерзает при  $-13,2^{\circ}\text{C}$ ). Повышение содержания этиленгликоля в такой смеси сопровождается понижением температуры замерзания, и при массовой доле этиленгликоля 60 % температура замерзания достигает значения  $-49,3^{\circ}\text{C}$ .

### 7.8.3. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Все растворы независимо от их агрегатного состояния обладают способностью к диффузии – стремлением вещества равномерно распределяться по всему предоставленному ему объему.

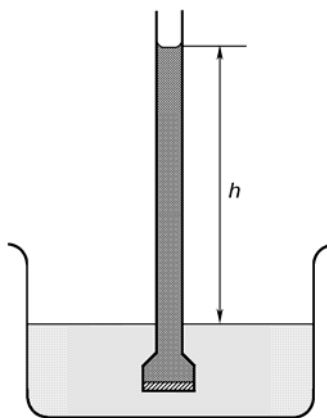
Если в сосуд налить концентрированный раствор, а поверх него чистый растворитель, то диффузия будет протекать в обоих направлениях: растворенное вещество будет диффундировать в растворитель, а растворитель – в раствор. Итогом будет выравнивание концентраций по всему объему.

Можно создать условия, при которых диффузия приобретает односторонний характер. Для этого следует разделить раствор и растворитель так называемой полупроницаемой пленкой – пленкой, через которую проходят молекулы растворителя, но не проходят частицы растворенного вещества.

**Осмоз** (от греческого "осмос" – толчок, давление) – это процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку, явление направленного массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в раствор более высокой концентрации. Такие мембраны обладают способностью пропускать частицы одного размера и задерживать частицы другого. К числу подобных можно отнести пленки, изготовленные из целлофана, пергамента, а также биологические мембраны.

Механизм действия таких мембран до сих пор неясен. Далеко не всегда решающим фактором "отбора" частиц при переходе через мембрану является их размер: малые частицы проходят, большие задерживаются. Например, известны биологические мембраны, пропускающие ионы калия, но задерживающие меньшие по размерам ионы натрия; другие же мембраны той же природы, напротив, не пропускают ионы калия, но вполне проницаемы для больших по размерам ионов хлора и т. д.

**Рис. 7.4.** Простейший прибор для демонстрации явления осмоса



Если закрыть такой полупроницаемой пленкой нижнее отверстие стеклянной трубки, расширяющейся вниз, налить в нее раствор и поставить в стакан с чистым растворителем (рис. 7.4), то уровень жидкости в трубке поднимется на некоторую высоту. Это объясняется тем, что вследствие осмоса вода диффундирует в раствор, по мере диффузии объем раствора увеличивается, и давление на перегородку со стороны раствора возрастает. В результате возникает сила (гидростатическое давление), препятствующая диффузии растворителя, и при некотором давлении наступает равновесие, характеризуемое равенством числа частиц, переходящих в раствор и выталкиваемых обратно увеличивающимся давлением.

Равновесное давление раствора, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану, называется **осмотическим давлением**.

Растворы, близкие к идеальным (а к ним прежде всего относятся разбавленные растворы), проявляют некоторое сходство с идеальными газами. На подобные аналогии в свойствах впервые указал Якоб Хендрик Вант-Гофф, сопоставивший процессы разбавления такого раствора и расширения идеального газа, а также применивший законы идеальных газов к разбавленным растворам.

Согласно Вант-Гоффу, с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона можно вычислить осмотическое давление, зная молярную концентрацию раствора:

$$\pi V = \frac{m_2}{M_2} RT \quad \text{или} \quad \pi = \frac{m_2}{M_2 V} RT = C_M RT$$

где  $\pi$  – осмотическое давление (Па);  $V$  – объем раствора ( $\text{м}^3$ ),  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества ( $\text{кг/моль}$ );  $m_2$  – масса растворенного вещества ( $\text{кг}$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $\text{Па} \cdot \text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{К}$ );  $T$  – температура ( $\text{К}$ );  $C_M$  – молярная концентрация раствора ( $\text{моль/м}^3$ ).

На основании указанных аналогий Вант-Гофф сформулировал закон:

*Осмотическое давление разбавленных идеальных растворов численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы при данной температуре оно в виде газа занимало объем раствора.*

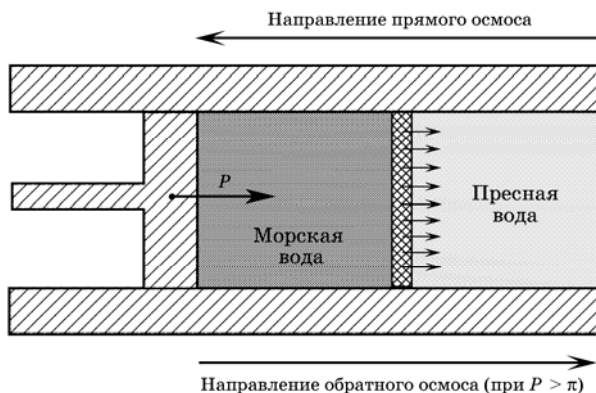
Очевидно, простой эксперимент по определению осмотического давления открывает широкие возможности для вычисления молярной (относительной молекулярной) массы растворенного вещества.

Следует иметь в виду, что уравнение Вант-Гоффа применимо только к разбавленным растворам, и поэтому его использование довольно ограничено. Кроме того, отмеченная аналогия между разбавленными растворами и идеальными газами весьма формальна.

Явление осмоса широко распространено в живой природе. Так, транспорт влаги от корней растений к их стеблям и листьям основан на механизме осмоса. Именно осмосом объясняется подъем воды и питательных растворов к кроне деревьев, высота стволов которых составляет подчас внушительную величину. Это говорит о том, что величины осмотического давления весьма значительны. Действительно, для раствора концентрации 1 моль/л оно при 20 °C в 24,0 раза больше атмосферного (для сравнения вспомним, что давление, поддерживаемое в водопроводной системе не превышает 3 атм, поэтому легко себе представить, с какой огромной силой поступала бы вода из водопроводного крана при увеличении давления в 8 раз).

С осмосом связаны и тончайшие механизмы обменных процессов в живых организмах. Растительные клетки содержат солевые растворы в особых полостях – вакуолях. Вакуоль окружена тонким слоем цитоплазмы, который обладает свойствами полупроницаемой мембраны и контролирует поглощение воды растительной клеткой. Некоторые типы клеток в организмах животных, например эритроциты, содержат солевой раствор. Эти клетки ограничены плазматической мембраной. В водной среде эритроциты подвергаются осмосу, набухают и лопаются. Однако, если они попадают в более концентрированный раствор, клетки сморщиваются. Непрерывный процесс поступления воды в тела одноклеточных существ, например амебы, осуществляется за счет осмоса.

Опыты по наблюдению явления осмоса можно провести в домашних условиях. Полупроницаемую мембрану можно изготовить из обычной моркови. Если плотно закрыть нижний конец стеклянной трубки "пробкой" из моркови, а через верхний залить раствор поваренной соли и поместить трубку в сосуд с водой, то через некоторое время можно заметить подъем жидкости внутри трубки.



**Рис. 7.5. Использование явления обратного осмоса для опреснения морской воды**

Морковь работает как своеобразный насос. При этом полупроницаемыми мембранами являются стенки растительных клеток.

Клеточный сок содержит растворы различных питательных веществ. Если концентрация раствора вне клетки превысит концентрацию раствора внутри нее, вода начнет двигаться по направлению из клетки наружу. Это явление Вы довольно часто наблюдаете, например, посыпая ломтик лимона или ягоды, подготовленные для варки варенья, сахарным песком, или пересыпая солью нашинкованную капусту. В таких случаях мы говорим, что лимон, ягоды или капуста "дали сок". Кусочек сырого картофеля в пресной воде набухает, а в очень соленой – сжимается.

Если к концентрированному раствору приложить давление, превышающее его осмотическое давление, растворитель начинает переходить из концентрированного раствора через мембрану в разбавленный раствор. Этот процесс называется **обратным осмосом**.

Обратный осмос находит промышленное применение в процессе опреснения морской воды (рис. 7.5). При обычном осмосе давление на мембрану действует в направлении от разбавленного раствора к более концентрированному. Если прилагать достаточное давление в противоположном направлении, растворитель выталкивается через мембрану, оставляя за ней растворенное вещество. Осмотическое давление морской воды относительно пресной воды составляет 22 атм; следовательно, для осуществления обратного осмоса необходимо прилагать к морской воде давление, превышающее эту величину. Стоимость получения пресной воды этим методом составляет всего 1 доллар за 16000 л, что делает его конкурентоспособным с другими способами ее получения.

## РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 8.1. ЭЛЕКТРОЛИТЫ И НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ

Изучение свойств растворов выявило необходимость их классификации по характеру взаимодействия растворенного вещества и растворителя. По этому признаку растворы разделяются на два типа:

- молекулярные растворы, или растворы неэлектролитов;
- ионные растворы, или растворы электролитов.

Первый тип растворов – *растворы неэлектролитов* – характеризуется тем, что молекулы растворенного вещества сохраняют при растворении свою целостность. Такие растворы образуют, как правило, простые вещества и органические соединения. Например, кислород, который растворен в природной воде и поддерживает в ней органическую жизнь, существует в виде молекул  $O_2$ . Бензин представляет собой в основном молекулярный раствор углеводородов.

Второй тип растворов – *растворы электролитов* – имеют совершенно иную природу. В таких системах растворенное вещество под влиянием полярных молекул растворителя распадается на положительно и отрицательно заряженные частицы – ионы. Так, например, при растворении поваренной соли в воде образуется однородная смесь ионов натрия и ионов хлора с водой. Ионные растворы образуют ионные и полярно-ковалентные вещества.

Наличие ионов в растворе установить очень просто – достаточно измерить электропроводность раствора. Растворы электролитов проводят электрический ток электролитически, т. е. за счет направленного движения имеющихся в этих системах ионов и являются проводниками II рода (к проводникам I рода относятся металлы, характеризующиеся электронной проводимостью).

Дополнительным экспериментальным подтверждением присутствия ионов в растворах электролитов являются аномальные коллигативные свойства таких растворов.

## 8.2. ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Изучение коллигативных свойств ионных растворов показало, что измеренные опытным путем понижение давления пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и осмотическое давление для таких растворов не соответствуют тем же характеристикам, теоретически рассчитанным с помощью законов Рауля и Вант-Гоффа: экспериментальные значения превышают вычисленные. Коэффициент, показывающий величину этого превышения, называется *изотоническим*:

$$i = \frac{P_{\text{опыт}}}{P_{\text{теор}}} \quad i = \frac{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{опыт}}}{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{теор}}}$$
$$i = \frac{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{опыт}}}{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{теор}}} \quad i = \frac{\pi_{\text{опыт}}}{\pi_{\text{теор}}}$$

где  $P_{\text{опыт}}$  – величина давления насыщенного пара, определенная опытным путем;  $P_{\text{теор}}$  – теоретически рассчитанная величина давления насыщенного пара;  $\Delta t_{\text{опыт}}$  – величины повышения температуры кипения или понижения температуры замерзания, установленные опытным путем;  $\Delta t_{\text{теор}}$  – величины повышения температуры кипения или понижения температуры замерзания, рассчитанные теоретически;  $\pi_{\text{опыт}}$  – величина осмотического давления, полученная опытным путем;  $\pi_{\text{теор}}$  – величина осмотического давления, рассчитанная теоретически.

Обнаружение указанной особенности коллигативных свойств ионных растворов явилось экспериментальным подтверждением высказанной ранее Сванте Августом Аррениусом гипотезы об *электролитической диссоциации* – явлении распада вещества на ионы в растворе.

Действительно, при растворении одного моль хлорида натрия NaCl в воде в результате электролитической диссоциации образуется вдвое больше частиц: 1 моль катионов натрия  $\text{Na}^+$  и 1 моль хлорид-анионов  $\text{Cl}^-$ . Поскольку коллигативные свойства растворов определяются только числом частиц, то становятся понятными завышенные значения опытных данных по сравнению с теоретическими расчетами.

Таким образом, изотонический коэффициент приобретает смысл числа, показывающего, во сколько раз в растворе электролита возрастает число частиц по сравнению с числом гипотетических молекул, введенных в раствор.

Доля молекул, распавшихся на ионы, называется *степенью диссоциации*  $\alpha$ . Изотонический коэффициент связан с величиной  $\alpha$ ,



которую легко определить экспериментально по удельной электропроводности раствора:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

где  $n$  – число ионов, на которые распадается каждая молекула (или формульная единица для ионных кристаллов, для которых термин молекула лишен смысла) растворенного вещества. Для неэлектролита  $\alpha = 0$ ,  $n = 0$ ,  $i = 1$ .

### 8.3. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

Современные представления о явлении электролитической диссоциации объединяют идеи Аррениуса о распаде вещества на ионы при растворении и дальнейшем относительно независимом существовании этих ионов в растворе и химическую теорию растворов, предложенную в свое время Д. И. Менделеевым, рассматривающую раствор как продукт химического взаимодействия растворенного вещества и растворителя.

Процессу электролитической диссоциации подвержены ионные и полярно-ковалентные соединения. Их распад на ионы происходит под действием полярных молекул воды, однако механизм этого процесса некоторым образом различается.

**Ионные структуры** построены по принципу бесконечного чередования положительно и отрицательно заряженных ионов. Другими словами, ионы уже имеются в исходной системе, они составляют элементы структуры и за счет электростатических притяжений удерживаются в пределах кристаллической решетки. Так, кристалл поваренной соли составлен из множества чередующихся ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , причем каждый катион натрия окружен шестью анионами хлора и наоборот.

При растворении поваренной соли в воде ионы, расположенные в поверхностном слое, подвергаются "атаке" со стороны полярных молекул воды (рис. 8.1). Кристаллическая решетка разрушается, и ионы в гидратированном виде переходят в раствор. Энергия, необходимая для разрушения кристаллической решетки, обеспечивается за счет выделяющейся энергии гидратации ионов молекулами воды. Таким образом, раствор ионного соединения представляет собой дисперсию уже существовавших ионов.

Несколько иначе происходит диссоциация **полярно-ковалентных соединений**. В молекулах таких соединений распределение электронной плотности создает предпосылки к образованию ионов. В этом случае процесс растворения приводит к изменениям характера химической связи: от полярно-ковалентной к ионной (рис. 8.2).

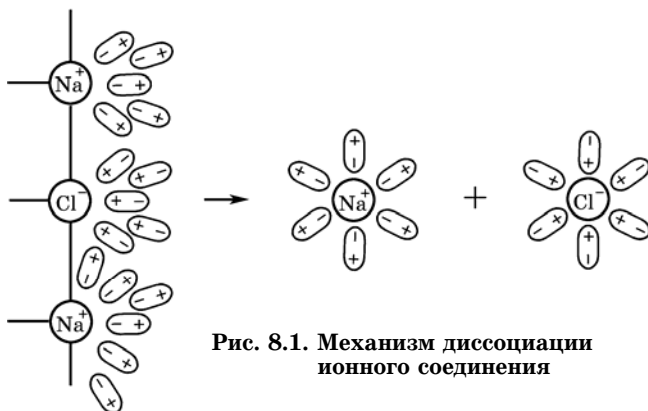


Рис. 8.1. Механизм диссоциации ионного соединения

Так, газообразный хлороводород состоит из молекул  $\text{HCl}$ , где связь между атомами ковалентная полярная, причем электронная плотность смещена в сторону атома более электроотрицательного хлора. При растворении хлороводорода в воде диполи растворителя взаимодействуют с диполями растворимого вещества, изменяется характер связи, и гидратированные ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  переходят в раствор.

Образовавшиеся в результате диссоциации ионного или полярно-ковалентного соединения ионы находятся в растворе в гидратированном состоянии – каждый из них имеет в своем окружении (координационной сфере) то или иное число молекул воды.

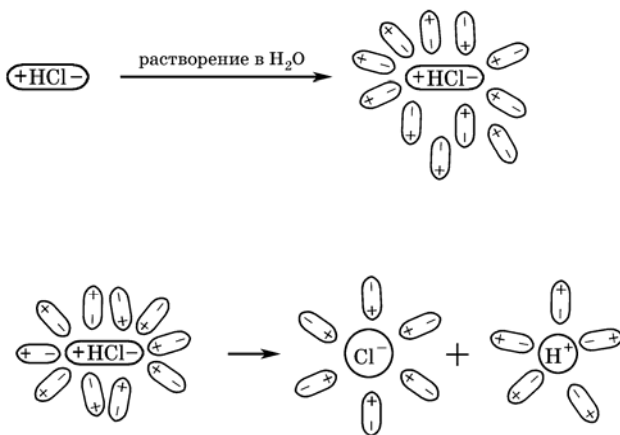
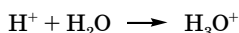


Рис. 8.2. Механизм диссоциации полярно-ковалентного соединения

Различают первичную и вторичную гидратацию (в общем случае – сольватацию). Первичную гидратную сферу образуют непосредственно примыкающие к иону полярные молекулы воды. Образующиеся при этом гидраты являются единой системой и движутся в растворе как единое целое. Вторичная гидратация обусловлена в основном электростатическими притяжениями между первично гидратированным ионом и молекулами воды.

Гидратация иона водорода  $\text{H}^+$  носит особый характер в связи с аномальными свойствами этой частицы, рассмотренными ранее. В простейшей трактовке механизма этого процесса первоначально образуется ион гидроксония:



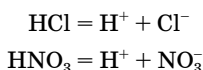
который далее гидратируется обычным образом. В образовании иона гидроксония решающее значение имеют донорно-акцепторные взаимодействия.

Однако методом масс-спектрометрии показано, что в первую координационную сферу протона входит не одна, а шесть молекул воды. Видимо, подвижность катиона водорода в водных растворах аномально высока, и механизм перемещения этих частиц в водном растворе иной, чем у остальных ионов. Очевидно, немаловажное значение имеет здесь частичное структурирование жидкой воды за счет межмолекулярных водородных связей. В 1991 г. в парах воды были обнаружены частицы, в которых катион гидроксония оказался окруженным двадцатью молекулами воды, соединенными между собой водородными связями.

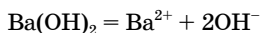
Современные физико-химические методы исследования подтверждают явление гидратации ионов. Установлено также, что молекулы воды, находящиеся во внутренней сфере гидратированных ионов, быстро обмениваются со "свободными" молекулами воды. Среднее время нахождения молекул воды в гидратной оболочке составляет при комнатной температуре  $10^{-5}$  с.

Процесс электролитической диссоциации можно отобразить с помощью химических уравнений – так называемых *уравнений диссоциации*. В таких уравнениях показан исходный состав электролита (в молекулярной форме), а также катионы и анионы, являющиеся продуктами электролитической диссоциации, при этом их суммарный электрический заряд должен соответствовать электронеutrальности исходной системы.

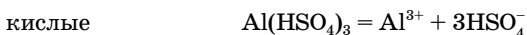
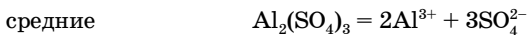
Так, *кислоты* при диссоциации дают катионы водорода (здесь и далее с целью упрощения записи гидратация этих ионов не показана) и анионы кислотных остатков:



**Основания** диссоциируют на катионы металлов и гидроксид-анионы:



Результаты диссоциации **солей** зависят от их типа:



## 8.4. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Многие электролиты диссоциированы в растворе практически полностью. К ним относятся почти все соли, сильные кислоты, например такие наиболее распространенные, как соляная, азотная и серная, щелочи – гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. В таких случаях процессы, отображаемые уравнениями диссоциации, по существу протекают до полного завершения, т. е. они практически необратимы. Подобные электролиты называют **сильными**. Для них  $\alpha = 1$ .

Однако ионы, которые образуются при диссоциации сильного электролита, электростатически взаимодействуют друг с другом, что приводит к ассоциации частиц. Особенно сильно такие взаимодействия проявляются при больших зарядах на ионах и высоких концентрациях раствора. В итоге свойства растворов оказываются такими, как если бы диссоциация сильного электролита произошла не на 100 %, а существенно в меньшей степени. Поэтому говорят о **кажущейся степени диссоциации** и наряду с истинной концентрацией вводят понятие **эффективной концентрации, или активности  $a$** :

$$a = \gamma C_m$$

где  $\gamma$  – коэффициент активности – поправочный множитель, необходимый для приведения в соответствие свойств раствора и концентрации имеющихся в нем ионов;  $C_m$  – моляльная концентрация.

Активность электролита может быть представлена через произведение активностей его ионов:

$$a = a^+ a^-$$

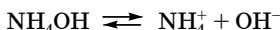
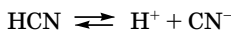
Значения коэффициента активности позволяют судить о природе раствора. Например, величины коэффициентов активности для одномоляльных растворов иодида лития (0,910) и иодида цезия (0,533) позволяют заключить, что в растворе иодида лития

ионы гораздо более независимы друг от друга, чем в растворе иодида цезия той же концентрации.

**Слабые электролиты** диссоциируют обратимо. Подчас в таких растворах преобладают молекулярные формы, тогда как доля диссоциированных молекул весьма незначительна. Так, уксусная кислота диссоциирована в растворе всего на 1 %.

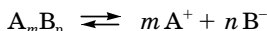
Условно принято относить к слабым электролиты с  $\alpha < 3 - 5 \%$ ; к сильным — с  $\alpha > 30 \%$ ; интервал  $5 \% < \alpha < 30 \%$  характеризует электролит средней силы.

Уравнения диссоциации слабых электролитов записывают, используя знак обратимости процесса:



В таких системах ионы находятся в динамическом равновесии с недиссоциированными молекулами.

К равновесию в растворе слабого электролита применимы общие законы химического равновесия. В частности, слабый электролит может быть охарактеризован константой диссоциации  $K_{\text{дис}}$ , выражение для которой можно вывести таким же образом, как и для любых других равновесных процессов:



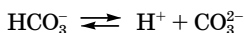
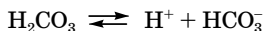
$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{A}^+]^m [\text{B}^-]^n}{[\text{A}_m\text{B}_n]}$$

Так, константы диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония можно выразить через равновесные концентрации недиссоциированных форм и ионов следующим образом:

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

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, например, угольная кислота:



Первой стадии диссоциации соответствует первая константа диссоциации:

$$K^I = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,4 \cdot 10^{-7}$$

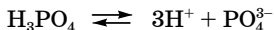
а второй стадии – вторая константа диссоциации:

$$K^{\text{II}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

При установлении общего равновесия в растворе угольной кислоты в нем сосуществуют оба указанных равновесия. Однако поскольку  $K^{\text{II}} < K^{\text{I}}$  приблизительно в  $10^4$  раз, первая ступень явно преобладает. Можно скомбинировать первую и вторую константы диссоциации, что дает:

$$\begin{aligned} K^{\text{I}} K^{\text{II}} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \\ &= 4,4 \cdot 10^{-7} \cdot 5,6 \cdot 10^{-11} = 2,46 \cdot 10^{-17} \end{aligned}$$

При использовании объединенных констант диссоциации следует иметь в виду, что выражение для такой константы не относится только к одному химическому процессу. Например, выражение:



практически лишено смысла, так как диссоциация ортофосфорной кислоты происходит не в одну, а в три стадии, причем каждая последующая происходит все с большим трудом ( $K^{\text{I}} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K^{\text{II}} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ ,  $K^{\text{III}} = 3,6 \cdot 10^{-13}$ ) и требует отдельного обсуждения.

Константа и степень диссоциации связаны между собой. Эту связь легко установить, если в выражении для  $K_{\text{дис}}$  выразить равновесные концентрации через общую молярную концентрацию раствора  $C_M$ :

$$\begin{aligned} \text{AB} &\rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^- \\ [\text{A}^+] &= [\text{B}^-] = \alpha C_M \\ [\text{AB}] &= C_M - \alpha C_M = (1 - \alpha) C_M \end{aligned}$$

отсюда:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C_M^2}{(1 - \alpha) C_M} = \frac{\alpha^2 C_M^2}{1 - \alpha}$$

Полученное уравнение выражает **закон разведения Оствальда**. Если  $\alpha \ll 1$ , то приближенно:

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 C_M \quad \alpha = \sqrt{K_{\text{дис}} / C_M}$$

Это означает, что с уменьшением концентрации (с разбавлением) раствора электролита степень диссоциации увеличивается.

## 8.5. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Итак, в растворах слабых электролитов имеет место динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными формами. Вспомним, что общие закономерности химического равновесия применимы к любому частному конкретному случаю, и направление смещения равновесия можно прогнозировать с помощью принципа Ле Шателье. Очевидно, для водных растворов электролитов среди всех факторов, действующих на положение химического равновесия, наиболее эффективным является фактор концентрации (изменения объема и температуры весьма незначительны).

### 8.5.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

В лабораторной практике широко используются некоторые органические вещества, обладающие способностью менять свою окраску при изменении характера среды. Такие вещества называются *кисотно-основными индикаторами*. Среди них встречаются универсальные (например, лакмус), меняющие окраску в каждой из трех сред (кислой, нейтральной, щелочной). Тот же лакмус, фиолетовый в нейтральной среде, краснеет в кислой и приобретает синий цвет в щелочной среде. Известны индикаторы "узкой специализации" – избирательного действия. Так, фенолфталеин в нейтральной и кислой средах остается бесцветным, тогда как в щелочной среде резко изменяет окраску на малиновую.

Принцип действия таких кислотно-основных индикаторов базируется на том, что они, являясь слабыми органическими кислотами или основаниями, характеризуются разной окраской диссоциированной и недиссоциированной форм.

Если условно представить формулу индикатора-кислоты в виде  $\text{HInd}$  (где Ind – сложный органический остаток), то уравнение диссоциации будет иметь вид:



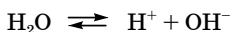
(Как и любая кислота,  $\text{HInd}$  дает в растворе катионы водорода и анионы кислотных остатков.) В нейтральном растворе индикатора сохраняется равновесие между диссоциированной и недиссоциированной формами, которые, как уже было отмечено, окрашены по-разному. Например, для лакмуса недиссоциированная форма имеет красный цвет, а диссоциированная – синий. Равновесие в нейтральном растворе проявляется в виде наложения двух цветов, и поэтому нейтральный раствор лакмуса имеет фиолетовую окраску.

ску (смешение красного и синего цветов). Если же к раствору добавляется кислота, концентрация ионов  $\text{H}^+$  повышается, и, согласно принципу Ле Шателье, равновесие смещается справа налево – цвет раствора становится красным. Если же к нейтральному раствору добавить щелочь, что равносильно введению в систему ионов  $\text{OH}^-$ , то концентрация ионов водорода падает (ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  связываются в малодиссоциирующие молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ), равновесие смещается вправо. Цвет раствора становится синим.

Аналогичным образом работают индикаторы-основания  $\text{IndOH}$ . Кислотно-основные индикаторы не только позволяют на качественном уровне определять кислотность и основность водных сред, но и помогают количественно оценивать показатели этих свойств.

### 8.5.2. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ

Вода – слабый электролит, диссоциация которого упрощенно отображается уравнением:



Отсюда видно, что вода является амфолитом – веществом, сочетающим в себе как кислотную ( $\text{H}^+$ ), так и основную ( $\text{OH}^-$ ) функции.

Представим константу диссоциации воды:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Поскольку доля молекул воды, диссоциирующих на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , крайне мала ( $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$  при  $22^\circ\text{C}$ ), то концентрацию недиссоциированных молекул воды  $[\text{H}_2\text{O}]$  можно считать полной концентрацией воды в 1 литре (1000 г), что составляет  $1000 : 18 = 55,5$  моль/л. Отсюда:

$$K_{\text{дис}} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} \approx 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Выражение  $K_{\text{дис}} [\text{H}_2\text{O}]$  обозначается  $K_w$  и называется **ионным произведением воды**:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Физический смысл этого понятия заключается в том, что для чистой воды и разбавленных растворов концентрации ионов  $\text{H}^+$  и ионов  $\text{OH}^-$  взаимосвязаны: повышение одной из них влечет автоматическое понижение другой и обратно.  $K_w$  есть величина постоянная при данной температуре. При повышении температуры диссоциация усиливается, и  $K_w$  возрастает.

Ионное равновесие воды может смещаться как под действием температуры, так и при изменении концентраций ионов  $\text{H}^+$



или  $\text{OH}^-$ . Если в растворе оказываются частицы, способные связывать эти ионы в малодиссоциирующие системы, понижая тем самым их концентрацию, то равновесие диссоциации воды нарушается, и раствор приобретает кислый или щелочной характер. Подобное явление наблюдается при гидролизе солей.

Нейтральная среда характеризуется равенством:

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

В кислой среде концентрация ионов водорода превышает концентрацию гидроксильных ионов:

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

В щелочной среде, напротив, преобладают ионы  $\text{OH}^-$ :

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Кислотность среды является важным фактором, учет которого необходим в практических целях самого широкого диапазона: от подбора условий осуществления химических реакций до оценки жизнедеятельности живых организмов. Поэтому с расчетами  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  приходится иметь дело исследователям различного профиля. Вместе с тем крайне неудобно оперировать с отрицательными степенями числа 10. Избавиться от таких чисто математических неудобств достаточно легко, воспользовавшись отрицательным десятичным логарифмом:  $-\lg [\text{H}^+]$ . Действительно, мы получаем вместо чисел  $10^{-7}$ ,  $10^{-14}$  и т. д. числа 7, 14 и т. д.

Отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода называется **водородным показателем** и обозначается **pH**, а отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов гидроксила называется **гидроксильным показателем** и обозначается **pOH**:

$$-\lg [\text{H}^+] = \text{pH}$$

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

Прологарифмировав ионное произведение воды, получим:

$$-\lg [\text{H}^+] - \lg [\text{OH}^-] = 14$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

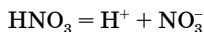
Очевидно, при  $\text{pH} < 7$  раствор будет кислым, а при  $\text{pH} > 7$  — щелочным. Равенство  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$  характеризует нейтральный характер среды.

Рассмотрим пример расчетов водородного и гидроксильного показателей растворов сильных и слабых электролитов.

**Задача.** Рассчитать значения pH и pOH для растворов: азотной кислоты ( $C_M = 0,01$  моль/л), гидроксида калия ( $C_M = 0,001$  моль/л) и циановодородной кислоты ( $C_M = 0,0001$  моль/л).

**Решение.** Для расчета величин рН и рОН необходимо знать концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  соответственно. В условии задачи приведены значения молярных концентраций соответствующих веществ в растворе. Следовательно, необходимо проанализировать процесс диссоциации указанных электролитов для установления связи между концентрацией раствора и необходимыми для расчета концентрациями  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$ .

Одноосновная азотная кислота относится к разряду сильных электролитов и диссоциирует полностью согласно уравнению:



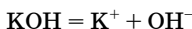
Следовательно, концентрация ионов  $\text{H}^+$  совпадает с молярной концентрацией кислоты в растворе. Отсюда:

$$\text{pH} = -\lg [0,01] = -\lg [10^{-2}] = 2$$

Учитывая соотношение  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , находим гидроксильный показатель:

$$\text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

Гидроксид калия также относится к сильным электролитам:



Концентрация ионов  $\text{OH}^-$  равна общей молярной концентрации гидроксида калия в растворе. Тогда:

$$\text{pOH} = -\lg [0,001] = -\lg [10^{-3}] = 3$$

$$\text{pH} = 14 - 3 = 11$$

Наконец, циановодородная кислота. Это пример слабого электролита:



и равенства между общей концентрацией кислоты в растворе и концентрацией катионов водорода нет: кислота диссоциирует в весьма незначительной степени. Константа диссоциации равна:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 4,0 \cdot 10^{-10}$$

Информацию о концентрации ионов  $\text{H}^+$  в растворе можно получить с помощью значения степени диссоциации  $\alpha$ , которое трудно рассчитать с помощью закона разбавления Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{дис}} / C_M} = \sqrt{4 \cdot 10^{-10} / 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-3}$$

Отсюда концентрация ионов водорода

$$[\text{H}^+] = \alpha C_M = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\lg [2 \cdot 10^{-7}] = 6,7$$

$$\text{pOH} = 14 - 6,7 = 7,3$$

Измерение рН – *рН-метрия* – используется крайне широко не только в химии, но и во многих научных исследованиях других областей знаний, во многих отраслях производства. Подобные измерения производят с помощью приборов, называемых рН-метрами. В табл. 8.1 приведены некоторые примеры значений рН для некоторых природных систем.

Таблица 8.1

**рН природных систем**

Вещество	рН	Вещество	рН
Кровь	7,35–7,45	Апельсиновый сок	2,6–4,4
Слезы	7,4	Томатный сок	4,3
Молоко	6,6–6,9	Яичный белок	8,0
Морская вода	8,0		

В ряде случаев рН реакционной среды оказывает существенное влияние на ход химической реакции. Поэтому контроль значений рН важно проводить как в ходе лабораторных исследований, так и при осуществлении химических реакций в промышленных масштабах. В биологии и медицине величина рН служит для характеристики жизнедеятельности организмов, обнаружения патологических изменений. Дело в том, что кислотность всех биологических жидкостей лежит в довольно узких пределах, поэтому даже незначительные изменения рН свидетельствуют о функциональных нарушениях в биологических системах. Так, кровь здорового человека характеризуется значениями рН от 7,35 до 7,45. Если рН крови равен 7,2, это означает, что в организме произошли серьезные нарушения нормальной жизнедеятельности. Если рН крови опускается до 7,1, в организме произошли необратимые изменения, грозящие летальным исходом. Такие значения рН имеет жидкость клеток, пораженных раком.

Величины рН воды очень чувствительны к наличию примесей. Даже в лабораторных условиях довольно сложно получать и особенно сохранять воду с рН = 7. При контакте с воздухом вода подкисляется за счет поглощения  $\text{CO}_2$ , а содержащиеся в стекле силикаты подщелачивают ее.

Анализ рН дождевой воды дает возможность оценивать экологическую ситуацию в данной местности. Термин "кислотный дождь" применим в том случае, если рН дождевой воды меньше 5,6. Однако в последнее время нередки и дожди с рН около 4,0. Кислотные дожди возникают в результате попадания в атмосферу отработанных газов, выпускаемых в атмосферу металлургиче-

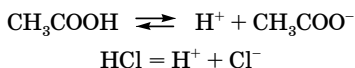
скими предприятиями, тепловыми электростанциями, нефтеперерабатывающими заводами, автомобильным транспортом. В состав таких газов входят оксиды азота и серы, которые, соединяясь с влагой и кислородом воздуха, образуют серную и азотную кислоты. Кроме прямой угрозы для жизнедеятельности растений и животных, кислотные дожди опасны и тем, что вода с низкими значениями pH способна частично растворять находящиеся в грунте токсичные минералы, в том числе содержащие алюминий и такие тяжелые металлы, как кадмий и ртуть. Эти вещества не представляют опасности в обычных условиях, так как малорастворимы в нейтральной среде.

### 8.5.3. ВЛИЯНИЕ ОДНОИМЕННЫХ ИОНОВ

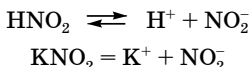
Еще один пример смещения равновесия диссоциации – подавление собственной диссоциации слабого электролита под влиянием одноименных ионов.

Если в растворе присутствует не один, а несколько электролитов, то их диссоциация не всегда протекает независимо, особенно если при диссоциации разных электролитов образуются одинаковые ионы (кислота и соль той же кислоты или разные кислоты, или разные основания и т. п.).

Например, если к раствору какой-либо слабой кислоты добавить немного сильной кислоты, то равновесие диссоциации слабой кислоты смещается в сторону недиссоциированной формы за счет увеличения концентрации ионов  $H^+$ . Диссоциация слабой кислоты подавляется:



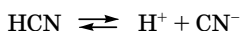
Аналогичное явление наблюдается, если к раствору слабой кислоты добавить растворимую соль той же кислоты. Так, добавление нитрита калия к раствору азотистой кислоты подавляет диссоциацию этой кислоты в результате смещения равновесия под влиянием повышения концентрации нитрит-анионов при добавлении соли:



С подобным случаем влияния одноименных ионов мы встречаемся в так называемых *буферных растворах*.

Буферный раствор состоит из слабой кислоты и соли, содержащей тот же, что и в кислоте, анион, либо из слабого основания и соли с тем же, что в основании, катионом. Примером буферной системы может служить  $HCN + NaCN$ . Такая смесь содержит большой

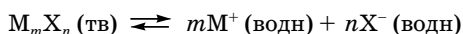
резерв ионных и молекулярных частиц и по этой причине способна поддерживать почти постоянное значение pH при добавлении в нее небольших количеств сильной кислоты или сильного основания:



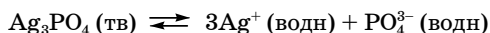
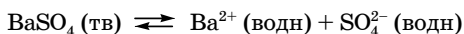
В этой буферной системе концентрация ионов  $\text{H}^+$  очень низка (равновесие диссоциации циановодородной кислоты сильно смещено влево), тогда как концентрации цианид-анионов и недиссоциированных молекул кислоты, напротив, высоки. Добавление сильной кислоты приводит к связыванию поступающих при этом в систему ионов  $\text{H}^+$  цианид-анионами в малодиссоциирующую  $\text{HCN}$ , добавление сильного основания вызывает реакцию  $\text{HCN} + \text{OH}^-$  с образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CN}^-$ . И в том, и в другом случаях низкая концентрация ионов водорода остается почти постоянной.

#### 8.5.4. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Известно, что почти все соли диссоциируют в растворе полностью и относятся к разряду сильных электролитов. Однако ряд солей труднорастворим в воде, поэтому их насыщенные растворы характеризуются небольшой концентрацией. Растворенная часть электролита в таких случаях находится в растворе в полностью диссоциированном состоянии. При этом между твердой фазой (нерастворившейся солью) и ионами в растворе устанавливается равновесие:



Например:



Поскольку это равновесие гетерогенное, при составлении выражения для константы равновесия следует вспомнить правило, согласно которому в указанное выражение включают лишь те вещества, концентрации которых переменны (концентрация твердой фазы считается практически постоянной и включается в значение константы):

$$K = [\text{M}^+]^m [\text{X}^-]^n$$

Такая константа равновесия называется *произведением растворимости* и обозначается ПР:

$$\text{ПР} = [\text{M}^+]^m [\text{X}^-]^n$$

Для сульфата бария:

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

для фосфата серебра:

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

Влияние одноименных ионов очень существенно для рассматриваемых систем. При увеличении концентрации одного из ионов можно добиться резкого уменьшения концентрации другого (ведь произведение этих концентраций постоянно), т. е. практически полностью перевести его в осадок. Этот прием, основанный на подавлении растворимости соли вследствие введения одноименных ионов, используют в аналитической химии для осаждения ионов.

Зная произведение растворимости, можно предвидеть, выпадет или не выпадет данное вещество в осадок. Так, если  $[\text{M}^+]^m [\text{X}^-]^n > \text{ПР}$ , раствор окажется пересыщенным, и из него будет выпадать осадок. Напротив, при  $[\text{M}^+]^m [\text{X}^-]^n < \text{ПР}$  образования осадка не наблюдается. В растворе сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  концентрации 0,001 М осадок не выпадает: величина  $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0,001 \cdot 0,001 = 10^{-6}$  меньше  $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ , этот раствор будет ненасыщенным.

## 8.6. ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

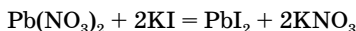
Рассмотренные выше ионные равновесия достаточно легко смещаются под действием концентрационного фактора. Согласно принципу Ле Шателье химическое равновесие может быть смещено в направлении прямой реакции путем удаления одного или нескольких продуктов из реакционной смеси. Поэтому, если одним из продуктов взаимодействия в растворе электролита является газ, слабо диссоциирующее или малорастворимое вещество, реакция способна протекать практически до полного завершения.

При обсуждении химических взаимодействий в растворах электролитов невозможно не учитывать электролитическую диссоциацию. В результате практически полной диссоциации сильных электролитов реакции с их участием сводятся к взаимодействиям между ионами.

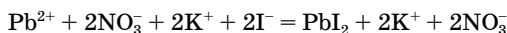
Химические уравнения, в которых учтено состояние электролитов в растворе, носят название *ионно-молекулярных*. Сильные электролиты, растворимые в воде, представлены в таких уравнениях в ионной форме. Формулы слабых электролитов, малорастворимых и газообразных соединений указаны в молекулярной, т. е. недиссоциированной форме.

Например, обменное взаимодействие между нитратом свинца и иодидом калия приводит к образованию двух новых солей: иодида свинца и нитрата калия, причем иодид свинца, являясь

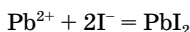
труднорастворимой солью, дает осадок ярко-желтого цвета. Молекулярное уравнение этой реакции имеет вид:



Для составления ионно-молекулярного уравнения следует проанализировать силу каждого электролита и его растворимость в воде. Известно, что практически все соли – электролиты сильные. Таблица растворимости (см. Приложение 6) подтверждает факт малой растворимости  $\text{PbI}_2$  при высокой растворимости остальных солей. По этим причинам все компоненты данной реакционной системы, кроме иодида свинца, следует представить в ионной форме:

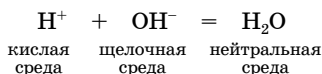


Полученное полное ионно-молекулярное уравнение следует откорректировать, сократив одинаковые члены. В результате выводим краткое ионно-молекулярное уравнение:

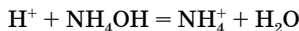
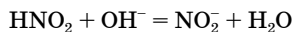


показывающее реально взаимодействующие ионы в растворе. В данном случае катионы свинца связываются иодид-анионами в труднорастворимый иодид свинца. Такое связывание почти полностью удаляет указанные ионы из сферы реакции. Взаимодействие нитрата свинца и иодида калия является практически необратимым.

Примером ионного взаимодействия, приводящего к образованию малодиссоциирующего вещества – слабого электролита, является *реакция нейтрализации*. Это реакция между кислотой и основанием. При нейтрализации сильных кислот сильными основаниями (щелочами) происходит одна и та же ионная реакция:



суть которой заключается в связывании ионов водорода гидроксид-анионами в малодиссоциирующие молекулы воды. Если же в данную реакцию вступают слабые кислоты или основания, то уравнение видоизменяется вследствие того, что формулы слабых электролитов записываются в молекулярной форме, например:



Образующиеся наряду с молекулами воды анионы или катионы способны гидролизироваться, и поэтому раствор, содержащий равные эквивалентные количества слабой кислоты и сильного основания либо наоборот, не будет иметь  $\text{pH} = 7$ , а покажет слабощелочную или слабокислую реакцию соответственно.

Реакции обмена в растворах электролитов происходят, как правило, с очень высокими скоростями.

## 8.7. ГИДРОЛИЗ

Реакция взаимодействия между растворителем и растворенным веществом носит название *сольволиза*, а для водных растворов – *гидролиза*.

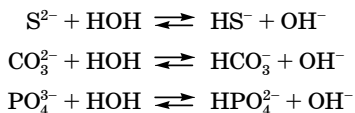
Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, жиры и т. д. В неорганической химии чаще всего приходится иметь дело с гидролизом солей, рассматриваемым как обменное взаимодействие ионов, образующихся при диссоциации соли, с молекулами воды. Результатом такого взаимодействия является смещение равновесия диссоциации воды и, как следствие, изменение кислотно-основного характера раствора.

Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Интенсивность такого взаимодействия определяется зарядом иона и его размерами.

Обычно различают четыре случая действия ионов на их гидратную оболочку.

1. Катионы и анионы соли характеризуются небольшими зарядами и значительными размерами, их поляризующее влияние на молекулы воды невелико. В этом случае взаимодействия практически не происходит. Среди множества ионов указанными свойствами обладают, прежде всего, катионы щелочных и щелочноземельных металлов и анионы сильных кислот. По этой причине соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами, *не гидролизуются*. В этом случае равновесие диссоциации воды практически не нарушается. Поэтому раствор такой соли почти нейтрален:  $\text{pH} = 7$  ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  и т. п.).

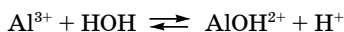
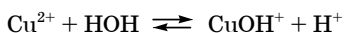
2. Если катионы обладают указанными выше свойствами, а анионы, напротив, характеризуются относительно большими зарядами и малыми размерами, т. е. обладают значительным поляризующим действием и поэтому вступают в интенсивное взаимодействие с молекулами воды, то происходит *гидролиз по аниону*. К числу подобных анионов относятся ионы – кислотные остатки слабых кислот, например:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  и т. п. Их гидролиз, который при обычных условиях происходит преимущественно по I ступени (т. е. во взаимодействие вступает только одна молекула воды в расчете на один анион), заключается в образовании "кислого" иона и высвобождении гидроксид-аниона:





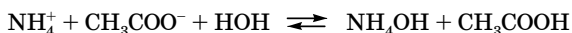
Гидролизу по аниону подвержены соли слабых кислот и сильных оснований. Их водные растворы имеют щелочную реакцию ( $\text{pH} > 7$ ). При этом гидролиз идет тем интенсивнее, чем сильнее поляризующее влияние аниона. Это означает, что интенсивность гидролиза будет тем больше, чем слабее кислота.

3. Если же катионы обладают значительным поляризующим действием, а анионы его проявляют крайне слабо, идет **гидролиз по катиону**. Такая ситуация возникает в том случае, если соль образована слабым основанием и сильной кислотой. Примером такого гидролиза могут служить процессы:



В растворе появляется избыток водородных ионов, поэтому реакция среды кислая ( $\text{pH} < 7$ ). Чем слабее основание, образовавшее данную соль, тем полнее будет происходить гидролиз.

4. Наконец, если и катионы, и анионы обладают достаточным поляризующим действием, то и те, и другие участвуют в гидролизе. Такое явление, очевидно, возможно, если соль образована слабой кислотой и слабым основанием. Например:

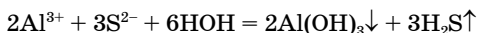


При гидролизе по катиону образуются ионы  $\text{H}^+$ , а при гидролизе по аниону – ионы  $\text{OH}^-$ . Они связываются в молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом из системы удаляются оба противоиона, тормозящие соответствующие процессы гидролиза. Поэтому равновесие обоих процессов сильно смещается вправо.

В зависимости от сравнительных величин констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания растворы солей этого типа могут иметь нейтральную, слабокислую или слабощелочную реакцию.

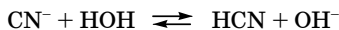
Рассмотренные выше взаимодействия носят обратимый характер. В ряде случаев возможно смещение равновесия гидролиза за счет связывания ионов в труднорастворимые или газообразные продукты. Подобное явление происходит в случае **полного необратимого и совместного гидролиза** солей.

В таблице растворимости для ряда сочетаний ионов (например,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{S}^{2-}$ ) стоит прочерк, означающий, что соответствующие ионы вступают в необратимое взаимодействие с растворителем и поэтому сосуществовать в водном растворе не могут. Это объясняется гидролизом типа:



Удаление продуктов из сферы реакции обуславливает необратимый характер такого гидролиза.

Для количественной характеристики гидролиза применяют степень гидролиза и константу гидролиза, аналогичные соответствующим характеристикам процесса диссоциации. Так, *степень гидролиза* определяется долей гидролизовавшихся частиц в растворе. Выражение для *константы гидролиза* составляется по общим правилам, например:



$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{HON}]}$$

Поскольку  $[\text{HON}]$  в разбавленных растворах можно считать величиной постоянной, то и произведение  $K[\text{HON}]$  также будет постоянным. Эту величину и называют *константой гидролиза*:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

или (при домножении числителя и знаменателя на  $[\text{H}^+]$ ):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCN}] K_w}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{HCN}}}$$

В общем виде для гидролиза по аниону:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{кислоты}}}$$

Для гидролиза по катиону:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{основания}}}$$

Для гидролиза по катиону и аниону, очевидно:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{кислоты}} K_{\text{основания}}}$$

Эти уравнения служат количественным подтверждением сделанного ранее вывода: чем слабее кислота (или основание), соль которой (которого) подвергается гидролизу, тем полнее он протекает. На интенсивность взаимодействия солей с водой влияют и концентрация соли (при ее уменьшении гидролиз усиливается), и температура (гидролизу благоприятствует повышение температуры). Изменяя концентрацию ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , также можно управлять процессом гидролиза. Добавлением кислоты можно приостановить гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты, а добавлением щелочи – гидролиз соли сильного основания и слабой кислоты. Например, к раствору дихлорида олова  $\text{SnCl}_2$  добавляют соляную кислоту, чтобы уменьшить гидролиз и предотвратить помутнение раствора.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции являются наиболее распространенным типом химических взаимодействий. Эти реакции составляют основу многих технологических процессов (сжигание топлива, получение металлов, процессы в гальваническом производстве и т. д.). Практически все реакции с участием простых веществ (металлов и неметаллов) относятся к этому классу химических процессов. Окислительно-восстановительные реакции играют важнейшую роль в природе. В качестве примеров достаточно указать фотосинтез растений, процессы дыхания и пищеварения живых существ.

### 9.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНОЛОГИЯ

Окислительно-восстановительными называются реакции, в которых происходит перенос электронов от одних молекул (атомов, ионов) к другим.

Любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой совокупность двух взаимосвязанных процессов, двух *полуреакций* – окисления и восстановления. *Окисление* – это процесс отдачи электронов. Вещество (или частица), отдающее электроны, является *восстановителем*.

*Восстановление* – это процесс присоединения электронов. Вещество (или частица), присоединяющее электроны, является *окислителем*.

Процессы окисления и восстановления можно отобразить с помощью *электронных уравнений* общего вида:

Восстановитель –  $m e^-$  = Продукт окисления

Окислитель +  $n e^-$  = Продукт восстановления

В таком уравнении слева указывают частицу с исходной степенью окисления (до реакции), а в правой части уравнения указывают степень окисления, приобретенную этой частицей в процессе реакции. Под числами  $m$  и  $n$  подразумевается число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем соответственно.

Суммарное число электронов, отдаваемых восстановителем, и суммарное число электронов, принимаемых окислителем в данной реакционной системе, должно быть одинаковым. На этом утверждении базируется один из методов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, называемый *методом электронного баланса*.

## 9.2. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

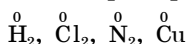
Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются изменением степеней окисления атомов в веществах – участниках реакции. **Степень окисления** – это формальный заряд атома в молекуле (формульной единице), вычисленный, исходя из предположения, что все связи являются ионными.

Большинство химических элементов проявляют переменные степени окисления. Лишь некоторые элементы характеризуются постоянными степенями окисления.

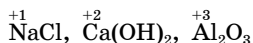
Величину степени окисления принято указывать арабской цифрой над символом элемента. Необходимо указать и ее знак, так как степень окисления может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

При вычислении степеней окисления атомов, входящих в состав химических соединений, следует учитывать следующее:

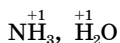
1. Степень окисления атомов, входящих в состав простых веществ, принята равной нулю. Например:



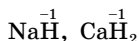
2. Металлы в соединениях проявляют только положительную степень окисления. Для металлов главных подгрупп I, II и III групп периодической системы элементов степень окисления постоянна и равна номеру группы. Например:



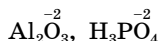
3. Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления, равную +1:



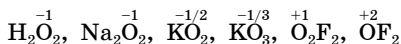
Соединения водорода с металлами, гидриды, содержат атомы водорода, имеющие степень окисления –1:



4. Степень окисления кислорода в его соединениях, как правило, составляет –2:



В пероксидах, супероксидах, озонидах и дифториде степень окисления атомов кислорода имеет другие значения:



5. Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле всегда равна нулю (правило электронейтральности), а в сложном ионе – заряду иона.

Итак, для вычисления степени окисления следует расставить известные степени окисления, а затем, исходя из требований электронейтральности, вычислить неизвестную величину.

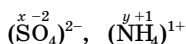
Например, для вычисления степени окисления фосфора в орто-фосфорной кислоте запишем известные степени окисления атомов водорода и кислорода, а степень окисления атома фосфора обозначим как неизвестное:



Очевидно, для обеспечения электронейтральности химической формулы, составленной из трех атомов водорода  $(+1 \cdot 3 = +3)$  и четырех атомов кислорода  $(-2 \cdot 4 = -8)$ , атому фосфора следует приписать степень окисления  $x = +5$   $(+3 + 5 - 8 = 0)$ .

При расчете степени окисления атомов, входящих в состав сложных ионов, следует иметь в виду, что алгебраическая сумма степеней окисления атомов должна быть равна заряду иона.

Например, степень окисления атома серы в сульфат-анионе и атома азота в катионе аммония равны  $+6$  и  $-3$  соответственно, так как:



$$x + (-2) \cdot 4 = -2 \Rightarrow x = +6$$

$$y + (+1) \cdot 4 = +1 \Rightarrow y = -3$$

### 9.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Поскольку протекание окислительно-восстановительных реакций связано с отдачей или присоединением электронов, то ответ на вопрос о том, в какой роли – окислителя или восстановителя – выступит данный атом, кроется в его электронной структуре.

Прогнозирование окислительно-восстановительных свойств нейтральных атомов элементов можно провести на основании положения этих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Как уже упоминалось ранее (см. главу 2), атом любого элемента стремится приобрести в процессе взаимодействия с другими

атомами наиболее устойчивую электронную конфигурацию, отвечающую полностью заселенной электронной оболочке для данного периода. Именно такой конфигурацией обладают элементы подгруппы VIIA – благородные газы. Для гелия это –  $1s^2$ , а для остальных благородных газов –  $ns^2np^6$ .

Атомам элементов, стоящих в начале периода системы элементов, энергетически "выгоднее" приобрести подобную конфигурацию, отдавая свои валентные электроны (в результате они приобретают конфигурацию благородного газа предыдущего периода). При этом они ведут себя как восстановители.

Атомам *p*-элементов, стоящих ближе к концу периода, напротив, выгоднее принимать недостающие до октета электроны и приобретать электронную конфигурацию благородного газа того же периода. При этом они ведут себя как окислители. Окислительная активность будет тем выше, чем больше собственных валентных электронов имеет атом (чем меньшее число электронов отделяет его от октета).

Величина степени окисления атома, входящего в состав химического соединения, определяет степень заполненности его валентного слоя и позволяет прогнозировать его (а следовательно, и химического соединения, в состав которого он входит) поведение в окислительно-восстановительных реакциях.

Различают высшую (максимальную), низшую (минимальную) и промежуточную степени окисления.

**Высшая (максимальная) степень окисления** отвечает состоянию атома, отдавшего все свои валентные электроны. В этом случае внешний электронный уровень "пуст". Очевидно, ожидать от такой частицы свойств иных, нежели окислительные, не приходится. Действительно, частица с пустым валентным слоем способна только присоединять электроны, проявляя свойства окислителя.

Так как максимальная степень окисления соответствует общему числу валентных электронов данного атома, то в большинстве случаев она равна номеру группы периодической системы, в которой находится данный элемент. Например, высшая степень окисления полония (VI группа) равна +6, а рения (VII группа) равна +7.

Атом в **низшей (минимальной) степени окисления** имеет полностью занятый внешний энергетический уровень (8 электронов – октет). Это говорит о его исключительно восстановительных свойствах: валентный слой полностью "укомплектован", такая частица способна только к отдаче электронов.

Минимальная степень окисления соответствует числу электронов, которое способен принять данный атом для достройки валентной оболочки до октета, т. е. численно равна разности между

8 и числом уже имеющихся собственных валентных электронов (для большинства элементов это номер группы в периодической системе). Минимальная степень окисления есть величина отрицательная (исключение составляют металлы, для которых минимальная степень окисления равна нулю), поэтому удобнее вычислять ее как разность между номером группы и числом 8: ( $N_{\text{группы}} - 8$ ). Например, низшая степень окисления атома кремния (IV группа элементов) равна:  $4 - 8 = -4$ , а брома (VII группа):  $7 - 8 = -1$ . Низшие степени окисления молибдена и технеция равны нулю, так как эти элементы (переходные элементы, представители *d*-электронного семейства) относятся к металлам.

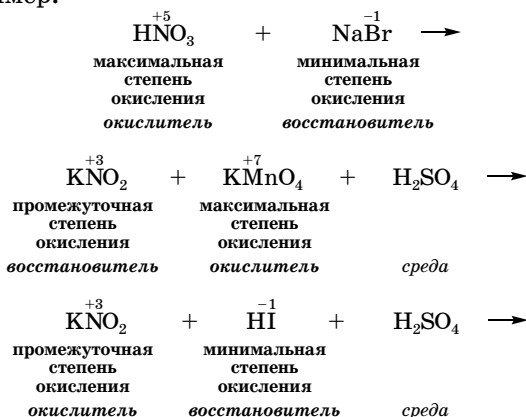
Если же атом какого-либо элемента находится в *промежуточной степени окисления*, то предсказания его поведения в окислительно-восстановительных реакциях будут уже не столь однозначными. Действительно, такая частица может в ходе взаимодействия как повышать (отдавая электроны), так и понижать (присоединяя электроны) свою степень окисления. Говорят, что в этом случае частица (и соответственно химическое соединение) проявляет *окислительно-восстановительную двойственность*.

Следовательно, окончательную ясность в прогноз о поведении таких соединений в окислительно-восстановительной реакции может внести лишь второй ее участник. В реакции с типичным окислителем это соединение выступит в роли восстановителя, а в реакции с типичным восстановителем оно проявит свои окислительные свойства.

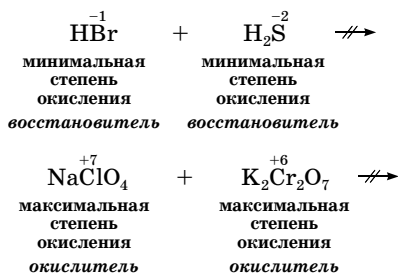
В качестве примера можно предположить следующие окислительно-восстановительные свойства для соединений кремния  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  и Si. Диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), мета- ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) и орто- ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) кремниевые кислоты содержат атомы кремния в высшей степени окисления +4 (кремний – элемент IVA подгруппы), поэтому эти соединения кремния обладают исключительно окислительными возможностями. В силане ( $\text{SiH}_4$ ) степень окисления кремния – низшая (–4), поэтому для него характерны исключительно восстановительные свойства. Наконец, наличие в составе простого вещества – кремния (Si) атомов в промежуточной степени окисления (0) дает ему возможность проявить как окислительные, так и восстановительные свойства в зависимости от свойств второго реагента.

Установление роли каждого из исходных веществ составляет одно из первостепенных действий в процессе составления уравнения окислительно-восстановительной реакции. В ряде случаев в число участников реакции входит и третий компонент, роль которого сводится к созданию определенного характера среды: кислота (кислая среда), щелочь (щелочная среда) или вода (нейтральная среда).

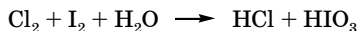
Например:



Очевидно, что два вещества с исключительно окислительными или исключительно восстановительными свойствами не будут вступать в окислительно-восстановительные взаимодействия. Так, невозможны окислительно-восстановительные реакции между:



Если оба реакционных компонента обладают окислительно-восстановительной двойственностью (атомы в промежуточных степенях окисления), для установления их ролей необходимы дополнительные данные. Так, в реакции:



функции галогенов можно оценить по положению элементов в периодической системе: окислительная активность неметаллов в группе уменьшается с увеличением порядкового номера. Хлор является окислителем по отношению к йоду.

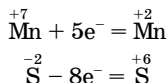
Количественно окислительно-восстановительные свойства веществ в водных растворах можно оценить с помощью величин **стандартных окислительно-восстановительных потенциалов** (см. главу 10).



## 9.4. ЭЛЕКТРОННЫЕ УРАВНЕНИЯ

Как было указано выше, процессы окисления и восстановления отображают с помощью электронных уравнений, в которых указывают исходное и конечное состояния атомов, а также число электронов, принимаемых или отдаваемых атомами.

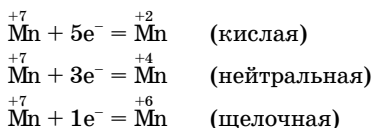
Например, электронные уравнения:



"сообщают" о том, что в данной окислительно-восстановительной реакции атом марганца в степени окисления +7 присоединил пять электронов и приобрел степень окисления +2, а атом серы в степени окисления -2 отдал восемь электронов и приобрел степень окисления +6.

Если продукты реакции известны, то составление электронных уравнений не представляет особого труда: выписывают исходное и конечное состояния атомов, изменивших в ходе реакции свою степень окисления, а затем указывают число электронов, необходимых для того, чтобы такое изменение произошло.

Если же продукты реакции не указаны, то следует обратиться к необходимым справочным данным, в которых представлена информация о предпочтительных степенях окисления атомов элементов в той или иной реакционной среде. Так, например, поведение перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  меняется в зависимости от характера реакционной среды вследствие изменения устойчивости его степеней окисления:



## 9.5. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для того чтобы составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо составить формулы продуктов реакции, а затем расставить стехиометрические коэффициенты. И то, и другое делается на основании предварительно составленных электронных уравнений.

Определение формул *продуктов реакции*, строго говоря, нужно проводить экспериментально: провести реакцию, проанализи-

ровать реакционную смесь и изучить ее состав. Теоретический прогноз делается на основании справочных данных о химическом поведении тех или иных веществ в различных реакционных средах и при различных реакционных условиях.

Например, образующиеся в ходе реакции катионы типичных металлов или *d*-элементов в невысоких степенях окисления (+1, +2, +3) в кислой среде, как правило, образуют соли. Атомы типичных неметаллов, а также *d*-элементов в высоких степенях окисления входят в состав оксидов или кислотных остатков. Так, продуктами реакции с участием перманганата калия в трех средах будут: соль марганца(II) в кислой среде ( $\text{MnSO}_4$  в сернокислой,  $\text{MnCl}_2$  в солянокислой или  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  в азотнокислой среде), диоксид марганца в нейтральной среде и манганат-анион  $\text{MnO}_4^{2-}$  в щелочной ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$  если среду создает  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ , если щелочная среда обеспечивается  $\text{NaOH}$  и т. д.).

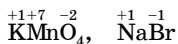
Итак, для того чтобы **составить уравнение окислительно-восстановительной реакции**, необходимо:

- рассчитать степени окисления атомов в исходных веществах;
- распределить "роли" окислителя и восстановителя среди участников реакции, базируясь на величинах степени окисления атомов;
- составить электронные уравнения процессов окисления и восстановления с помощью справочной информации о типичных степенях окисления атомов данных элементов в данных условиях;
- составить формулы продуктов реакции;
- расставить коэффициенты.

Проследим порядок этих действий на примере реакции между перманганатом калия и бромидом натрия в кислой среде:

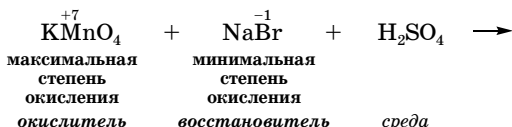


Степени окисления атомов элементов, входящих в состав перманганата калия и бромида натрия, равны:

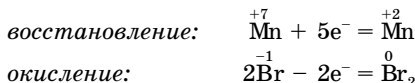


(атомы калия и натрия – элементов IА подгруппы – проявляют постоянную степень окисления +1, атом кислорода имеет степень окисления –2, степени окисления атомов марганца и брома вычислены с помощью правила электронейтральности).

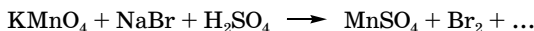
На основании рассчитанных степеней окисления можно предположить следующие функции перманганата калия и бромида натрия в реакции:



Составим электронные уравнения процессов восстановления и окисления:



Последнее уравнение удвоено по причине двухатомности молекул брома.



Катионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  дадут в кислой среде соответствующие соли, в данном случае – сульфаты, а катионы водорода – воду:



Для подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций можно пользоваться разными методами. Рассмотрим один из них – *метод электронного баланса*.

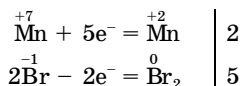
Метод электронного баланса подразумевает строгую последовательность действий при расстановке коэффициентов. Основой для этих действий служит система электронных уравнений.

Для расстановки коэффициентов необходимо:

– подобрать множители, обеспечивающие электронный баланс (умножение одного из них на число электронов, отдаваемых восстановителем, и другого – на число электронов, принимаемых окислителем, должно дать одинаковый результат);

- перенести полученные множители в уравнение реакции;
- уравнивать атомы металлов;
- уравнивать кислотные остатки;
- уравнивать атомы водорода;
- проверить баланс по атомам кислорода – их должно быть поровну.

Для того чтобы сбалансировать электроны в рассматриваемом примере, все члены первого уравнения нужно домножить на 2, а все члены второго – на 5 (наименьшее общее кратное чисел отданных и принятых электронов равно 10; множитель для первого уравнения  $10 : 5 = 2$ , множитель для второго  $10 : 2 = 5$ ):



Перенесем найденные коэффициенты 2 и 5 в уравнение реакции:



Уравняем число атомов натрия:



Серная кислота, создающая кислую среду в растворе, служит солеобразователем, связывая катионы металлов. На образование сульфатов марганца, калия и натрия идет  $2 + 1 + 5 = 8$  моль кислоты:



Теперь уравниваем число атомов водорода. В левой части уравнения их  $8 \cdot 2 = 16$ , отсюда коэффициент перед формулой воды равен 8:



Правильность расстановки коэффициентов проверяем, подсчитывая число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения:

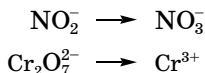
$$2 \cdot 4 + 8 \cdot 4 = 2 \cdot 4 + 4 + 5 \cdot 4 + 8 = 40$$

Метод электронного баланса подразумевает сугубо формальный подход к описанию окислительно-восстановительных реакций. В реальных реакционных средах многие частицы, фигурирующие в электронных уравнениях, не существуют – они входят в состав более сложных частиц (например, ионов  $\text{Mn}^{7+}$  в растворе нет, такие частицы входят в состав перманганат-аниона  $\text{MnO}_4^-$ ).

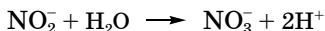
**Метод электронно-ионного баланса** учитывает реальный состав реакционных систем. В этом случае в электронные уравнения включают не гипотетические частицы, а реально существующие в растворе молекулы и ионы.

При составлении электронно-ионных уравнений поступают следующим образом: первоначально записывают исходный и конечный ионы, а затем с помощью частиц, имеющихся в данном растворе (катионов водорода в кислых средах, гидроксид-анионов в щелочных средах, молекул воды, присутствующих в любом водном растворе) обеспечивают баланс по водороду и кислороду.

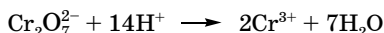
Например, взаимодействие нитрита натрия с бихроматом калия в сернокислой среде подразумевает превращение нитрит-анионов в нитрат-анионы, а бихромат-анионов в катионы хрома(III):



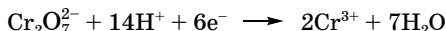
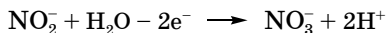
В первом случае число атомов кислорода увеличивается ( $2 \rightarrow 3$ ), баланс по кислороду обеспечивается добавлением в левую часть уравнения одной молекулы воды, что приводит к высвобождению двух катионов водорода:



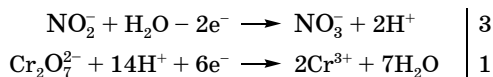
Во втором случае прежде всего необходимо удвоить число катионов хрома для обеспечения равенства по этому элементу. Число атомов кислорода в этом процессе уменьшается ( $7 \rightarrow 0$ ), баланс по кислороду обеспечивается связыванием избыточных кислородных атомов катионами водорода (среда кислая, поэтому такое действие оправдано) в молекулы воды (по числу исходных атомов кислорода их должно получиться 7, а для этого необходимо 14 катионов водорода):



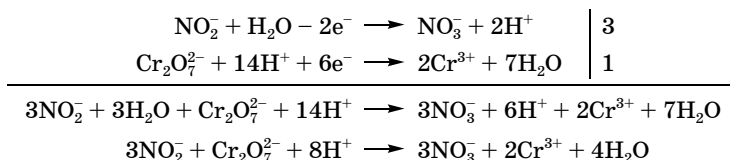
Теперь необходимо обеспечить равенство суммарных зарядов в левой и правой частях составленных схем. В первой схеме заряд левой части составляет  $-1$ , а заряд правой части равен  $+1$ , во второй схеме заряд левой части равен  $+12$ , а заряд правой части  $+6$ . Вычитание  $2\text{e}^-$  в первом случае и прибавление  $6\text{e}^-$  во втором решают проблему с равенством суммарных зарядов. В окончательной редакции электронно-ионные уравнения имеют вид:



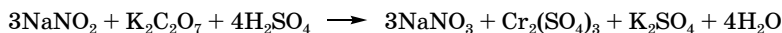
Последующие действия сходны с теми, которые мы проводили в рамках метода электронного баланса: необходимо подобрать множители, обеспечивающие равенство суммарного числа отдаваемых и суммарного числа принимаемых электронов. С этой целью умножаем первое уравнение на 3:



Наконец, необходимо произвести алгебраическое сложение двух электронно-ионных уравнений, в результате которого мы получаем краткое ионно-молекулярное уравнение рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции:



В завершение работы требуется достроить ионно-молекулярное уравнение до молекулярного с помощью сульфат-анионов, а также катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ :



## 9.6. КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

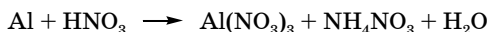
Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на четыре класса: межмолекулярные, внутримолекулярные, реакции диспропорционирования и реакции сопропорционирования.

**Межмолекулярные** реакции характеризуются следующим признаком: атом-окислитель и атом-восстановитель входят в состав разных веществ.

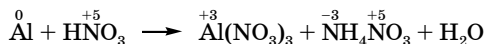
Примером могут служить окислительно-восстановительные реакции, уравнения которых рассмотрены выше. Действительно, в первой из них окислитель – атом марганца в степени окисления +7 входит в состав одного вещества (перманганата калия), а восстановитель – атом брома в степени окисления –1 – в состав другого (бромид натрия). Во второй реакции окислитель – атом хрома в степени окисления +6, а восстановитель – атом азота в степени окисления +3, реакция между ними идет межмолекулярно.

Межмолекулярные реакции являются наиболее распространенным типом окислительно-восстановительных взаимодействий. К этому типу относится, например, большая часть практически важных реакций, характеризующих химические свойства металлов – типичных восстановителей.

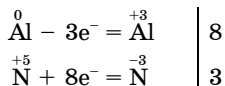
Рассмотрим в качестве примера взаимодействие алюминия с разбавленной азотной кислотой, приводящее к образованию нитрата алюминия, нитрата аммония и воды.



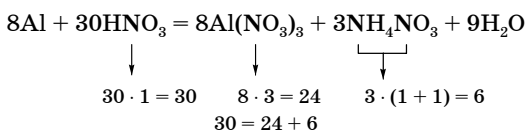
Вычисление степеней окисления атомов дает следующий результат:



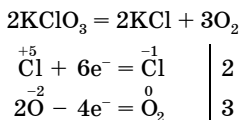
Восстановителем в этом случае является алюминий (как и любой металл в нулевой степени окисления), а окислителем – азотная кислота, в состав которой входит атом азота в высшей степени окисления +5 (V группа элементов). Электронные уравнения имеют вид:



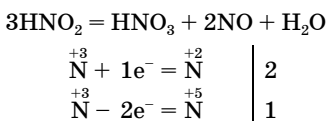
При расстановке коэффициентов в молекулярном уравнении этой реакции следует иметь в виду, что азотная кислота здесь играет две роли одновременно. С одной стороны, она является окислителем за счет атома азота в высшей степени окисления, а с другой – создает кислотный характер среды, выполняя солеобразующую функцию. Следовательно, не все атомы азота изменяют в ходе реакции свою степень окисления от +5 до –3, часть из них сохраняет ее исходное значение +5. Вместе с тем единственный источник атомов азота –  $\text{HNO}_3$ . В подобных случаях ставится суммарный коэффициент, учитывающий это обстоятельство:



В случае **внутримолекулярных** реакций атом-окислитель и атом-восстановитель, являясь атомами разных элементов, входят в состав одного и того же вещества. Например:

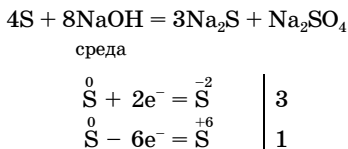


Реакции **диспропорционирования** происходят в результате окисления и восстановления одного и того же атома, находящегося в промежуточной степени окисления, например:



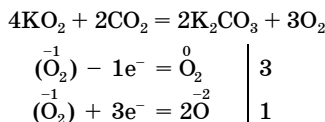
При этом степень окисления атома одновременно и понижается, и повышается. В электронных уравнениях атом азота в степени окисления +3 присутствует дважды, поэтому к формуле  $\text{HNO}_2$  в уравнении реакции выставляется суммарный коэффициент  $2 + 1 = 3$ .

Сера диспропорционирует в щелочной среде с образованием сульфида и сульфата соответствующего металла:



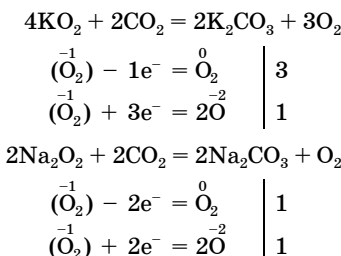
Для регенерации воздуха на подводных лодках, в батискафах, в изолирующих дыхательных аппаратах спасателей и горняков ис-

пользуется окислительно-восстановительная реакция диспропорционирования, участниками которой являются пероксиды и надпероксиды щелочных металлов. Вещества этих классов способны регенерировать воздух путем поглощения углекислого газа и выделения кислорода в результате протекания окислительно-восстановительных реакций вида:

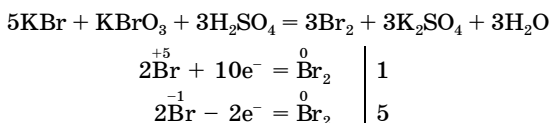


Для связывания 1 кг (0,51 м<sup>3</sup>) углекислого газа (именно столько человек выдыхает за сутки) расходуется 3,2 кг KO<sub>2</sub>, при этом выделяется 1,1 кг (0,77 м<sup>3</sup>) кислорода. В процессе реакции желтый порошок надпероксида KO<sub>2</sub> превращается в белый кристаллический K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Можно использовать и смеси указанных веществ, например смесь твердых пероксида натрия и надпероксида калия, которую составляют в молярном соотношении 1 : 2, тогда объем поглощенного CO<sub>2</sub> и объем выделившегося O<sub>2</sub> одинаковы. Это необходимо для поддержания постоянного давления в замкнутом объеме аппарата. Действительно, из приведенных ниже схем очевидно, что при таком соотношении исходных компонентов на 4 моль поглощенного углекислого газа выделяется 4 моль кислорода:



Окислительно-восстановительные реакции, в которых в процессе окисления и в процессе восстановления образуются одни и те же продукты, называют реакциями **сопропорционирования**. Например, окисление бромид-аниона в KBr и восстановление бромат-аниона в KBrO<sub>3</sub> приводят к образованию одного и того же продукта – молекулярного брома:





## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### 10.1. ПРЕДМЕТ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электрохимия изучает взаимосвязь и соотношения между двумя видами энергии: химической (энергией химической реакции) и электрической.

Электрохимия – наука со стажем. Ее истоки относятся к началу XIX в. Своим развитием эта наука обязана трем выдающимся событиям, относящимся в большей степени к практике, чем к теории: в 1800 г. итальянец Алессандро Вольта создал первый химический источник постоянного тока – электрическую батарею, в том же году двое англичан (Уильям Никольсон и Энтони Карлайл) провели опыт по разложению воды на водород и кислород под действием электрического тока, а несколькими годами позже Гэмфри Дэви предложил военно-морскому флоту прикреплять небольшой железный лист к медной обшивке деревянных кораблей для защиты ее от коррозии. Эти три направления в электрохимии:

- химические источники тока
- электролиз
- защита металлов от коррозии

и составляют основное содержание этой области химии.

Одно перечисление этих разделов свидетельствует о высокой практической значимости научных исследований в области электрохимии. Электрохимия не стоит на месте. Среди самых современных разработок в этой области – электрохимическая обработка металлов (электрохимическое фрезерование), электрохимические датчики для экологического мониторинга окружающей среды, электромобили.

### 10.2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Электропроводность различных веществ имеет разную природу. Классификация токопроводящих веществ по типу носителей заряда подразумевает их деление на проводники *первого рода*, в

которых ток переносят *электроны* (металлы, полупроводники), и на проводники *второго рода* – здесь носителями зарядов являются *ионы* (растворы и расплавы электролитов). Проводники первого рода обладают электронной проводимостью, а проводники второго – ионной, или электролитической, проводимостью.

Электрохимическим *электродом* называют систему, состоящую из проводника первого рода, находящегося в контакте с проводником второго рода. Таковым является, например, система металл в растворе электролита. Такая электрохимическая система называется *ионно-металлическим электродом*.

Ионно-металлический электрод легко построить, достаточно опустить металлическую пластинку (проводник первого рода) в раствор электролита, например соли того же металла (проводник второго рода).

Ионно-металлический электрод обозначают символом  $\text{Me}^{n+}|\text{Me}$ , где вертикальная черта символизирует границу раздела фаз (*твёрдый металл в жидком электролите*). Например, для электрода, образованного медью и водным раствором сульфата меди, этот символ выглядит так:  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ .

Контакт металла с водой или водным раствором электролита приводит к взаимодействию между полярными молекулами воды и катионами металла, находящимися в узлах кристаллической решетки. В результате такого взаимодействия некоторая доля гидратированных катионов металла переходит в раствор. При этом раствор вблизи поверхности металла заряжается положительно, а поверхность металла – отрицательно (за счет избыточных электронов). Однако этот процесс обратим: возможен и обратный переход катионов из раствора в кристаллическую решетку металла. В результате этого процесса поверхность металла, напротив, заряжается положительно, а раствор вблизи поверхности – отрицательно. Заряженная поверхность металла притягивает к себе ионы противоположного знака, образуется своеобразный конденсатор – *двойной электрический слой*. Разность потенциалов, возникающую в двойном электрическом слое на границе металл/электролит, называют *электродным потенциалом* данного металла.

С течением времени скорости двух противоположных по направлению процессов выравниваются, и устанавливается равновесие между металлом в твердой фазе (восстановленная форма) и катионами металла в растворе (окисленная форма):

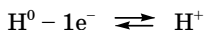


В первом приближении процессом гидратации можно пренебречь. Тогда в более кратком виде:

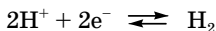


Это равновесие смещается при изменении условий (в соответствии с общим законом смещения химического равновесия). Так, понижение концентрации катионов металла смещает его вправо, а повышение концентрации катионов металла – влево. Уход электронов из системы смещает равновесие вправо, а появление их дополнительных количеств – влево.

Абсолютную величину электродного потенциала (как и абсолютную величину любого потенциала) нельзя ни рассчитать, ни измерить, можно определить лишь его относительную величину. Для этого необходим некий эталон, нуль отсчета. В электрохимии водных растворов в качестве такого эталона – электрода сравнения – используют **стандартный водородный электрод**, состоящий из водного раствора серной кислоты ( $C_M = 1$  моль/л), в который погружена платиновая пластина. Поверхность пластины покрыта слоем губчатой платины – так называемой платиновой чернью – для увеличения ее адсорбирующей способности. Через раствор пропускают водород под давлением 1 бар ( $10^5$  Па). Платина обладает способностью адсорбировать водород, при этом адсорбированные молекулы  $H_2$  распадаются на атомы, которые ионизируются:



При этом в растворе вблизи поверхности платины происходит электродный процесс:



Если соединить стандартный водородный электрод с каким-либо другим электродом с концентрацией электролита 1 моль/л, и произвести измерения разности потенциалов при стандартных условиях (при температуре  $25^\circ C$  и давлении 1 бар), то можно определить значение стандартного потенциала испытуемого электрода.

Величины стандартных электродных потенциалов  $E^\circ$  для ряда ионно-металлических электродов приведены в Приложении 7. Таблица стандартных электродных потенциалов начинается с таких активных металлов, как литий, натрий, магний, и завершается известными своей низкой реакционной способностью ртутью, серебром, золотом, платиной. Иными словами, восстановительная активность металлов в водных растворах уменьшается от начала таблицы к ее концу, а окислительная активность катионов металлов увеличивается в этом же направлении.

Если расположить металлы в порядке возрастания значений их стандартных электродных потенциалов, получится **электрохимический ряд напряжений металлов**, который иллюстрирует относительную реакционную способность металлов в водных

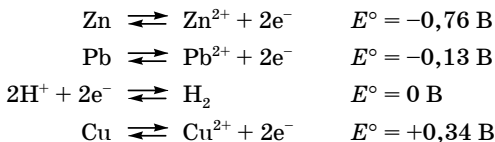
растворах при соответствующих (стандартных) условиях:

← Восстановительная активность металлов																			
Li	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"><math>\frac{1}{2} \text{H}_2</math></div>	Cu	Ag	Hg	Au
Окислительная активность катионов металлов →																			

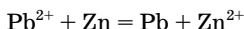
В этом ряду восстановительная активность металлов уменьшается слева направо. Наиболее реакционноспособные металлы занимают левый фланг этого ряда. Эти металлы являются сильными восстановителями и легко окисляются. Металлы, стоящие в конце ряда, окисляются с трудом.

Относительные величины электродных потенциалов металлов позволяют решать вопросы о возможности участия этих металлов в тех или иных окислительно-восстановительных реакциях. Например, сравнением величин потенциалов можно установить, способен ли данный металл вытеснять водород из растворов кислот, окислителем в которых является частица  $\text{H}^+$  (хлороводородная, разбавленная серная), или вытеснять другой металл из раствора его соли. В первом случае необходимо сравнить данный электродный потенциал с потенциалом водородного электрода, во втором случае – два электродных потенциала между собой: восстановитель должен характеризоваться меньшим (более отрицательным) потенциалом, чем окислитель.

Например, на основании значений электродных потенциалов:



можно заключить, что свинец и цинк способны к реакции с указанными кислотами, а медь – нет, реакция



возможна, а  $\text{Pb}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow$  – нет.

Равновесный электродный потенциал зависит от природы электрода, концентрации ионов в растворе, температуры. Эта зависимость описывается *уравнением Нернста*, которое для ионно-металлических электродов имеет вид:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{n+}]$$

где  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}$  – равновесный электродный потенциал, В;  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^\circ$  – стандартный электродный потенциал (потенциал для данного электрода при  $T = 298 \text{ К}$  и  $[\text{Me}^{n+}] = 1 \text{ моль/л}$ ), В;  $R = 8,31441 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$  – уни-

версальная газовая постоянная;  $n$  – число электронов, участвующих в процессе;  $F = 96484,56$  Кл/моль – постоянная Фарадея (заряд одного моль электронов);  $T$  – абсолютная температура, К;  $[Me^{n+}]$  – молярная концентрация электролита.

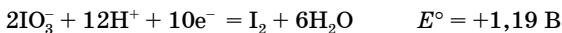
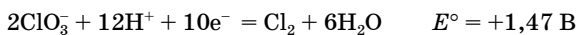
Если подставить в уравнение Нернста численные значения констант, стандартную величину температуры (298,15 К) и перейти от натурального логарифма к десятичному, оно приобретает вид:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

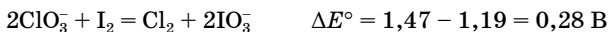
Понятие электродного потенциала не ограничено только ионно-металлическими электродами. В общем случае их называют **окислительно-восстановительными потенциалами**. Величины таких потенциалов характеризуют окислительно-восстановительную активность веществ в реакциях, протекающих в водных растворах: чем меньше алгебраическое значение потенциала, тем более сильным восстановителем является восстановленная форма вещества; или, что то же самое, чем больше алгебраическое значение потенциала, тем более сильным окислителем является окисленная форма вещества.

Значения окислительно-восстановительных потенциалов позволяют прогнозировать направление окислительно-восстановительных реакций. При этом функцию окислителя берет на себя система с более положительным потенциалом, роль восстановителя – система с более отрицательным потенциалом. Реакция происходит самопроизвольно в том направлении, которое обеспечивает положительную величину  $\Delta E^{\circ}$ .

Например, окислительно-восстановительные потенциалы двух полуреакций соответственно равны:



Очевидно, положительную величину  $\Delta E^{\circ}$  можно получить вычитанием второго уравнения из первого:



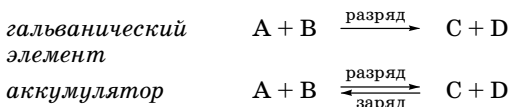
Этот результат говорит о том, что молекулярным иодом можно восстановить  $ClO_3^-$ , а молекулярный хлор не способен к восстановлению  $IO_3^-$ .

### 10.3. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Системы, в которых энергия окислительно-восстановительной реакции (химическая энергия) преобразуется в электрическую, называются химическими источниками тока. Области приме-

ния химических источников тока чрезвычайно разнообразны – от миниатюрных элементов питания для кардиостимуляторов до водородных топливных батарей, обеспечивающих электроэнергией космические корабли. Без химических источников тока сегодня было бы невозможным использование не только разнообразной бытовой техники от плеера до мобильного телефона, но и обеспечение работы сложнейших приборов, компьютерной техники. Даже некоторые виды современного оружия приводятся в действие от сигнала, обеспечиваемого электрической батареей.

Химические источники тока можно подразделить на гальванические элементы и аккумуляторы. Принципиальное различие между этими системами заключается в том, что токообразующий процесс в гальваническом элементе является практически необратимой окислительно-восстановительной реакцией, а в аккумуляторе используют обратимые химические реакции. Поэтому гальванический элемент теряет свою работоспособность после разряда, а аккумулятор можно многократно заряжать:



Первый химический источник электрического тока – “вольтов столб” был построен итальянским физиком Алессандро Вольта. Автор назвал его “гальваническим элементом” в честь своего коллеги Луиджи Гальвани, автора теории “животного электричества”. Гальвани наблюдал мышечные сокращения препарированной лягушачьей лапки при соприкосновении двух металлических проволок, воткнутых в мышцу. На основании результатов своих многочисленных опытов Гальвани предположил, что электричество вырабатывается животной тканью. Заинтересовавшийся результатами Гальвани, Вольта воспроизвел его опыты, однако заключил, что лапка лягушки играет лишь роль естественного индикатора электрического тока, а причинами его возникновения является контакт двух металлов.

В первых вариантах гальванического элемента Вольта составлял пары металлов, используя Cu, Ag, Sn, Zn. Разделяющим материалом служил картон или кожа, смоченные соленой водой. Первую батарею Вольта назвал “корона из чашек”, так как она состояла из нескольких чашек, установленных по кругу и заполненных теплым раствором соли, в каждой чашке находилось по две пластинки – медная и цинковая. Медная пластинка из каждой чашки соединялась с цинковой пластинкой, находящейся в другой чашке. Крайние пластинки оставались незамкнутыми, они были выводами батареи.

В 1800 г. Вольта построил вольтов столб, составленный из серебряных и медных кружков с применением картона, пропитанного раствором щелочи – гидроксида калия. Варьируя металлы, Вольта составил ряд их активности, получив известный сегодня всем ряд напряжений.

Работы Вольты получили широкий резонанс во многих лабораториях мира. Многие последователи Вольты стремились построить самую мощную в мире гальваническую батарею. Так, Энтони Карлейль изготовил вольтов столб из семнадцати последовательно соединенных цинковых кружков и монет в полкроны (в те времена их чеканили из серебра высокой пробы). Гэмфри Дэви соорудил свою батарею из 1000 элементов, построенных из медных и цинковых пластин и водного раствора аммиака. Еще более грандиозную электрохимическую систему построил русский физик, профессор Петербургской медико-хирургической академии Василий Владимирович Петров в 1802 г. "Столб Петрова" содержал 4200 медных и цинковых пластин, между которыми были проложены картонные кружки, пропитанные раствором хлорида аммония. Принципиальное конструктивное отличие "столба Петрова" от своего прообраза заключалось в горизонтальном расположении компонентов, помещенных в узкие деревянные ящички, составляющие трехметровые ряды, соединенные последовательно медными скобами. Обслуживание такой батареи было весьма трудоемким: приходилось вручную чистить быстро окисляющиеся пластины металлов, при этом один работник успевал отчистить за 1 ч около 40 пластин.

Однако чемпионом по числу гальванических элементов, объединенных в одну батарею, стал, по-видимому, англичанин Дж. Зингер, собравший батарею из 20 000 серебряно-цинковых пар. Правда большое внутреннее сопротивление такого электрохимического монстра существенно ограничило возможности его применения в качестве источника электрического тока.

Итак, базовой основой любого химического источника тока является окислительно-восстановительная реакция. Среди огромного количества химических реакций этого класса отбирают реакции, протекающие самопроизвольно и достаточно энергично при обычных условиях, не сопровождающиеся побочными процессами, не вызывающие образования токсичных продуктов.

В процессе окислительно-восстановительных реакций происходит направленное перемещение электронов: от восстановителя к окислителю. Поэтому возможность использования подобных систем в качестве источника электрической энергии довольно очевидна. Для того чтобы окислительно-восстановительная реакция могла работать в качестве источника постоянного тока, необ-

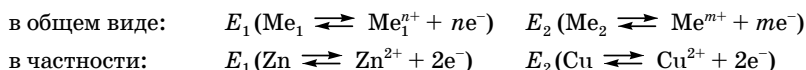
ходимо пространственно разделить процессы окисления и восстановления. Если окисление происходит на одном электроде (*аноде*), а восстановление – на другом (*катоде*), то переход электронов от восстановителя к окислителю осуществляется по внешней цепи. Энергия химической реакции превращается в работу, которую может совершить протекающий ток.

Гальванический элемент состоит из двух электродов, электролиты которых сообщаются. Чтобы собрать гальванический элемент, достаточно иметь в своем распоряжении металлы (в виде пластин, стержней и т. п.) и электролиты. В качестве электролитов можно использовать растворы или расплавы солей, кислот или щелочей. Неплохой гальванический элемент получается из лимона или достаточно кислого (для большей электропроводности) яблока.

В качестве лабораторной модели химического источника тока может служить следующая система. Для изготовления ионно-металлических электродов необходимо налить в два стаканчика растворы электролитов, предположим, в один – раствор сульфата цинка, а в другой – раствор сульфата меди, и поместить в первый цинковую, а во второй – медную пластины. Если затем соединить пластины проводником (можно через гальванометр), а растворы – так называемым электролитическим ключом или солевым мостиком (дважды согнутой под углом  $90^\circ$  стеклянной трубкой, заполненной насыщенным раствором электролита  $\text{NaCl}$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), то можно зафиксировать в системе электрический ток – стрелка гальванометра отклонится.

Рассмотренная система является моделью гальванического элемента Даниэля – Якоби. Он был изобретен одновременно в Англии Джоном Даниэлем и в России Борисом Семеновичем Якоби и состоит из цинковой и медной пластин, погруженных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно (рис. 10.1). Для разделения растворов электролитов в таком элементе используют пористые перегородки либо соединяют изолированные растворы электролитическим ключом.

Пока внешняя цепь гальванического элемента разомкнута, процессы на его электродах равновесны, и им отвечают равновесные скачки потенциала:



Если же металлические пластины соединить проводником, электроны будут передвигаться по нему от электрода с **меньшим** (более отрицательным) потенциалом к электроду с **большим** (более положительным) потенциалом, т. е. в направлении их выравнивания.



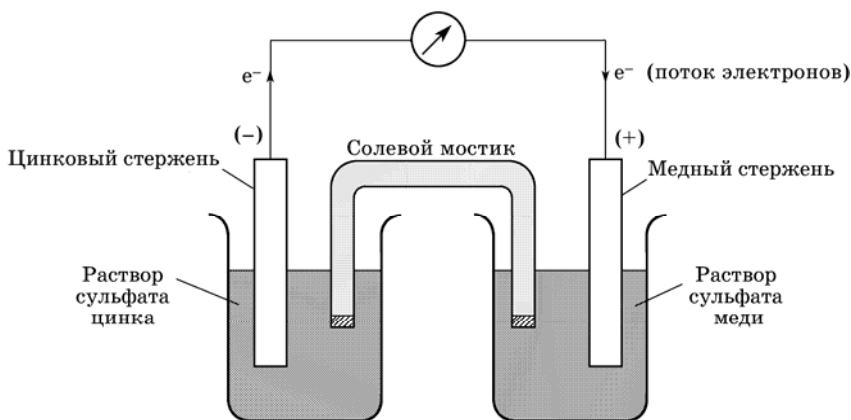
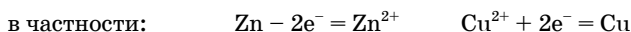
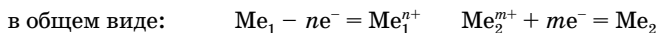


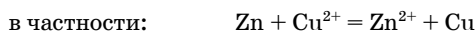
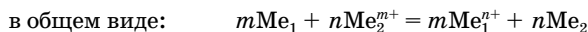
Рис. 10.1. Гальванический элемент Даниэля–Якоби

Равновесия в обеих системах тотчас нарушатся. При  $E_1 < E_2$  уход электронов с первого электрода вызовет смещение равновесия вправо, а появление их избыточного числа на втором электроде – смещение равновесия влево. На первом электроде пойдет процесс окисления (**анодный процесс**), на втором – восстановления (**катодный процесс**):

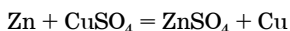


Электрод, на котором идет окисление, называется **анодом**; электрод, на котором идет восстановление, называется **катодом**.

Объединив уравнения электродных процессов, получим суммарное уравнение реакции

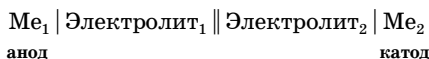


Последнее уравнение можно достроить до молекулярной формы с помощью сульфат-анионов:



Под **электрохимической схемой** гальванического элемента имеют в виду символическую запись, в которой зашифрована информация о данной системе: анод, катод, состав электролитов.

Схему гальванического элемента, состоящего из двух ионно-металлических электродов, записывают так:



В схеме "|" обозначает границу между металлом и электролитом, а "||" – электролитический контакт. В схеме гальванического элемента *слева* записывают анод, *справа* – катод.

Для гальванического элемента Даниэля – Якоби электрохимическая схема имеет вид:



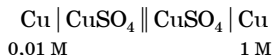
Важной характеристикой гальванического элемента является его **электродвижущая сила – ЭДС**, под которой понимают напряжение, соответствующее бесконечно малому току во внешней цепи. Ее рассчитывают, вычитая потенциал анода из потенциала катода:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

При стандартных значениях концентраций электролитов (1 моль/л) ЭДС равна разности стандартных электродных потенциалов  $E^\circ$ . При прочих концентрациях необходимо предварительно вычислить потенциалы электродов по приведенной выше формуле Нернста:

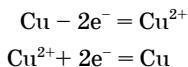
$$\text{ЭДС} = \left( E_{\text{Me}_K^{m+} / \text{Me}^0}^\circ + \frac{0,059}{m} \lg [\text{Me}_K^{m+}] \right) - \left( E_{\text{Me}_A^{n+} / \text{Me}^0}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}_A^{n+}] \right)$$

Из этого уравнения становится понятным, что необходимую для создания химического источника тока разность потенциалов можно получить не только за счет разных металлов, обеспечивая тем самым различия в величинах  $E^\circ$ . Можно использовать один и тот же металл, но варьировать концентрации электролита. Если взять металлические пластины одного и того же металла (например, медные) и поместить их в растворы электролита разной концентрации (например, 1 М и 0,01 М растворы сульфата меди), соединенные электролитическим ключом, то возникает так называемый **концентрационный гальванический элемент**:



в котором анодом является металл в менее концентрированном растворе, а катодом – металл в растворе большей концентрации электролита. Последнее объясняется тем, что рассмотренное выше равновесие смещается при повышении концентрации электролита справа налево, что приводит к уменьшению величины потенциала. Поэтому электрод с меньшей концентрацией электролита является анодом, а электрод с большей концентрацией электролита – катодом.

Электронные уравнения анодного и катодного процессов в этом случае имеют вид:



Электродвижущая сила концентрационных гальванических элементов существенно меньше, чем для традиционных систем. Для ее расчета удобно вывести такую расчетную формулу (учтите равенство  $E_{\text{Me}_K^{n+}/\text{Me}^0}^\circ = E_{\text{Me}_A^{n+}/\text{Me}^0}^\circ$ ):

$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= \left( E_{\text{Me}_K^{n+}/\text{Me}^0}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}_K^{n+}] \right) - \left( E_{\text{Me}_A^{n+}/\text{Me}^0}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}_A^{n+}] \right) = \\ &= E_{\text{Me}_K^{n+}/\text{Me}^0}^\circ - E_{\text{Me}_A^{n+}/\text{Me}^0}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}_K^{n+}] - \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}_A^{n+}] = \\ &= \frac{0,059}{n} (\lg [\text{Me}_K^{n+}] - \lg [\text{Me}_A^{n+}]) = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Me}_K^{n+}]}{[\text{Me}_A^{n+}]} \end{aligned}$$

#### 10.4. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

*Элемент Лекланше* – марганцево-цинковый – был изобретен Георгом Лекланше в 1865 г. Относится к "сухим" элементам: электролитами систем такого типа являются твердые или пастообразные компоненты. Анодом в элементе Лекланше служит цинковая оболочка его корпуса, катодом – графитовый стержень, окруженный слоем оксида марганца(IV), в качестве электролита используется паста из хлорида цинка, хлорида аммония и воды (рис. 10.2). Является самым распространенным типом гальванических элементов. На производство химических источников тока

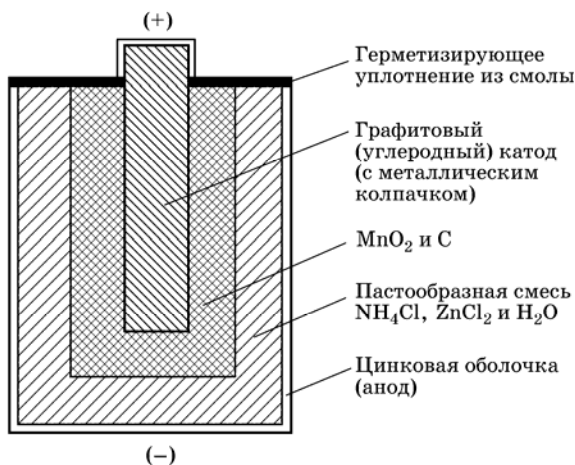


Рис. 10.2. "Сухой" гальванический элемент

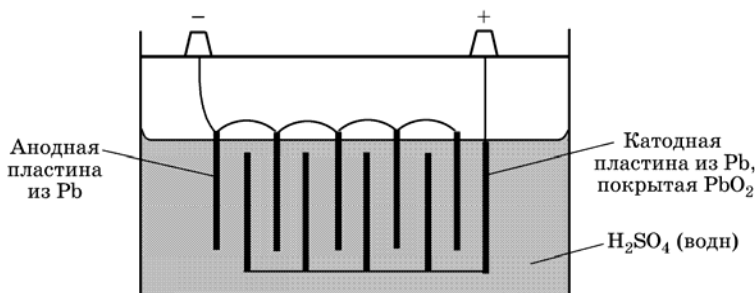
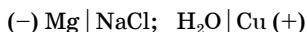


Рис. 10.3. Свинцовый аккумулятор

этого типа человечество тратит 12 % добываемого цинка. В настоящее время состав катодов широко варьируется. Напряжение сухих элементов: в пределах 1,25–1,50 В.

Ежегодно в мире производится более миллиарда элементов "пуговичного" типа, применяемых в калькуляторах, часах, видеокамерах и т. д. Такие элементы основаны на электрохимических системах оксид серебра – цинк или оксид магния – цинк. Более перспективны литиевые батарейки, напряжение таких элементов достигает 3 В, а емкость – до 0,6 Вт · ч/см<sup>3</sup> – в 5 раз выше, чем у элемента Лекланше. Другое их преимущество – длительный срок службы. Так, электрокардиостимулятор на литий-иодной батарейке служит не менее десяти лет.

**Резервный элемент** характеризуется электрохимической схемой:

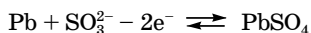


При заполнении водой электролит растворяется и элемент приводится в рабочее состояние. Применяется для питания аварийной сигнализации в системах спасания на воде, в спасательных жилетах моряков.

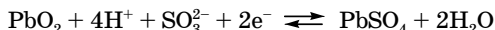
Более половины (около 63 %) всего получаемого в мире свинца тратится на производство свинцовых аккумуляторов, которые используются на автомобильном транспорте с 1915 г. **Свинцовый аккумулятор** (рис. 10.3) состоит из решетчатых свинцовых пластин и электролита (разбавленная серная кислота). Катодные пластины покрыты оксидом свинца(IV), анодные – губчатым свинцом. Катодные пластины чередуются с анодными. Использование решетчатых пластин обеспечивает большие площади поверхности.

Электродные процессы описываются следующими уравнениями:

анодный процесс:

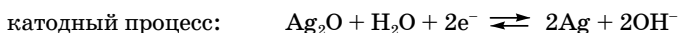
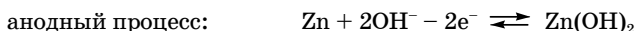


катодный процесс:



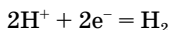
Каждый аккумулятор дает напряжение около 2 В. Автомобильная батарея обычно состоит из шести таких аккумуляторов, соединенных последовательно и дающих напряжение около 12 В. В полностью заряженной батарее относительная плотность раствора серной кислоты составляет приблизительно 1,275. В процессе разрядки на электродах образуется труднорастворимый сульфат свинца, что снижает концентрацию серной кислоты, а следовательно, и ее плотность. Поэтому относительную плотность раствора серной кислоты в свинцовом аккумуляторе используют как фактор оценки степени разрядки аккумулятора. При его зарядке эта величина восстанавливает свое исходное значение.

Свинцовый аккумулятор – крупногабаритная система. Вместе с тем требования к миниатюризации подчас являются одними из основных, например при использовании аккумулятора в гоночном автомобиле или космической технике. Примером решения подобной проблемы может служить *щелочной аккумулятор*, например серебряно-цинковый, который на 70 % легче своего свинцового собрата:



Электролитом является щелочь (40 % -й раствор КОН) и, как видно из приведенных уравнений, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в процессе его работы не изменяется. Щелочной аккумулятор можно хранить в заряженном состоянии, не опасаясь его разрушения. Напряжение серебряно-цинкового аккумулятора составляет 1,59 В.

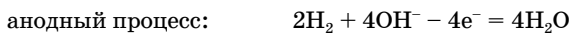
Применение кислотного электролита в электрохимических системах имеет существенный недостаток, особенно важный при эксплуатации аккумуляторных батарей в замкнутом пространстве, например на подводной лодке. Речь идет о процессе выделения газообразного водорода в результате побочной реакции:



Концентрация водорода в воздухе свыше 4 % (объемн.) недопустима, так как при этом образуется взрывоопасная смесь водорода с кислородом, воспламенение которой от любой случайной искры приводит к взрыву огромной разрушительной силы. Поэтому концентрация водорода в аккумуляторной яме подводной лодки не должна превышать 3 %, а в отсеках – 2,5 %. Для соблюдения этих требований постоянно контролируют содержание водорода в воздухе с помощью газоанализатора, проводят систематическое вентилирование в аккумуляторной яме, а также используют систему каталитического сжигания водорода (катализатором служит палладий).

Использование топлива для получения электрической энергии – не новость. Однако традиционный метод такого использования включает в себя первоначальное преобразование химической энергии в тепловую, потом в механическую (наибольшие потери энергии), и лишь затем – в электрическую. Провести такой переход напрямую, "без посредников", позволяют *топливные гальванические элементы*. Элементы этого класса отличаются от всех рассмотренных ранее систем непрерывным возмещением расходуемых реагентов и непрерывным удалением образующихся продуктов.

Например, в простейшем топливном элементе газообразные водород и кислород пропускают через пористые угольные электроды в концентрированный раствор щелочи. Угольные электроды содержат платиновый катализатор. На электродах протекают реакции:



Таким образом, водородно-кислородный топливный элемент является не только источником электрической энергии, но и аппаратом для производства воды. Образующуюся воду удаляют из топливного элемента. После очистки ее можно использовать в качестве питьевой воды, как это и делается, например, в космических кораблях, где топливные элементы находят свое самое широкое применение.

Так, водородно-кислородный элемент служил в качестве главного источника электрической энергии на космических кораблях серии "Аполлон". Масса элемента, обеспечивавшего корабль этого типа энергией в течение одиннадцати суток полета, равнялась 250 кг. Если бы в этих целях использовался обычный электромеханический генератор, его масса составляла бы несколько тонн. Три водородно-кислородных элемента (средняя мощность каждого – около 7 кВт) составляли генератор, поставляющий электроэнергию космическому кораблю многократного использования "Шаттл".

С помощью топливных гальванических элементов предполагается решить одну из важнейших экологических проблем – проблему замены двигателя внутреннего сгорания на транспорте. "На совести" этого двигателя – более 35 % загрязнения атмосферы. За тысячу километров пробега двигатель внутреннего сгорания потребляет столько же кислорода, сколько человек за всю свою жизнь. Однако, несмотря на то, что первый электромобиль появился за четыре года до первой машины с двигателем внутреннего сгорания, проблема в настоящее время еще очень далека от разре-

нения. Пока электромобили выпускают массовым порядком лишь для коммунальных нужд с дальностью пробега менее 100 км, а штучные экземпляры служат украшением международных автомобильных салонов в качестве дорогих игрушек.

Работы по разработке новых эффективных электрохимических систем активно продолжаются.

## 10.5. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при пропускании постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита. При электролизе электрическая энергия преобразуется в химическую.

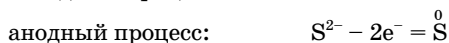
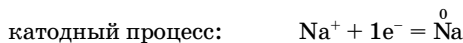
Ионные кристаллы относятся к диэлектрикам – электропроводностью они не обладают. Носители зарядов – ионы – занимают фиксированные положения в узлах кристаллической решетки и не имеют возможности перемещаться во внешнем электрическом поле. Расплавы и растворы электролитов характеризуются относительной свободой перемещения имеющихся в них ионов. И в том, и в другом случае кристаллическая решетка ионного кристалла разрушена: в первом случае тепловым ударом (температуры плавления неорганических соединений, как правило, превышают 1000 °С), во втором случае – атакой полярных молекул воды.

Если в такую систему поместить два электрода (чаще всего используют для этих целей графитовые или платиновые инертные электроды) и подать на них напряжение от источника постоянного тока, то ионы начнут перемещаться в направлении к электроду противоположной полярности: катионы – к катоду (отрицательно заряженному электроду), анионы – к аноду (положительно заряженному электроду). Далее на электродах происходит разрядка ионов – превращение их в нейтральные частицы: на аноде анионы теряют электроны, на катоде, напротив, их приобретают. Другими словами, на электродах происходят процессы:

АНОД – окисление

КАТОД – восстановление

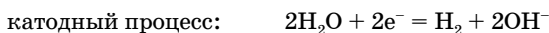
При *электролизе расплавов* участниками этих процессов при использовании инертных электродов являются только ионы электролита. Например, электролиз расплава сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  приводит к образованию металлического натрия на катоде и свободной серы на аноде:



Если электролизу подвергается смесь электролитов, то последовательность разрядки ионов определяется энергетическими критериями: в первую очередь происходят те процессы, которые требуют меньших затрат энергии. На языке электродных потенциалов это означает, что среди катионов в первую очередь восстанавливается тот, для которого величина электродного потенциала наибольшая (наименее отрицательная). Из нескольких возможных анодных процессов в первую очередь происходит процесс с наименьшим электродным потенциалом.

Например, из смеси катионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $E^\circ = -0,740 \text{ В}$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  ( $E^\circ = -0,250 \text{ В}$ ),  $\text{Sn}^{2+}$  ( $E^\circ = -0,136 \text{ В}$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E^\circ = +0,337 \text{ В}$ ) первоначально выделится медь, затем олово, далее никель и в заключение – хром.

В случае присутствия в системе различных ионов или молекул, способных к электрохимическому восстановлению или окислению, следует учитывать возможность протекания параллельных процессов. Так, при *электролизе водных растворов* электролитов восстанавливаться и окисляться могут молекулы воды:

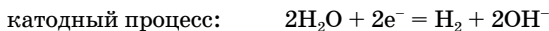


Возможность участия в электродных процессах молекул воды становится реальностью в тех случаях, когда электродные реакции с участием других частиц требуют более значительных затрат энергии. Опыт показывает, что к таковым относятся:

– катионы металлов, стоящих в таблице стандартных электродных потенциалов от Li до Al включительно (например,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ );

– фторид-анион  $\text{F}^-$  и анионы кислородсодержащих кислот (например,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

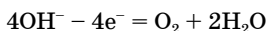
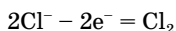
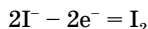
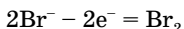
Если вернуться к рассмотренному выше примеру электролиза сульфида натрия и заменить его расплав на водный раствор, то электродные процессы изменятся следующим образом:



В этом случае выделения металлического натрия происходить не может, на катоде выделяется газообразный водород, а раствор вблизи катода подщелачивается, из него можно выделить гидроксид натрия. Анодный процесс изменений не претерпевает, так как разрядка сульфид-аниона энергетически предпочтительнее



окисления молекул воды. Аналогичным образом ведут себя галогенид- и гидроксид-анионы:



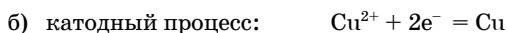
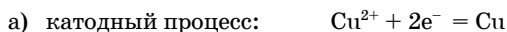
Указанные закономерности вносят существенные ограничения в возможности практического использования электролиза водных растворов. Такие металлы, как алюминий, щелочные и щелочноземельные металлы (величины стандартных электродных потенциалов  $\leq -1,6$  В) невозможно выделить электролизом водных растворов их соединений, их можно получить только электролизом расплавов.

Металлы с положительными значениями  $E^\circ$ , напротив, легко выделяются на катоде из водных растворов. Молекулы воды при этом участия в электродной реакции не принимают.

Наконец, металлы, характеризующиеся величинами стандартных электродных потенциалов в интервале  $-1,6 \text{ В} < E^\circ < -0,15 \text{ В}$ , получают на катоде параллельно образованию водорода в результате восстановления молекул воды. Оба процесса происходят, конкурируя друг с другом, однако преобладающим является выделение металла.

Характер анодных процессов при электролизе определяется и материалом анода. Платиновый или графитовый электроды являются *инертными анодами* и не подвергаются окислению. Если же анод изготовлен из металла, катионы которого находятся в растворе электролита, или из металла с меньшим значением электродного потенциала, как правило, происходит окисление материала анода. Такой электрод называют *активным анодом*.

Например, процессы электролиза водного раствора сульфата меди с угольным (а) и медным (б) анодами включают следующие электродные реакции:



Процесс электролиза может быть охарактеризован количественно с помощью *законов Фарадея*, определяющих соотношение между массой продукта, образующегося на электроде, и количеством электричества, прошедшем через электролит.

Масса  $m$  или объем  $V$  (для газов) веществ, образующихся на электродах, определяются следующим выражением:

$$m = \frac{MI\tau}{zF} \quad V = \frac{V_M I\tau}{zF}$$

где  $F$  – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – продолжительность электролиза, с;  $M$ ,  $V_M$  – молярные масса и объем, кг/моль и м<sup>3</sup>/моль соответственно;  $z$  – число электронов, участвующих в соответствующей электродной реакции.

## 10.6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

18 февраля 1833 г. Майкл Фарадей впервые, проведя электролиз расплава соли серебра, получил серебряный стержень. Этим опытом был открыт путь к развитию современной мощной индустрии электролизного производства.

Важнейшим применением электролиза является получение чистых веществ – металлов и неметаллов. Практически весь вырабатываемый в настоящее время алюминий, магний, щелочные металлы – продукты электролиза. Электролизом расплавов получают и многие другие металлы, например титан, вольфрам, цирконий, ванадий, ниобий, лантаноиды и актиноиды. Среди простых веществ неметаллов следует упомянуть хлор, фтор, водород, кислород.

Производство алюминия в настоящее время достигает огромных масштабов (более 15 млн. т в год). Этот металл не случайно называют "крылатым" – именно авиационная промышленность является той отраслью, которая потребляет его основную массу (алюминий в среднем вдвое легче стали). Алюминий – самый распространенный металл в природе (8,1 % от массы земной коры – больше, чем железа). По содержанию в земной коре алюминий уступает лишь кислороду и кремнию. Долгое время считалось, что алюминий можно встретить в природе исключительно в виде его химических соединений – активность этого металла высока. Однако в 1978 г. в Сибири был обнаружен самородный алюминий в виде нитевидных кристаллов длиной около 0,5 мм. Подобные кристаллы найдены и в образцах лунного грунта. Основным источником алюминия – бокситовая руда, из которой сначала получают оксид алюминия. Температура плавления оксида алюминия достаточно высока – около 2044 °С, и извлечение свободного металла сопряжено с очень большими затратами энергии. По этим причинам алюминий был очень дорогим металлом, и лишь к концу XIX в. цена на него существенно упала.

Если железо добывалось из руд еще в доисторические времена, то первый, не вполне чистый образец алюминия был впервые выделен Велером в 1827 г. Вплоть до конца XIX в. алюминий считался одним из наиболее редких металлов, и стоимость его в десять раз превышала стоимость золота. В 1825 г. стоимость алюминия превышала стоимость железа в 1500 раз (в настоящее время в 3 раза). В 1852 г. алюминий стоил дороже золота (1200 долл за 1 кг).

На Парижской выставке 1855 г. алюминий демонстрировался как самый редкий и дорогой металл. В те времена алюминий считался драгоценным металлом и применялся для изготовления ювелирных изделий. Только очень состоятельный человек мог себе позволить пользоваться алюминиевой посудой, составляющей тогда элемент роскоши. В знак особого почтения сыну Наполеона III была торжественно преподнесена алюминиевая погремушка. В 1889 г. во время пребывания в Лондоне великого русского химика Д. И. Менделеева ему, в знак признания заслуг в развитии химии, были преподнесены, в качестве особо ценного подарка весы, сделанные из золота и алюминия. Из алюминия был изготовлен головной убор статуи Вашингтона.

Коренному изменению в этой ситуации человечество обязано двум молодым людям: американскому студенту Чарльзу Мартину Холлу и французскому металлургу Полю Луи Туссену Эру. И тому, и другому было в то время по 22 года. На одной из лекций по химии в своем университете Холл услышал о том, что открытие дешевого способа получения алюминия сулит изобретателю большие деньги, почет и славу. Он тут же оборудовал в деревянном сарае самодельную лабораторию и занялся исследованиями. В результате им было установлено, что боксит можно растворить в расплавленном минерале криолите ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), а из него с помощью электролиза выделить и сам металл. Поскольку смесь криолита и оксида алюминия плавится при  $947^\circ\text{C}$  (температура плавления снижается на  $1097^\circ\text{C}$  по сравнению с оксидом алюминия), выигрыш очевиден. Если в 1852 г. стоимость алюминия в США составляла 545 долл за фунт, то после открытия Холла цена упала до 15 центов за фунт. Совершенно независимым образом к тому же выводу пришел и Эру.

Современное алюминиевое производство остается достаточно энергоемким. В наши дни электролиз на алюминиевых заводах проводят при температуре  $950^\circ\text{C}$ . Аппарат для электролиза представляет собой железную ванну, футерованную огнеупорным кирпичом с угольными блоками, которые выполняют роль катодов. На них выделяется расплавленный алюминий, а на анодах – кислород, реагирующий с материалом анодов (обычно – углем). Ванны работают под невысоким напряжением – 4,0–4,5 В, но при большой силе тока – до 150 000 А.

Сырье для электролизного производства часто доступно и относительно дешево. Так, такие ценные металлы, как магний и кальций, получают из соответствующих хлоридов. Первый из них выделяют из морской воды, второй является отходом производства соды. Сырьем для получения натрия является минерал каменная соль ( $\text{NaCl}$ ).

Электролиз позволяет максимально полно перерабатывать полиметаллические руды (в том числе и с низким содержанием металлов). Например, цинковый завод выпускает наряду с основным продуктом – цинком, еще и кадмий, свинец и соли меди.

Электролиз позволяет не только получать металлы, но и производить их очистку, называемую *рафинированием*. Именно так очищают, например, цинк, медь, серебро, золото, свинец. Здесь применяют электролиз с активным анодом. В процессе рафинирования неочищенный металл выполняет функцию анода, а чистый металл – роль катода. В качестве электролита используют раствор соли того же металла. При пропускании тока анод начинает растворяться, высвобождающиеся примеси опускаются на дно электролизера. Переходящие в раствор катионы металла разряжаются, металл осаждается на катоде.

*Гальванотехника* – еще одна область прикладной электрохимии, включающая гальванопластику (способ снятия точных металлических копий с предметов) и гальваностегию (способ нанесения металлических покрытий).

Основоположителем *гальванопластики* является Борис Семенович Якоби. Проводя электролиз солей меди, он пришел к мысли о возможности изготовления медных копий с любых рельефных предметов (монет, медалей, скульптур и пр.). Он же впервые в мире изготовил клише для печатания бумажных денежных знаков путем электролитического осаждения меди. Якоби организовал гальваническое производство в Петербурге, где изготавливались декоративные скульптуры и барельефы для архитектурных ансамблей Зимнего дворца, Главного штаба, Исаакиевского собора и других зданий. Четверка бронзовых коней на фронтоне Большого театра в Москве также изготовлена методом гальванопластики.

Гальванопластическая технология предусматривает следующие процедуры. Первоначально на предмет наносят слой гипса или воска и изготавливают так называемую "негативную" копию. Ее поверхность с внутренней стороны покрывают слоем графита для обеспечения электропроводности. "Негатив" помещают в насыщенный раствор соли (например, медного купороса) и соединяют его с отрицательным полюсом источника постоянного тока. Второй полюс подсоединяют к металлической пластинке, помещенной в тот же раствор. В результате проведения электролиза с активным анодом на поверхности копии осаждается металл.

*Гальваностегия* – это нанесение металлических покрытий с помощью электролиза (электроосаждение). Такие покрытия имеют защитные функции, предохраняя металлические изделия от коррозии, или служат в декоративных целях (например, изделия

из металлизированной пластмассы). В ряде случаев нанесение металлического покрытия вызвано необходимостью создания поверхности с заданными свойствами: токопроводящими, скользящими, светоотражающими и т. п. Цинкование, лужение, никелирование, хромирование – обязательные элементы многих технологических процессов. Никелевые покрытия, пожалуй, наиболее распространены: ежегодно во всех странах мира никелируют миллионы квадратных метров поверхности самых разнообразных изделий – от дверных ручек до бамперов автомобилей. Хромирование используют, например, для защиты цилиндров двигателей и лопаток паровых турбин от действия агрессивных сред при высоких температурах. Широкое распространение в автомобилестроении имеют многослойные покрытия, например Cu–Ni–Cr.

Одним из главных показателей качества металлических покрытий является прочность сцепления основного металла и металла-покрытия. Получить качественное металлическое покрытие с плотно прилегающим слоем не так просто. Для этого необходимо добиться прежде всего равномерности осаждения металла, что возможно лишь при низких концентрациях катионов металла в растворе и при малых скоростях самого процесса. Например, трудно получить хорошие результаты в процессах серебрения или золочения при работе с солями серебра или золота, гораздо лучший эффект дает использование комплексных соединений этих металлов, в частности цианидных комплексов типа  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  или  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ , позволяющих поддерживать очень низкую постоянную концентрацию катионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Au}^{3+}$  в растворе.

Среди металлов наилучшими показателями по прочности сцепления обладает медь, поэтому меднение наиболее часто используют, причем не только как самостоятельный процесс, но и как предварительную стадию при изготовлении других покрытий, в том числе сложных многослойных покрытий, например, в автомобилестроении.

В наиболее простом варианте нанесение металлических покрытий проводят, опустив сам предмет, поверхности которого предстоит обработать, в гальваническую ванну, заполненную раствором электролита. Следует отметить, что перед нанесением покрытия поверхность металла должна быть очищена и обезжирена самым тщательным образом.

Хотите поэкспериментировать? Предположим, Вы решили изготовить никелевое покрытие на стальном изделии. Прежде всего, необходимо провести процесс меднения. Для этого необходимо взять емкость (банку или стакан) и налить в нее раствор медного купороса с небольшим количеством серной кислоты (например, 20 г медного купороса, 2 мл серной кислоты, 100 мл воды). Затем

в эту емкость следует опустить подвешенные на медных проволочках две медные пластины, а между ними – само изделие (удобнее всего использовать карандаш или деревянную палочку с проделанными в них бороздками для закрепления проволоки, которые можно просто положить на края банки или стакана). Далее проволочки, идущие от медных пластин, соединяются вместе и подключаются к аноду (+), а проволочка, ведущая к изделию, – к катоду (–) (лучше всего использовать аккумулятор с напряжением не более 6 В). Следует установить силу тока от 10 до 15 мА на квадратный сантиметр поверхности изделия. В процессе электролиза с активным анодом поверхность изделия постепенно покрывается тонким слоем меди. Чтобы теперь нанести на медную поверхность слой никеля, необходимо повторить эксперимент, заменив медные пластины на никелевые, а электролит на раствор, приготовленный из сульфата никеля (30 г), хлорида никеля (3,5 г), борной кислоты (3 г) и воды (100 мл). Никель осаждается на поверхности изделия сероватым матовым слоем, поэтому для придания изделию характерного блеска, его нужно отполировать.

Если объект, подлежащий обработке, настолько велик, что для него невозможно подобрать гальваническую ванну соответствующих размеров (например, покрытие на обшивке океанского лайнера), то технология несколько меняется. В этом случае изделие обрабатывается не все сразу, а небольшими участками и с постоянным добавлением электролита.

Электрохимическая обработка металлов – еще одна область применения электрохимии, позволяющая заменить традиционные способы обработки металлов – резание, сверление, шлифование и т. д. – электрохимическими процессами. Подобные технологии отличаются высокой эффективностью: при их осуществлении нет необходимости в использовании высоких давлений и температур, особопрочных материалов, дорогих шлифующих средств (например, таких, как алмаз). Электрохимическими методами можно обрабатывать и сверхтвердые металлы и сплавы, например вольфрам или хромоникелевые легированные стали. Немаловажным обстоятельством является и полное отсутствие шума и грохота, отличающих любой цех по механической обработке металлов.

Проверим действенность электрохимических методов обработки металлов на лабораторной модели. Обратимся вновь к эксперименту. Попробуем, используя электролиз с растворимым анодом, просверлить металл обычным карандашом. Пластина металла (можно взять, например, лезвие бритвы или кусочек алюминиевой фольги) будет служить анодом, ее необходимо подсоединить к положительному полюсу батарейки. Роль катода возьмет на себя грифель карандаша, который соединяется с отрицательным по-

люсом батарейки. На заточенном конце карандаша следует обломать грифель на глубину 0,5 мм (грифель не должен касаться металла в процессе проведения опыта!), а на самом карандаше сделать зарубку в 2–3 см от его конца, оголив грифель, чтобы подсоединить к нему провод, ведущий к батарейке. В качестве электролита можно использовать насыщенный раствор поваренной соли (хлорида натрия). Если теперь положить пластину металла в раствор соли и прикоснуться к ней карандашом-катодом, то вскоре станет заметным выделение газообразного водорода около катода, а металл-анод начнет постепенно растворяться, и через некоторое время (для лезвия бритвы требуется около 10–15 мин, а в тонкой алюминиевой фольге отверстие "просверливается" за несколько секунд) в пластине образуется сквозное отверстие.

## 10.7. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия (от латинского "corrodere" – разъедать, разрушать) – это процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов при их взаимодействии с окружающей средой. Ежегодные потери металлов в результате коррозионных разрушений составляют около одной трети от объема их производства. Примерно каждая шестая домна на Земле работает "на ветер" – на покрытие коррозионных потерь. Прямые потери массы металла подчас не идут ни в какое сравнение с косвенными последствиями: в результате коррозии выходят из строя приборы, агрегаты, конструкции, дорогостоящая техника. Любая отрасль хозяйства, использующая металлы, терпит убытки вследствие разрушения металлов. Корабли, самолеты, автомобили, ракеты, космические аппараты – все это требует серьезной антикоррозионной защиты.

Естественное состояние металла в природе – это его окисленное состояние. Металлы входят в состав минералов самого разнообразного состава. Круг металлов, которые можно встретить в природе в свободном состоянии, весьма ограничен (примером могут служить золотые самородки). Человечество тратит огромное количество энергии на выделение металлов из их соединений, коррозия возвращает их обратно.

Однозначной связи между химической активностью металла и его коррозионной стойкостью нет. Одним из важнейших показателей этой стойкости является состояние оксидной пленки на поверхности металла. Такая пленка образуется в результате естественной реакции металла с кислородом воздуха.

Алюминий – металл IIIA подгруппы, характеризуется высокой восстановительной активностью. Однако его устойчивость по отношению к процессам коррозии позволяет использовать его да-

же для производства кухонной утвари и столовой посуды. Реакционная способность алюминия спрятана под его оксидной пленкой. Если снять с поверхности алюминия оксидную пленку (это можно сделать, например, опустив его на несколько секунд в концентрированный раствор щелочи), то он начинает демонстрировать высокую реакционную способность, вступая, в частности, в реакцию с водой, сопровождаемую бурным выделением газообразного водорода. Оксидная пленка, закрывающая поверхность алюминия от контакта с окружающей средой, прочная, компактная, плотно прилегающая к поверхности, хорошо защищает этот металл от коррозии. Правда, если образование оксидной пленки происходит в присутствии хлорид-ионов, она становится неоднородной и гораздо менее прочной. Этим, в частности, объясняется снижение коррозионной стойкости алюминия в морской воде.

Оксидная пленка, возникающая на поверхности железа, — аморфная, рыхлая, под нее легко проникают вода и кислород. Такая пленка не только не предохраняет железо от коррозионного разрушения ("ржавления"), но и, напротив, ему благоприятствует.

Коррозию металлов можно классифицировать по характеру ее проявления на:

- равномерную,
- неравномерную,
- межкристаллитную,
- нитевидную.

Первый тип коррозии подразумевает равномерное выделение коррозионных продуктов на поверхности металла. При неравномерной коррозии поверхность металла покрывается отдельными пятнами или язвами. К этому же типу коррозии относится точечная коррозия, которой наиболее подвержено кровельное железо в условиях загрязнения атмосферы частицами сажи. Межкристаллитная коррозия затрагивает внутреннюю структуру металла, поражая межкристаллитные пространства в его кристаллической решетке. Нитевидная коррозия характерна для условий повышенной влажности (в условиях тропического климата или в помещениях с кондиционированным воздухом). Такой тип коррозии поражает металлы под любым антикоррозионным покрытием, причем оксидные нити растут с большой скоростью (иногда до сантиметра в месяц), в буквальном смысле отрывая покрытие от поверхности металла.

Классификация коррозионных процессов по механизму их протекания подразделяет коррозию на химическую, электрохимическую и электрокоррозию.



**Химическая коррозия** происходит как следствие обычной гетерогенной окислительно-восстановительной реакции, происходящей в отсутствие электролитов. Чаще всего это газовая коррозия, т. е. взаимодействие металлов с газами при высокой температуре. Примером может служить образование окалина при ковке и отливке металлов.

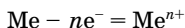
В ряде случаев химическая модификация металла происходит вследствие изменений его кристаллической структуры, вызываемых влиянием внешней среды. Например, переход из одной аллотропной модификации олова в другую (из белого олова в серое) сопровождается резкой потерей механической прочности за счет снижения плотности металла. В XIX в. олово использовали для изготовления пуговиц на мундирах солдат. Во время особенно холодных зим пуговицы начинали активно осыпаться с мундиров. По тем же причинам превращались в порошок оловянные трубы органов в католических соборах.

**Электрокоррозии** подвержены металлы, находящиеся под действием блуждающих токов (например, вблизи линий электропередач, трамвайных и троллейбусных линий в городах).

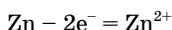
**Электрохимическая коррозия** металлов происходит в токопроводящих средах, содержащих электролиты. Если учесть, что влажный воздух, природная вода (морская, речная, почвенная и т. п.) относятся именно к этой категории сред, то становится очевидным, что электрохимическая коррозия – это самый распространенный вид коррозии металлов.

Электрохимическую коррозию металлов можно представить как совокупность пространственно разделенных процессов окисления (анодный процесс) и восстановления (катодный процесс). Иными словами для описания коррозионных процессов можно использовать теорию гальванических элементов.

В *анодном процессе* участвует металл с более отрицательной величиной электродного потенциала. При этом происходит процесс окисления, который можно отобразить электронным уравнением:



Например, при контакте двух металлов – цинка ( $E^\circ = -0,76 \text{ В}$ ) и железа ( $E^\circ = -0,44 \text{ В}$ ) коррозии подвергается цинк:

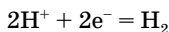


Итак, среди нескольких металлов, находящихся в контакте, в первую очередь будет окисляться (а следовательно, разрушаться, т. е. корродировать) металл с наименьшей величиной электродного потенциала. Это обстоятельство можно взять за принципиальную основу защиты металлов от коррозии (анодные покрытия,

протекторная защита). В этом случае на роль анода намеренно выбирают более активные металлы, коррозия которых предотвращает разрушение основного металла.

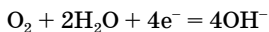
**Катодный процесс** происходит на участках поверхности с большими (менее отрицательными) значениями электродных потенциалов. Роль катодных участков играют металлы с большими электродными потенциалами или неметаллические компоненты. Например, в углеродистых сталях катодными участками являются включения карбида железа – цементита. При контактной коррозии металлов катодом является металл с большим (менее отрицательным) значением электродного потенциала. Катодный процесс представляет собой восстановление окислителей, присутствующих в растворе электролита.

Наиболее распространенные в природе окислители – растворенный кислород и ионы водорода. В кислых средах окислителем являются ионы водорода. На катодном участке эти ионы восстанавливаются и выделяется водород:



Таким образом, **продуктами коррозии** в кислых средах являются соли металлов и газообразный водород.

В нейтральных и щелочных средах (влажный воздух, морская вода, почвенные воды нейтрального характера и т. п.) в качестве продуктов коррозионных процессов преобладают гидроксиды металлов, так как окислителем чаще всего является кислород, а его восстановление в присутствии воды приводит к образованию гидроксид-ионов:

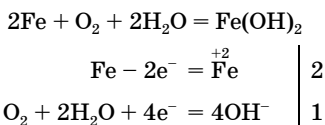


Это электронное уравнение говорит о том, что коррозия в нейтральных средах (в том числе во влажном воздухе) сопровождается потреблением кислорода, а следовательно, понижением его концентрации в воздухе.

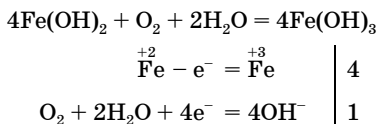
Присутствие в природных водах различных примесей, в первую очередь солей (особенно хлоридов), в значительной степени ускоряет коррозионный процесс. Опытным путем установлено, что хлорид натрия, традиционно используемый на дорогах и тротуарах городов в зимнее время в целях очистки их поверхности ото льда, ускоряет коррозию несущих конструкций автомобиля более чем в 20 раз. По этим же причинам коррозия в морской воде происходит значительно интенсивнее, чем в пресной.

Коррозия железа и в тех, и в других средах происходит достаточно активно. Образование сложной смеси его соединений, называемой "ржавчиной", включает следующие процессы:

1. Образование гидроксида железа(II):



2. Последующее окисление до гидроксида железа(III):



3. Частичная дегидратация гидроксидов с образованием сложной смеси гидратированных и дегидратированных форм (например,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ), в упрощенном виде характеризуемой общей формулой:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

## 10.8. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Проблема защиты металлов от коррозии почти также стара, как и проблема их извлечения из руд. Предположение о том, что металлы можно полностью заменить на высокопрочные полимерные материалы и тем самым просто ликвидировать необходимость антикоррозионной защиты, пока весьма далеко от реальности. Такие материалы имеют в настоящее время чересчур высокую стоимость или не удовлетворяют необходимым требованиям по своим механическим или технологическим показателям.

Очевидно, принципиальные методы защиты металлов от коррозии должны быть направлены в первую очередь на избежание или ликвидацию тех условий, которые вызывают или ускоряют коррозионный процесс. К *факторам коррозионного риска* относят, в частности:

- контакт металлов разной электрохимической активности;
- эксплуатацию металлов в средах с повышенной агрессивностью (повышенные температура и влажность, присутствие веществ, ускоряющих коррозию, – активаторов коррозии или электролитов кислотного характера);
- химические или механические неоднородности поверхности (например, сварные швы, механические деформации вследствие прессования, изгиба, сверления, резания и т. п.);
- различия в концентрациях электролита, контактирующего с металлом (возможность возникновения аналогов концентрационных гальванических элементов, например, при

почвенной коррозии с неравномерным доступом кислорода или при коррозии обшивки корпуса корабля в морской воде, в которой концентрация кислорода уменьшается с глубиной).

Итак, наиболее распространенный вид коррозии – электрохимическая коррозия – возникает в среде электролитов при контакте металлов с разными значениями электродных потенциалов (очевидно, чем больше разность электродных потенциалов, тем интенсивнее идет коррозионное разрушение металла-анода). Последнее условие может реализоваться как на микро-, так и на макроуровне. В первом случае речь идет о наличии примесей в структуре металла, во втором – о контактной коррозии.

Коррозия химически чистых металлов, как правило, происходит существенно медленнее, чем коррозия технически чистых металлов, содержащих множество примесей, в том числе и металлических. Однако стойкость сверхчистых металлов крайне высока, поэтому целесообразность их применения должна быть оправдана особыми целями. Более реальный путь – введение в структуру металла легирующих присадок.

Легированные стали вошли в практику в 1882 г., когда английский металлург Роберт Эббот Хэдфилд запатентовал марганцевую сталь, содержащую 12 % Mn. Именно при таком содержании марганца сталь перестает быть хрупкой и после нагревания до 1000 °С и последующего охлаждения в воде приобретает существенно более высокую твердость, чем исходный металл.

Затем в качестве добавок начали использовать такие металлы, как Cr, Ni, Mo, V, Ti, Zr, Nb, получая легированные стали с широким диапазоном свойств. Патент на так называемую нержавеющую сталь был получен американским изобретателем Элвудом Хэйнесом в 1919 г. Хэйнес использовал в качестве легирующих добавок хром и никель. В настоящее время созданы десятки видов легированных сталей, обладающих высокой устойчивостью к коррозии.

Примером системы, в которой происходит **контактная коррозия**, может служить любая металлическая конструкция, в которой вынуждены контактировать металлы с разными значениями электродных потенциалов. Очевидно, проектировщикам и создателям подобных конструкций необходимо прогнозировать последствия коррозионных процессов.

Так, известен пример, относящийся скорее к разряду казусов и нелепиц, когда была построена яхта, днище которой для усиления прочности было укреплено стальными листами, а надводная часть украшена медными и бронзовыми листами в декоративных целях. Тем самым был построен грандиозный гальванический

элемент, анодом в котором являлась сталь (железо имеет электродный потенциал  $E^\circ = -0,440$  В, а медь  $E^\circ = +0,337$  В), а электролитом – морская вода. Надо ли говорить о том, что коррозия привела к достаточно быстрому разрушению днища, и яхта затонула?

Если выполнение требований к чистоте металлов или к отсутствию контакта с другими металлами невыполнимы по объективным причинам, приходится прибегать к иным принципам защиты металлов от коррозии, например к изоляции металла от окружающей среды. С этой целью используют *изолирующие покрытия*.

Для нанесения на поверхность металла изолирующих покрытий используют самые разнообразные материалы, лаки, краски, эмали, битум, резину, синтетические смолы, полимерные материалы и т. п. Необходимым условием эффективности этого метода является чистота поверхности металла и отсутствие на ней влаги перед обработкой. Поэтому красить металлическую крышу рекомендуется в сухую погоду и днем (рано утром и поздно вечером обильное выделение росы существенно снизит результативность антикоррозионной защиты). Наиболее распространенный материал для изготовления защитных покрытий – лакокрасочные материалы. Красят все – от водопроводных труб до монументальных металлических сооружений. Например, стальную Эйфелеву башню (она была установлена в Париже в 1889 г.) красили уже 17 раз, в результате чего ее первоначальная масса (9000 т) каждый раз увеличивалась на 70 т. На окраску самолета "Боинг-747" требуется около 270 кг краски.

В настоящее время разработаны красители нового поколения, способные взаимодействовать с поверхностью металла, химически удаляя с нее коррозионные продукты и пассивируя ее, предохраняя от дальнейших коррозионных разрушений. В этом случае предварительная очистка поверхности металла не требуется.

Выше (разд. 10.6) обсуждалась роль оксидной пленки в защите металла от коррозии. Ее можно создать искусственно. Подобный метод обработки поверхности металла называется *оксидированием*. По аналогии с ним применяют *фосфатирование*: химическую обработку металлической поверхности, приводящую к образованию фосфатов. Образование на поверхности пленки труднорастворимых оксидов или фосфатов, характеризующихся высокой степенью сцепления с основным металлом, хорошо защищает его от коррозии.

Обработка металлов некоторыми сильными окислителями (например, концентрированной азотной кислотой) приводит к пассивации.

вазии их поверхности: металл становится неактивным по отношению к другим окислителям.

Особую категорию покрытий составляют **металлические покрытия**. Так, широко распространены хромирование, никелирование, серебрение, золочение, лужение, цинкование. Металлические покрытия подразделяются на анодные и катодные.

**Анодные покрытия** изготавливают из металлов, имеющих меньшие (более отрицательные) значения электродных потенциалов, чем защищаемый металл. Например, в случае оцинкованного железа поверхность железа покрыта слоем цинка. До тех пор, пока целостность покрытия не нарушена, поверхность цинка добросовестно изолирует основной металл от окружающей среды. Однако как только на цинковой поверхности образуется трещина, царапина, любое другое механическое повреждение, и влажный воздух входит в контакт с двумя металлами одновременно, начинает функционировать гальванопара, в которой роль анода отводится цинку ( $E^\circ = -0,763 \text{ В}$ ), а роль катода – железу ( $E^\circ = -0,440 \text{ В}$ ). Коррозии подвергается цинк, продолжая защиту основного металла, но уже электрохимическим путем.

Очевидно, подбирая анодные покрытия, необходимо учитывать то обстоятельство, что наиболее эффективно "работают" в роли анодных покрытий те металлы, электродные потенциалы которых максимально отличаются от электродного потенциала основного металла (другими словами: металл-покрытие и основной металл должны стоять в таблице стандартных электродных потенциалов достаточно далеко друг от друга).

Металлы, применяемые для изготовления **катодных покрытий**, имеют больший (менее отрицательный) электродный потенциал, чем защищаемый металл. Примером может служить луженое (покрытое оловом) железо. Серебрение и золочение контактов широко используется в радиотехнике. Это – тоже примеры катодных покрытий.

Защитная роль катодного покрытия существенно отличается от действия анодных покрытий. На первой стадии (до нарушения целостности его слоя) особых различий нет, правда, металлы, используемые для катодных покрытий, как правило, имеют высокую механическую прочность, и в этом их преимущество. Однако как только возникли условия для работы гальванопары (оба металла одновременно в контакте со средой, содержащей электролит), функцию анода вынужден брать на себя основной металл, так как его потенциал имеет меньшее значение. Следовательно, в этих условиях коррозионному разрушению подвергается основной металл, а металл покрытия этому разрушению благоприятствует, поляризуясь катодно.

Такое благоприятствование будет проявляться тем в большей степени, чем больше разность потенциалов металла-покрытия и основного металла. По этой причине для катодных покрытий целесообразно подбирать те металлы, электродные потенциалы которых в наименьшей степени отличаются от электродного потенциала основного металла (т. е. в таблице стандартных электродных потенциалов эти металлы должны находиться по возможности ближе друг к другу).

Преимущество анодных покрытий может быть использовано в несколько иной модификации антикоррозионной защиты, называемой *протекторной защитой*. Слово "протектор" в переводе означает "защитник", "покровитель". В этом случае для защиты основного металла подбирают металл высокой электрохимической активности, например магний, алюминий, магниевые сплавы, цинк (его активность не столь высока, но он обладает рядом преимуществ другого толка, в частности, существенно более низкой стоимостью). Посредством металлического проводника металлический лист или брусок протектора присоединяется к защищаемому изделию (например, к борту корабля прикрепляют цинковые бруски). При возникновении гальванопары металл-протектор становится анодом (в силу своего высокоотрицательного значения электродного потенциала) и разрушается, предотвращая тем самым коррозию основного металла.

Так, по указанному принципу строится защита гребного винта корабля. В этом случае бронзовый подшипник и шейка вала гребного винта создают коррозионную гальванопару, в которой анодом является сталь. Для защиты стального вала к корпусу корабля присоединяют цинковую пластину, которой и отводится роль анода в данной электрохимической системе.

Протекторную защиту называют также защитой с жертвенным анодом. Действительно, металл-протектор намеренно приносится в жертву коррозии для того, чтобы защитить основную конструкцию от разрушений. Именно так, например, проводят защиту корабельных винтов. Протекторы широко применяются для защиты нефте- и газопроводов, мачт электропередач, железнодорожных рельсов, всевозможных металлических конструкций в портах и доках. Следует отметить, что эффективность действия протектора зависит от электропроводности среды. По этой причине протекторная защита корпуса корабля существенно более действенна в морской воде, чем в пресной (с низким содержанием солей). Важным недостатком протекторной защиты является необходимость замены протекторов по мере их разрушения.

Сделать защищаемый металл катодом (а именно это и является основным принципом антикоррозионной защиты) можно и с помощью батареи постоянного тока. Защищаемый предмет или конструкцию соединяют с отрицательным полюсом (катодом) внешнего источника тока, а анодную клемму заземляют или соединяют со вспомогательным электродом. Такой способ относят к категории *электрозащиты*. Его применяют, в частности, для защиты паровых котлов, металлических цистерн, корпусов судов.

Очевидно, выбор того или иного способа защиты металлов от коррозии определяется конкретными условиями эксплуатации металлов и сплавов. В ряде случаев целесообразным оказывается метод *обработки среды* с целью удаления из нее наиболее агрессивных компонентов. К этому методу можно отнести сварку металлов в инертных средах, лишенных кислорода (например, в атмосфере азота или аргона). На станциях водоочистки проводят *деаэрацию* – удаление из воды растворенного в ней кислорода – главного агрессора по отношению к металлам. С этой целью воду пропускают через слой железной стружки, быстро поглощающей кислород из воды. В теплотехнике используют обессоливание воды, так как наличие солей – активаторов коррозии – существенным образом ускоряет коррозионные процессы.

Наряду с удалением активаторов коррозии используют и добавки веществ, способных самостоятельно замедлять процессы разрушения металлов – так называемые *ингибиторы коррозии*. С давних времен с этой целью используют свинцовый сурик ( $Pb_3O_4$ ). Его наносят на поверхность металла перед окраской. К числу ингибиторов коррозии относятся хроматы цинка и свинца, некоторые органические соединения (адипиновая кислота, бензоат натрия, производные пиридина, уротропин и пр.). Хороший ингибитор способен уменьшить скорость коррозии более чем в 1000 раз. Разработка высокоэффективных ингибиторов позволила в свое время решить проблему транспортировки кислот на железнодорожном транспорте: добавление ингибиторов позволило заменить хрупкую стеклянную тару для перевозки кислот на обычные стальные цистерны.

Подводя итоги, следует отметить, что эффективность борьбы с коррозией, основанная на понимании механизма коррозионных процессов, может быть обеспечена комплексным подходом – применением комбинированных методов защиты, учетом эффективности действия и экономической целесообразности каждого из них в данных конкретных условиях.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Суворов А. В., Никольский А. Б. Общая химия. СПб: Химиздат, 2000.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1988.
3. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994.
4. Гельфман М. И., Юстратов В. П. Химия. СПб: Лань, 2003.
5. Зайцев О. С. Химия. Современный краткий курс. М.: НЦ ЭНАС, 2001.
6. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2003.
7. Фримантл М. Химия в действии. М.: Мир, 1998.
8. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. М.: Мир, 2002.
9. Джуа М. История химии. М.: Мир, 1966.
10. Манолов К. Великие химики. М.: Мир, 1976.
11. Азимов А. Краткая история химии. СПб: Амфора, 2002.
12. Ольгин О. М. Опыты без взрывов. М.: Химия, 1995.

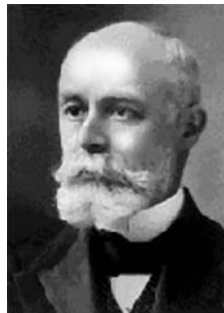
---

## БИОГРАФИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК

**ВИЛЬГЕЛЬМ КОНРАД РЕНТГЕН** (1845–1923) – немецкий физик. Родился в местечке Леннеп близ Дюссельдорфа в семье торговца. В юности не проявлял интереса к наукам, учиться начал лишь в возрасте 20 лет. Однако быстро наверстал упущенное и уже в 1868 г. защитил диссертацию. Был профессором ряда университетов, с 1900 г. до конца жизни возглавлял Физический институт Мюнхенского университета. Его имя связано с открытием неизвестных тогда X-лучей (теперь они называются рентгеновскими). В 1901 г. первым среди физиков Рентген был удостоен Нобелевской премии.



**АНРИ АНТУАН БЕККЕРЕЛЬ** (1852–1908) – французский физик, сын Александра Эдмона Беккереля, известного физика, исследователя в области фосфоресценции. Окончил Политехническую школу в Париже, после чего учился еще три года и получил диплом инженера-строителя дорог и мостов. Увлечение физикой привело его в Музей естествознания, где он в должности помощника натуралиста проводил физические опыты по изучению люминесценции. Позже преподавал физику в Училище ремесел и искусств и был избран профессором физики. В ходе изучения люминесценции Беккерель обнаружил радиоактивное излучение солей урана, а позднее и металлического урана. В 1903 г. совместно с Пьером и Марией Кюри получил Нобелевскую премию за открытие явления радиоактивности, которое безусловно относится к числу наиболее выдающихся открытий современной науки.





**МАРИЯ СКЛОДОВСКАЯ-КЮРИ** (1867–1934). Родилась в Варшаве, в семье учителя гимназии. После окончания с золотой медалью гимназии в Варшаве в течение 8 лет работала гувернанткой. Образование получила в Сорбонне. В 1895 г. вышла замуж за Пьера Кюри. В 1897 г. у них родилась дочь Ирен (ставшая впоследствии известным физиком и радиохимиком и получившая в 1935 г. вместе с мужем, Фредериком Жаном Жолио, Нобелевскую премию по химии за открытие искусственной радиоактивности). После открытия

А. Беккерелем самопроизвольного испускания ураном ионизирующего излучения заинтересовалась этим явлением, впоследствии впервые названным ею и Пьером радиоактивностью. В 1897 г. появилась их первая статья на эту тему.



В 1898 г. совместно с Пьером обнаружила наличие в урановой руде новых элементов – полония и радия. В 1902 г. после четырех лет поистине титанического труда супруги Кюри получили первый в мире дециграмм хлорида радия, стоимость которого была оценена в 75 000 франков. В 1903 г. М. Кюри защитила в Сорбонне докторскую диссертацию и в том же году совместно с А. Беккерелем и П. Кюри была удостоена Нобелевской премии по физике, став первой женщиной-лауреатом. В 1906 г. она стала и первой женщиной-профессором Сорбонны и впервые в мире начала читать курс

лекций по радиоактивности. В 1911 г. была награждена второй Нобелевской премией (на этот раз по химии) за получение металлического радия. Часть двух ее премий была передана в фонд Международного Красного Креста. В 1914 г. М. Кюри возглавила Институт радия в Париже. В годы Первой мировой войны она организовала 220 передвижных и стационарных рентгеновских установок для обслуживания госпиталей Франции.

С юных лет отличалась выдающимися способностями, необычайной памятью. Владела четырьмя иностранными языками. Пользовалась огромной популярностью в мире как выдающийся ученый и общественный деятель, была членом более 100 академий и научных обществ разных стран мира.

Умерла от лейкемии в возрасте 67 лет.

**ПЬЕР КЮРИ** (1859–1906) – французский физик. Родился в Париже в семье медика. Начальное образование получил дома. В 16 лет стал бакалавром, в 19 лет был принят лаборантом на факультет точных наук Парижского университета. С 1883 г. в течение 22 лет работал в Школе промышленной физики и химии в Париже, где стал профессором. Его работы по теории образования кристаллов и магнитным свойствам тел зафиксированы в истории физики как "принцип Кюри", "закон Кюри", "температура (или точка) Кюри".

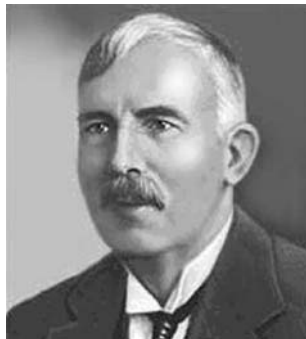


В 1895 г. женился на студентке Сорбонны Марии Склодовской. После открытия А. Беккерелем радиоактивности научная деятельность супругов Кюри была всецело посвящена изучению этого явления. В 1898 г. ими были открыты два новых радиоактивных элемента – радий и полоний. В 1903 г. Пьер Кюри ввел понятие периода полураспада как эталона времени для установления абсолютного возраста земных пород. В том же году обнаружил самопроизвольное выделение теплоты солями радия. Лауреат Нобелевской премии по физике 1903 г. (совместно с А. Беккерелем и М. Склодовской-Кюри).

Трагически погиб в апреле 1906 г. (задумавшись, переходил улицу и попал под запряженный лошастью грузовой военный фургон).

"Пьер и Мария Кюри вызывали во всем мире безграничное восхищение не только потому, что они открыли удивительные явления, их храбрость, простота, бескорыстие превращали обоих в лучших, благороднейших представителей человечества" (Э. Коттон). В честь супругов Кюри был назван химический элемент – кюрий (Cm), полученный искусственно в 1944 г. исследовательской группой под руководством Г. Сиборга (США).

**ЭРНЕСТ РЕЗЕРФОРД** (1871–1937) – без преувеличения может быть назван величайшим физиком XX века. Родился в Новой Зеландии в семье мелкого фермера. В 1894 г. окончил Кентерберийский колледж Новозеландского университета и завоевал право на стипендию для стажировки в Англии, в лаборатории Кавендиша при Кембриджском университете. Первым и единственным учителем Резерфорда был Дж. Дж. Томсон.



В Кембридже быстро завоевал популярность благодаря изобретенному им детектору, принимающему радиоволны на расстоянии около полумили. Однако не раздумывая забросил свое изобретение как только Томсон предложил ему заняться изучением рентгеновских лучей, хотя и предполагал, что детектор сулит большие материальные выгоды (действительно, позже Маркони нажил себе на улучшенной конструкции детектора целое состояние).

Затем был принят на должность профессора в университет Мак-Гилл (Монреаль, Канада), где проработал 10 лет. С 1919 г. был профессором Кембриджского университета и четвертым директором (после Дж. Максвелла, Дж. Рэлея и Дж. Дж. Томсона) Кавендишской лаборатории. Отмечен самыми высокими наградами и почестями. Был избран президентом Королевского общества, возведен в рыцарское достоинство, удостоен звания "лорда Резерфорда", звания почетного члена многих академий. Из естественных наук уважал только физику, считая ее наукой всех наук. Однако в 1908 г. получил Нобелевскую премию по химии (!) за исследования в области свойств радиоактивных веществ. В связи с этим много иронизировал над "своей трансмутацией из физика в химика".

Имя Резерфорда связано в первую очередь с изучением природы радиоактивного излучения, созданием одной из первых моделей атома и искусственными превращениями химических элементов. Его исследования положили начало ядерной физике и ядерной энергетике. Учениками Резерфорда были Бор, Чедвик, Вильсон, Гейгер, Малликен, Капица. В честь Э. Резерфорда назван элемент с порядковым номером 104 – резерфордий (Rf).



**ФРЕДЕРИК СОДДИ (1877–1956)** – английский ученый. Окончил университет в Оксфорде по специальности химик-аналитик. Научную деятельность начал в университете Мак-Гилл в Монреале, где был принят в группу Э. Резерфорда в качестве ассистента. В 1902 г. совместно с Резерфордом разработал теорию радиоактивного распада и сформулировал закон радиоактивных превращений. В 1903 г. совместно с У. Рамзаем открыл гелий в продуктах сампроизвольного излучения радия. В 1904–

1914 гг. был профессором университета в Глазго. Этот период был наиболее плодотворным для ученого: "α -правило", "правило сдвига" при радиоактивном распаде (закон Содди – Фаянса) и понятие об изотопах. За открытие изотопов радиоактивных элементов был

удостоен Нобелевской премии по химии 1921 г. В его честь назван минерал содит – силикат урана. Интересовался проблемами экономики, механики, математики, космологии. Написал серию книг по радиохимии и истории науки.

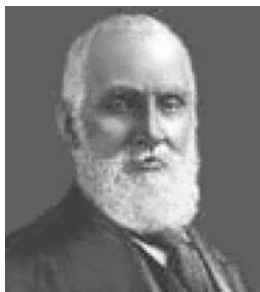
**ДЖОЗЕФ ДЖОН ТОМСОН (1856–1940)** – английский физик, наиболее значимая фигура в атомной физике последнего десятилетия XIX в. Родился в семье книгоиздателя. Получил образование во всемирно известном Тринити-колледже при Кембриджском университете, где в свое время учился, а затем читал лекции Исаак Ньютон. В 28 лет стал заведовать знаменитой лабораторией Кавендиша, основанной Максвеллом. С 1905 г. был профессором Королевского института, с 1919 г. и до конца жизни руководил Тринити-колледжем.



Уже первые работы Томсона были значительным вкладом в науку. Томсон занимался исследованиями электрических разрядов в газах и катодных лучах. Открытие электрона позволило ему объяснить природу рентгеновских лучей, электропроводность металлов и другие явления. Автор первой атомной модели (1903 г.). Лауреат Нобелевской премии по физике (1906 г.).

"Джи-Джи" был интереснейшим и остроумнейшим собеседником; занимался спортом, выращивал цветы. Не отличался особенной аккуратностью и ловкостью движений. В юности проводил химические опыты, один из которых завершился непредвиденным взрывом и чуть было не лишил экспериментатора зрения. Однако все это не мешало ему проводить блестящие физические опыты, ставшие основой для выдающихся открытий. Среди его учеников шесть Нобелевских лауреатов: Дж. П. Томсон (сын ученого), Ф. Астон, Э. Резерфорд, М. Борн, Ч. Баркла и К. Дэвиссон.

**УИЛЬЯМ ТОМСОН (ЛОРД КЕЛЬВИН)** (1824–1907) – английский ученый, титул лорда Кельвина получил за выдающиеся заслуги в области науки в 1892 г. Поступил в университет в десятилетнем возрасте, в двадцать был известен как автор оригинальных научных работ. Результатами научной деятельности являются крупнейшие открытия в физике: второе начало термодинамики, абсолютная шкала температуры ("шкала Кельвина"), термодинамический "эффект Томсона" и "теплота Томсона", формула для расчета электрических колебаний в контуре, гипотеза вихревых атомов и т. д.



Стремился к созданию единой механической картины мира, выдвинул оказавшуюся ошибочной гипотезу о "тепловой смерти Вселенной". Написал 25 книг, 660 научных статей, сделал 70 крупных изобретений.



**РОБЕРТ ЭНДРЮС МАЛЛИКЕН (1868–1953)** – американский физик. Образование получил в США: окончил физический факультет Колумбийского университета. Работал в Калифорнийском технологическом институте. Стажировался в Германии у М. Планка и В. Нернста. Автор нескольких учебников по физике. Научными исследованиями занялся в возрасте 40 лет, поставив всего два эксперимента, впоследствии ставшими классическими. В одном из них он со-

здавал электрические заряды на мельчайших капельках масла, воздействуя на них рентгеновским излучением. В результате огромного количества опытов было установлено, что заряды капелек, хотя и были неодинаковыми, тем не менее составляли величину, кратную некоторому постоянному значению, которое и представляет собой заряд электрона. Малликен определил с максимальной для того времени точностью значение числа Авогадро, экспериментально подтвердил квантовую теорию фотоэффекта Эйнштейна и определил значение постоянной Планка. Лауреат Нобелевской премии 1923 г.



**ДЖЕЙМС ЧЕДВИК (1891–1974)** – английский физик-экспериментатор. Родился в Манчестере, окончил Манчестерский и Кембриджский университеты, стажировался в Высшей технической школе у Г. Гейгера. С 1923 г. работал в Кавендишской лаборатории, в 1923–1935 гг. преподавал в Кембриджском университете и был заместителем директора Кавендишской лаборатории. Начал заниматься научными исследованиями еще в студенческие годы, открыл непрерывный спектр энергии  $\beta$ -излучения. В 1932 г. открыл нейтрон в результате экспериментов

по облучению бериллия  $\alpha$ -частицами, за что был удостоен Нобелевской премии по физике 1935 г. Совместно с Э. Резерфордом осуществил ядерные реакции с участием  $\alpha$ -частиц. В 1934 г. совместно с М. Гольдхабером впервые обнаружил ядерный фотоэффект, расщепил дейтрон, предсказал  $\beta$ -распад нейтрона. Одним из первых рассчитал критическую массу урана-235. В 1943–1945 гг. воз-

главлял группу английских ученых, работавших в Лос-Аламосской лаборатории над созданием атомной бомбы. После войны руководил строительством атомного реактора в Канаде.

**ПОЛЬ АДРИЕН МОРИС ДИРАК** (1902–1984) – английский физик-теоретик. Окончил Бристольский и Кембриджский университеты. С 1932 г. в течение 40 лет работал профессором математики Льюкасовской кафедры Кембриджского университета, которую некогда возглавлял Исаак Ньютон. Автор математического аппарата квантовой механики – теории операторов. Применил квантовую теорию к электромагнитному полю, заложил основы квантовой электродинамики, построил релятивистскую квантовую теорию, из которой возникло представление о спине электрона. В 1928 г. предсказал существование античастиц, в 1933 г. выдвинул гипотезу о существовании антивещества. За создание квантовой механики совместно с Э. Шрёдингером получил Нобелевскую премию по физике 1933 г.



**НИЛЬС ХЕНРИК ДЭВИД БОР** (1885–1962) – датский физик. Родился в Копенгагене, в семье профессора физиологии. Образование получил в Дании, затем стажировался в Кавендишской лаборатории в Кембридже. Позже работал у Резерфорда, которого считал своим учителем. Применил идеи квантования энергии, высказанные Планком, к атому. Автор планетарной модели атома, в 1923 г. сформулировал свои знаменитые постулаты, вычислил предполагаемые размеры атома. Создал Институт теоретической физики в Копенгагене. Лауреат Нобелевской премии по физике 1922 г. В 1936–1961 гг. занимался физикой ядра, стал одним из создателей капельной модели ядра и теории деления атомного ядра, предсказал спонтанное деление урана. В 1943 г. вместе с сыном покинул оккупированную фашистами Данию и под именем Николаса Бейкера ("дядюшка Ник") возглавил теоретические работы по созданию атомного оружия в Лос-Аламосе. На родину возвратился в 1945 г.



В честь ученого назван элемент с порядковым номером 107 – борий (Bh).





**МАКС КАРЛ ЭРНСТ ЛЮДВИГ ПЛАНК** (1858–1947) – немецкий физик, основоположник квантовой теории. Учился в Берлинском университете, впоследствии возглавлял одну из кафедр этого университета. В 1918 г. Планку присуждена Нобелевская премия "в признание выдающегося вклада в развитие физики открытием кванта действия".

В 1900 г. Планк, исследуя тепловое излучение твердых тел, ввел понятие "кванта энергии". Согласно его гипотезе, изменение энергии при тепловом излучении совершается не непрерывно, а порциями – "квантами". Они кратны минимальной порции энергии, названной Планком "элементарным квантом энергии". Эта гипотеза, предложенная в рамках одного конкретного физического явления, стала базисом для создания квантовой механики и современной теории строения вещества.



**ЛУИ ВИКТОР ПЬЕР РАЙМОН ДЕ БРОЙЛЬ** (1892–1987) – французский физик, по образованию историк. Выходец из аристократической семьи, его отец носил титул герцога. На протяжении столетий де Бройли служили нации на военном и дипломатическом поприще, но Луи и его брат Морис нарушили эту традицию, став учеными. Выросший в утонченной и привилегированной среде французской аристократии, юноша еще до поступления в лицей Жансон-де-Сайи в Париже был увлечен различными науками. Особый интерес в нем вызы-

вала история, изучением которой он занялся на факультете искусств и литературы Парижского университета, где в 1910 г. получил степень бакалавра.

Физикой заинтересовался в возрасте 28 лет под влиянием своего брата Мориса де Бройля. В 1923 г. обосновал гипотезу о явлении дуализма в микромире, основываясь на идее Эйнштейна о двойственной природе света. Теория волновых свойств материи, окончательно сформулированная им в докторской диссертации (1924 г.), явилась результатом историко-методологического анализа механики и оптики. О том, как физики восприняли работу де Бройля, достаточно красноречиво свидетельствует, например, письмо Эйнштейна к Максу Борну, в котором о диссертации де Бройля говорится так: "Прочтите ее! Хотя и кажется,

что ее писал сумасшедший, написана она солидно". Лауреат Нобелевской премии по физике 1929 г.

Никогда не состоял в браке. Любил совершать пешие прогулки, читать, предаваться размышлениям и играть в шахматы. После смерти своего брата в 1960 г. он унаследовал герцогский титул. Скончался в парижской больнице 19 марта 1987 г. в возрасте 94 лет.

**ВЕРНЕР КАРЛ ГЕЙЗЕНБЕРГ** (1901–1976) – немецкий физик. После окончания гимназии поступил на математический факультет Мюнхенского университета. Был блестящим молодым человеком, необыкновенно одаренным физически и духовно, отличался чрезвычайной самоуверенностью. По отзывам его коллег, "мир был для него устрицей". Серьезно увлекаясь математикой, решил съездить в Гёттинген на "фестивальный сезон Бора", как в шутку называли курс лекций, который читал мэтр атомной физики в Гёттингенском университете. Девятнадцатилетнего студента не удовлетворила аргументация Бора при ответе на его вопросы после окончания лекции, о чем Гейзенберг объявил профессору публично. После дискуссии, продолжившейся между Бором и Гейзенбергом уже в неформальной обстановке за кружкой пива, молодой человек окончательно решил изменить область своих научных интересов и заняться проблемами современной физики. После окончания университета он приехал в Копенгаген, чтобы работать вместе с Нильсом Бором.



С 1955 г. до конца жизни возглавлял Институт физики и астрофизики имени М. Планка в Мюнхене. Является автором матричной механики – первого варианта квантовой механики, за что был удостоен Нобелевской премии по физике 1932 г. Принцип неопределенности, носящий имя Гейзенберга, был сформулирован им в возрасте 26 лет. Гейзенберг – один из авторов протонно-нейтронной модели атомного ядра. В последние годы работал над созданием единой теории поля.

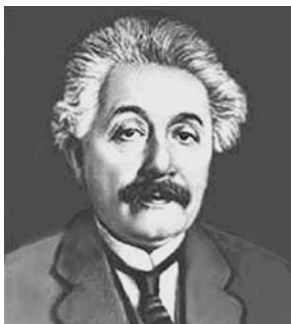
**ЭРНСТ МАРСДЕН** (1889–1970) – английский физик-экспериментатор. Учился в Манчестерском университете, затем работал в лаборатории Резерфорда. Совместно с Гейгером провел опыты по изучению рассеяния  $\alpha$ -частиц через вещество. В 1914 г. уехал в Новую Зеландию, преподавал в Веллингтонском университете, а с 1926 по 1954 г. работал в Департаменте научных и промышленных исследований.



**ЭРВИН ШРЁДИНГЕР** (1887–1961) – австрийский физик-теоретик. Окончил университет в Вене. В 1933 г. эмигрировал в Англию. С 1940 г. – профессор Дублинского университета в Ирландии. В 1920 г. разработал математическую теорию цвета. Сформулированное Шрёдингером волновое уравнение имеет для современной теории строения атома значение, сопоставимое с ценностью второго закона Ньютона для классической физики. Лауреат Нобелевской премии по физике 1933 г. "За открытие новых продуктивных форм атомной теории" (совместно с П. Дираком). Интересы Шрёдингера не ограничивались квантовой механикой: он занимался скульптурой, поэзией, интересовался вопросами генетики.



**ВОЛЬФГАНГ ЭРНСТ ФРИДРИХ ПАУЛИ** (1900–1958) – швейцарский физик-теоретик. Родился в Вене в семье профессора химии. Окончил Мюнхенский университет. В 20-летнем возрасте по заданию своего учителя А. Зоммерфельда написал обзор по теории относительности для "Физической энциклопедии", который до сих пор является классическим образцом в этой области. В 22 года защитил докторскую диссертацию в Гёттингенском университете, работал у Н. Бора в Копенгагене. С 1927 г. – профессор Политехнического института в Цюрихе. Автор одного из основополагающих принципов квантовой механики, носящего его имя. Объяснил парамагнетизм электронов в газах, ввел представления о спинном моменте электрона. Лауреат Нобелевской премии по физике 1945 г.



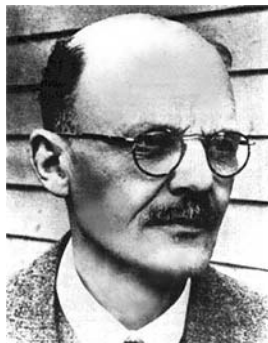
**АЛЬБЕРТ ЭЙНШТЕЙН** (1879–1955) – немецкий физик-теоретик. Родился в Вюртемберге (Германия). С 14 лет жил в Швейцарии, законченного среднего образования не получил. После окончания педагогического факультета Цюрихского политехникума работал учителем в школе. Затем работал техническим инспектором в Швейцарском патентном бюро в Берне. В 1905 г. (в возрасте 26 лет) опубликовал три научные статьи, в которых изложил теорию броуновского движения,

квантовую (фотонную) теорию света и специальную теорию относительности. Поразительный взлет научного гения! Благодаря этим публикациям скромный служащий стал всемирно известным физиком, так как революционный характер каждой статьи открывал новые горизонты науки. В том же году родилась знаменитая формула  $E = mc^2$  как выражение закона взаимосвязи массы и энергии. Базируясь на квантовой теории света, Эйнштейн научно обосновал такие явления, как фотоэлектрический эффект, флуоресценция, фотоионизация.

В течение 1914–1933 гг. Эйнштейн был профессором Берлинского университета и директором Института физики императора Вильгельма. Именно в эти годы активно участвовал в создании квантовой физики. В 1916 г. завершил работу над созданием общей теории относительности. Нобелевский лауреат по физике 1921 г. (за теорию фотоэлектрического эффекта). В 1933 г. эмигрировал в США, где и работал до конца жизни в Принстонском институте перспективных исследований. Занимался космологией, работал над созданием единой теории поля. Был личностью непредсказуемой и эксцентричной, отличался необыкновенной простотой в одежде. Играл на скрипке, занимался спортом. Многие выдающиеся физики считали Эйнштейна своим учителем, хотя научной школы он не имел и принадлежал к категории ученых-одиночек.

В честь А. Эйнштейна назван искусственно полученный элемент с порядковым номером 99 – эйнштейний (Es).

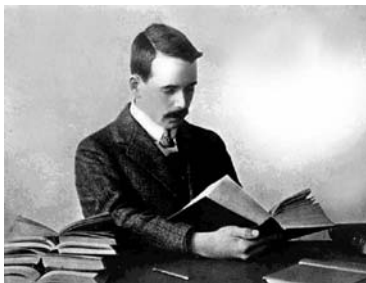
**ГАНС ВИЛЬГЕЛЬМ ГЕЙГЕР** (1882–1945) – немецкий физик. Учился в Мюнхенском и Манчестерском университетах. В 1906 г. был принят в исследовательскую группу Резерфорда. В 1908 г. изобрел прибор, позволяющий обнаруживать отдельные заряженные частицы. Усовершенствованная совместно с В. Мюллером конструкция этого прибора широко известна и сегодня под названием "счетчик Гейгера – Мюллера". В 1909–1910 гг. совместно с Э. Марсденом участвовал в экспериментах



по рассеянию  $\alpha$ -частиц на металлических пластинках, что послужило основой для создания Э. Резерфордом ядерной модели строения атома. С 1925 г. работал профессором университета в Киле, с 1929 г. – профессором Тюбингенского университета, а с 1936 г. – профессором Технического университета в Берлине. В последние годы жизни занимался изучением природы космических излучений.



**ФРИДРИХ ХУНД** (1896–1974) – немецкий физик. Ученик Макса Борна. Окончил Гёттингенский университет. С 1925 г. преподавал в Гёттингенском университете. В 1929–1946 гг. профессор Лейпцигского университета, в 1946–1951 гг. – Йенского университета. В 1951 г. покинул ГДР. В 1951–1956 гг. – профессор университета во Франкфурте-на-Майне, с 1956 г. – Гёттингенского университета. С 1949 г. член Германской академии наук. Основные труды посвящены спектроскопии и квантовой механике.



**ГЕНРИ ГВИН ДЖЕФФРИС МОЗЛИ** (1887–1915) – английский физик, один из создателей метода рентгеновской спектроскопии. Образование получил в Оксфорде, где его дед и отец были известными и уважаемыми профессорами. Был воспитан в традициях английской аристократии, в общении с коллегами был замкнут и холоден. Однако к исследовательской работе отно-

сился с огромной страстью, работая буквально на износ. Отличался невероятной работоспособностью, часто работал в лаборатории и день, и ночь практически без перерыва. Областью научных интересов Мозли было исследование рентгеновского излучения. В 1913 г. установил соответствие между порядковым номером элемента в таблице Д. И. Менделеева и частотой спектральных линий рентгеновского излучения. Предсказал существование трех неизвестных к тому времени химических элементов с порядковыми номерами 43, 61 и 75. Эти элементы позже были действительно открыты и названы технецием, прометием и рением.

Талантливому ученому не довелось в полной мере раскрыть свои возможности: в августе 1915 г. в возрасте 27 лет он был убит на полях сражений Первой мировой войны. "Его смерть вызвала скорбь у физиков всего мира" (Н. Бор).

**АМЕДЕО АВОГАДРО** (Лоренцо Романо Амедео Карло Авогадро ди Кваренья э ди Черрето) (1776–1856) – итальянский физик и химик. Получил юридическое образование. Математику, физику и химию изучил самостоятельно и настолько хорошо, что преподавал их в Туринском университете, профессором которого

являлся с 1820 г. Авогадро – один из основоположников атомно-молекулярного учения. Установил точный состав многих химических веществ. Открыл закон, носящий его имя (в одинаковых объемах любых газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул).

Авогадро вел правильный и размеренный образ жизни, он был отцом восьмерых детей, глубоко презирал роскошь и был совершенно равнодушен к своим заслугам и известности.



**МИХАИЛ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛОМОНОСОВ (МИХАЙЛО ЛОМОНОСОВ) (1711–1765)** – выдающийся русский ученый-энциклопедист, естествоиспытатель и филолог, поэт и художник, философ естествознания, основоположник отечественной науки и естествознания.



Родился в деревне Денисовка (по другим данным – в деревне Мишанинская) близ села Холмогоры Архангельской губернии. Его отец Василий Дорофеевич был владельцем рыбной артели и преуспевающим купцом, считался в Поморье одним из лучших мореходов, был одним из самых образованных людей тех мест, поскольку учился в Москве на священника. Мать Михаила – Елена Ивановна была дочерью дьякона. Она научила читать сына в юном возрасте. Желание учиться побудило 19-летнего Ломоносова уйти из дома и поступить в Славяно-Греко-Латинскую академию в Москве, для чего ему пришлось назваться дворянином. Проявив незаурядные способности, стал одним из лучших учеников академии и был направлен для продолжения образования в университет при Петербургской академии наук, а затем за границу, где совершенствовался в химии, физике, металлургии. В возрасте 34 лет стал одним из первых русских академиков. Круг его интересов и исследований в естествознании охватывал самые различные области фундаментальных и прикладных наук (физика, химия, география, геология, металлургия, астрономия). Ломоносов сформулировал такие фундаментальные законы естествознания, как закон сохранения материи и движения, принципы познаваемости и закономерности законов природы. Трудami Ломоносова, а позднее Лавуазье, химия совершила переход от качественной описательной к строгой количе-

ственной науке. "Ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте, – писал он. – ...Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своей силою другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает". Экспериментальным путем он доказал неизменность общей массы вещества при химических превращениях. Закон сохранения материи – один из основных законов природы – был опубликован в 1760 г. в диссертации Ломоносова "Рассуждение о твердости и жидкости тел". Ломоносов первым сформулировал основные положения кинетической теории газов. Михаил Васильевич самостоятельно изготавливал оптические приборы, инструменты, оригинальные зеркальные телескопы. В 1762 г. Ломоносов создал отражательный телескоп-рефлектор с наклонным зеркалом, дававшим яркое изображение объекта. Ломоносов первым охарактеризовал поверхность Солнца как бушующий огненный океан. Одним из главных достижений Ломоносова в астрономии было открытие атмосферы планеты Венера, сделанное им 26 мая 1761 г. во время наблюдений прохождения Венеры по диску Солнца. Лишь в XIX в. ученые смогли повторить этот опыт. Изучая явления атмосферного электричества, он выдвинул идею об электрической природе полярных сияний и свечений кометных хвостов. Ломоносов отстаивал идею бесконечности Вселенной, высказывал предположения о существовании множества миров в ее глубинах. Ему принадлежит ряд трудов по металлургии, горному делу, имевших важное значение для промышленного развития России. В 1764 г. Михаил Васильевич Ломоносов издал "Первые основания металлургии или рудных дел". Известное высказывание Ломоносова: "России могущество будет прирастать Сибирью" стало крылатым. Велик вклад Ломоносова в развитие геологии и минералогии. Его работа "О слоях земных" заложила фундамент российской геологической науки. Он занимался изготовлением цветных стекол, создал несколько мозаичных картин, например знаменитую "Полтавскую баталию". Ломоносов уделял большое внимание вопросам просвещения и образования в России. Он считал, что одного Петербургского университета для подготовки специалистов недостаточно, и при содействии графа Шувалова сумел создать в 1755 г. Московский университет, носящий ныне его имя.

Ломоносов был прекрасным поэтом и многие свои пророческие идеи, философские взгляды изложил в стихотворной форме. Им были написаны оды – "Ода Фенелона" (1738) и "Ода на взятие Хотина" (1739). В 1743 г. было опубликовано его "Краткое руководство по риторике". Ломоносов реформировал систему русского стиха, заложил основы развития современного стихосложения.

В июне 1764 г. императрица Екатерина II посетила дом Ломоносова и в течение двух часов смотрела "работы мозаичного художества, новоизобретенные Ломоносовым физические инструменты и некоторые физические и химические опыты".

4 апреля 1765 г. Ломоносов умер от простуды.

**АНТУАН ЛОРАН ЛАВУАЗЬЕ (1743–1794)** – французский ученый. Родился в весьма состоятельной семье юристов: отец был прокурором Верховного суда в Париже, дед по линии матери – известным французским адвокатом. Поэтому наряду с естественнонаучным получил и юридическое образование. По праву может быть назван основоположником современной химии. Сформулировал закон сохранения вещества, ввел понятие химического элемента, предложил номенклатуру химических соединений. Именно Лавуазье мы обязаны таким современным названиям, как серная кислота, фосфорная кислота и др. В 1755 г. нанес несокрушимый удар по господствующей в то время теории флогистона, объяснив процессы горения, дыхания результатом окисления кислородом. Однако предпочел научным изысканиям карьеру финансиста: в 1768 г. вошел в состав финансовой компании – Генерального откупа, которая арендовала у правительства Франции право монопольной торговли солью, табаком и вином, а также право взимания пошлин за ввозимые в страну товары. Оперировав огромными денежными суммами, увеличил свое состояние в несколько раз и был введен в состав административного комитета, руководившего всеми делами откупа. Добился от правительства разрешения на сооружение стены вокруг Парижа в целях борьбы с уклонявшимися от уплаты пошлин на ввозимый товар, что вызвало бурю негодования у парижан. В 1794 г. все финансисты Генерального откупа были арестованы. Комитет общественной безопасности Конвента обвинил их в хищениях и взяточничестве, назвав их грабителями и врагами народа. С ходатайством о помиловании Лавуазье обратились математики во главе с Лагранжем и минералог аббат Рене Аюи. Председатель революционного трибунала в ответ заявил: "Республика не нуждается в химиках и ученых!" 8 мая 1794 г. все откупщики были гильотинированы на площади Революции.



После казни Лавуазье в 1794 г. все имущество (несколько миллионов ливров) было конфисковано и лишь через два года, после посмертной реабилитации ученого, возвращено его вдове.





**ДЖОН ДАЛЬТОН** (1766–1844) – английский ученый. Родился в бедной семье ткача в деревушке Иглсфилд. С детства отличался большой независимостью, уверенностью в себе, огромной тягой к знаниям, умением прокладывать себе дорогу в жизни. Получив начальное образование, начал с 12 лет давать уроки, а уже в 18-летнем возрасте стал директором гимназии. Обладал уникальной способностью к самообразованию: самостоятельно изучил латинский, греческий, французский языки, математику. Преподавал эти дисциплины в колледжах Глазго,

Эдинбурга, Лондона и Манчестера.

Среди окружающих слыл большим чудачком: вел крайне уединенный образ жизни, носил костюм квакера (короткие брюки до колен, серые чулки, белый галстук и башмаки с пряжками). Имел глухой хриплый голос, неважную дикцию и не обладал способностью различать цветовые оттенки (впоследствии это заболевание получило название "дальтонизм"). Это не мешало ему выступать с публичными лекциями, в том числе и о природе цвета, на которых, не взирая на удивление аудитории, называл естественные цвета спектра совершенно неправильно. Почти ничего не читал (и гордился этим), мастерил примитивное оборудование, на котором умудрялся получать значительные научные результаты. Был всецело поглощен метеорологическими наблюдениями, для чего исходил пешком всю северную часть Англии. Записывал сведения о погоде, температуру воздуха и атмосферное давление. Последней записью в его жизни стала: "Небольшой дождь..."

В научных кругах известен прежде всего своей атомистической теорией. Первым ввел понятие "атомного веса". В 1804 г. предложил систему химических знаков. Автор труда "Новая система химической философии" (1808–1827).



**ЙОГАНН ВОЛЬФГАНГ ДЕБЕРЕЙНЕР** (1780–1849) – немецкий химик-технолог. Первоначальное образование получил, работая помощником аптекаря. Затем приобрел фармацевтическую фабрику, которая вскоре обанкротилась. Следующий опыт на этом поприще – фабрика по отбеливанию тканей хлором – также закончился неудачей и полным разорением владельца. Только покровительство близкого друга – поэта и философа И. В. Гете, возглавлявшего в то время правительство одного из герцогств Германии,

спасло Деберейнера от нищеты: в 1810 г. ему было предложено место профессора химии и фармации в Йенском университете.

В 1822 г. установил каталитические свойства платины, случайно обнаружив воспламенение водорода, струя которого попала на образец губчатой платины. Сконструировал прибор для зажигания водорода, получивший название "огниво Деберейнера". Впоследствии изобрел "химические спички" – пирофорные спички, самовоспламеняющиеся на воздухе. В 1831 г. открыл фурфурол, в 1832 г. – превращение сернистого газа в серный ангидрид. Занимался и теоретическими исследованиями, в частности поиском закономерностей в изменении свойств химических элементов; сформулировал правило триад.

**ЖАН БАТИСТ АНДРЕ ДЮМА (1800–1884)** – французский химик-органик. Фамилия Дюма дала миру двух знаменитых писателей, известного психолога, генерала Французской республики, видного деятеля Французской революции. Дюма-химик занял достойное место в этом ряду. Был необыкновенно деятельным и красноречивым, хитрым и изворотливым. Одновременно сочетал посты профессора химии в Сорбонне, министра высшего образования, советника Наполеона III, мэра Парижа, секретаря Парижской академии наук, начальника монетного двора.



После 1870 г. завершил свою общественно-политическую карьеру и всецело занялся научными исследованиями. Занимался синтезом новых органических соединений. В работе отличался небрежностью и неосторожностью, что не мешало ему достигать значительных результатов: впервые синтезировать метанол, пропанол, бутанол, ряд хлорпроизводных. В 1831 г. предложил метод определения содержания азота в органических соединениях (метод Дюма). В 1850-е годы занимался поиском закономерностей в изменении атомных масс элементов. Его работы в этой области высоко оценил Д. И. Менделеев.

**ДЖОН АЛЕКСАНДЕР РЕЙНА НЬЮЛЕНДС (1837–1898)** – американский химик-аналитик. Работал экспертом на предприятиях сахарной промышленности. Всю свою научную деятельность посвятил систематизации химических элементов. В 1866 г. (до публикации работы Д. И. Менделеева) расположил известные к тому времени химические



элементы по возрастанию их атомных масс и обнаружил аналогию в свойствах для каждого восьмого элемента. Обнаруженную закономерность назвал "законом октав". Закон октав не был принят научной общественностью. На заседании Лондонского королевского общества доклад Ньюлендса был встречен с нескрываемой иронией: один из членов общества порекомендовал ему расположить элементы в алфавитном порядке и проверить, нет ли и тут каких-нибудь закономерностей. Статья по материалам доклада не была принята для публикации.

После появления периодической системы Д. И. Менделеева начал активную борьбу за признание своего приоритета. Однако единственным итогом этой борьбы явилась медаль имени Дэви, которую ему вручили лишь спустя пять лет после награждения Д. И. Менделеева.



**ЛОТАР ЮЛИУС МЕЙЕР (1830–1895)** – немецкий химик. Был членом-корреспондентом Берлинской академии наук, с 1890 г. – иностранным членом-корреспондентом Петербургской академии наук. Область научных интересов включала в себя проблемы физиологии, исторические аспекты химических теорий, некоторые вопросы физической химии. Занимался поисками закономерностей в изменении свойств химических элементов, выбрав за основу классификации

атомные массы элементов. Построил график зависимости атомных объемов элементов от их атомной массы и обнаружил четко выраженную периодичность. На основании выявленной закономерности составил таблицу элементов. Первоначально признал приоритет Д. И. Менделеева в открытии периодического закона, однако в 1880 г. опубликовал статью, в которой высказал претензии по поводу авторства. Заслуги Мейера в области систематизации химических элементов высоко оценены, он был награжден вместе с Д. И. Менделеевым золотой медалью имени Дэви.



**ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ МЕНДЕЛЕЕВ (1834–1907)** – русский ученый-энциклопедист. Его творчество поражает своей широтой и многогранностью. Д. И. Менделеев оставил огромное научное наследие в области естественных наук. Его интересовало буквально все, приобретение знаний было девизом всей его жизни. Какой бы проблемой он ни занимался, ее решение всегда доводилось до фун-

даментального уровня. Горнорудное дело, стекольная промышленность, сельское хозяйство, кораблестроение, экономика, торговля – вот далеко не полный перечень сфер его научной деятельности. Активно занимался и общественными делами. Д. И. Менделеев принимал живейшее участие в организации научных съездов, промышленных и художественных выставок. Активно содействовал открытию Бестужевских женских курсов.

Дмитрий Иванович Менделеев родился 8 февраля 1834 г. в Тобольске в семье директора Тобольской гимназии. Был семнадцатым ребенком у своих родителей. Учился в Главном Педагогическом институте на отделении естественных наук физико-математического факультета. Первый курс дался ему очень нелегко: по всем предметам, кроме математики, получил "неуд". Два первых курса пришлось проучиться вторично. И только на старших курсах проявил свои способности и в 1855 г. закончил институт с золотой медалью, получив диплом старшего учителя. Преподавал математику и физику в гимназии Симферополя, а затем Одессы, одновременно работая над магистерской диссертацией. После защиты диссертации в 1857 г. получил место приват-доцента при Петербургском университете. Был командирован в Гейдельберг в лабораторию Бунзена "для усовершенствования в науках". В 1860 г. принимал участие во всемирном конгрессе химиков в Карлсруэ, на котором впервые были четко сформулированы основные понятия химии, в том числе понятия атома, элемента, молекулы.

Многочисленные статьи, переводы, ряд удачных учебников, работа над "Технической энциклопедией" сделали имя Менделеева известным в научных кругах. Более того, его познания в области производства и технологии снискали ему уважение среди промышленников, которые наперебой приглашали его для консультаций.

В 1863 г. Менделеев получил должность постоянного доцента органической химии с окладом 1200 рублей в год. К тому времени он был уже женат на Феозве Никитичне Лещевой, и заботы о материальном обеспечении семьи занимали у него немало времени и сил. В 1864 г. Менделеев получил место профессора в Петербургском Технологическом институте. Поскольку профессорам предоставлялась квартира в институте, семейных забот существенно поубавилось, и Менделеев, читавший до этого лекции одновременно в трех институтах, получил наконец возможность приступить к работе над докторской диссертацией. В качестве диссертационной темы им было выбрано исследование взаимодействий между молекулами растворяемого вещества и растворителя в процессе растворения спирта в воде. Впоследствии это исследование стало основой для создания гидратной теории растворов.

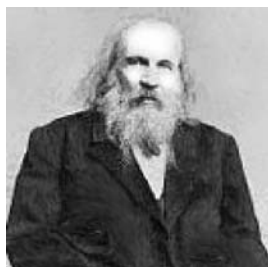
После защиты диссертации в 1865 г. (диссертанту был 31 год) Менделеев был назначен на должность профессора химической технологии Петербургского университета. В левом крыле главного здания Университета помещался его кабинет, лаборатория, жилые комнаты (сейчас там находится музей, а линия Васильевского острова, на которой расположен этот корпус Университета, названа Менделеевской). Лето семья Менделеевых проводила в имении Боблово (недалеко от г. Клина), где Дмитрий Иванович проводил сельскохозяйственные опыты. Он ввел многополье и травосеяние, его интересовало влияние минеральных удобрений на плодородие почвы. За 6–7 лет имение Менделеевых стало образцовым и к ним привозили из Москвы на экскурсии и практические занятия студентов Петровской земледельческой и лесной академии.

В 1865 г. Менделееву предстояло начать педагогическую деятельность в Санкт-Петербургском университете. В качестве профессора университета он должен был подготовить курс неорганической химии для последующего чтения его студентам. Это побудило его заняться созданием учебника. Сам ученый впоследствии вспоминал: "Писать начал, когда стал после Воскресенского читать неорганическую химию в университете и когда, перебрав все книги, не нашел, что следует рекомендовать студентам." Именно работа по написанию учебника для студентов "Основы химии" и натолкнула ученого на мысль о необходимости систематизации известных к тому времени 63 химических элементов. Созданная им в процессе работы периодическая система элементов не сразу получила должную оценку со стороны научной общественности. Однако вскоре она получила блестящее подтверждение со стороны химиков-экспериментаторов (названных впоследствии Менделеевым "укрепителями периодического закона"), открывших химические элементы, для которых Д. И. Менделеев оставил в своей таблице пустые клетки. Именно эти открытия закрепили триумф периодического закона и всемирную славу, почет и уважение его автору. Академии и университеты многих стран мира избирали Менделеева своим почетным членом. В адрес ученого присылались многочисленные дипломы и свидетельства.

Однако Менделеев к тому времени считал вопрос о периодическом законе для себя исчерпанным и уже активно занимался исследовательской деятельностью в совсем других областях.

Прежде всего его интересовало состояние газов при высоких давлениях. Эта работа ознаменовалась не только важнейшими теоретическими выкладками (обобщенное уравнение состояния газов – уравнение Клапейрона – Менделеева), но и чисто практическими результатами: были сконструированы аппараты, имеющие

большое научное и практическое значение. Менделеевым были усовершенствованы приборы для измерения давления, насосы для газов, весы особой конструкции для взвешивания газообразных веществ, специально проверены эталоны единиц измерения длины, установлено влияние капиллярных сил на высоту ртутного столба в манометре, изобретен дифференциальный барометр для измерения разности давления, получивший широкое применение в качестве высотомера при проведении топографических съемок. Исследования свойств газов перешли на изучение высших слоев атмосферы и далее на вопросы воздухоплавания и метеорологии. В 1875 г. Д. И. Менделеев предложил проект стратостата объемом около  $3600 \text{ м}^3$  с герметической гондолой для полетов в стратосферу (эта идея была реализована О. Пикаром лишь в 1924 г.). Д. И. Менделеевым был разработан и проект управляемого аэростата с двигателями. В августе 1887 г. Менделеев в одиночку совершил полет на воздушном шаре около города Клин и на высоте более 3000 м наблюдал солнечное затмение.



С исследованиями в области воздухоплавания и сопротивления среды связаны и работы Д. И. Менделеева в области кораблестроения и практического мореплавания. Д. И. Менделеев был инициатором создания в России первого бассейна для проведения экспериментов. Д. И. Менделеев активно сотрудничал с адмиралом С. О. Макаровым и всячески поддерживал идею последнего о создании крупного арктического ледокола. При участии С. О. Макарова и Д. И. Менделеева был построен ледокол "Ермак". В 1901–1902 гг. Д. И. Менделеев самостоятельно разработал проект высокоширотного экспедиционного ледокола и наметил морской путь для перевозки грузов через Северный Ледовитый океан.

После поездки летом 1876 г. на Всемирную промышленную выставку в Филадельфии (США) Менделеев всерьез заинтересовался нефтедобывающей промышленностью, совершенствованием технологии добычи угля, проблемой использования природных ресурсов в России. Им была издана книга, в которой проводился детальный сравнительный анализ состояния нефтяной промышленности в США и России и "мимоходом" сформулирована оригинальная теория происхождения нефти. В последующие годы Менделеевым был сконструирован непрерывно действующий нефтеперегонный аппарат. В течение 1880 г. Д. И. Менделеев работал на Константиновском нефтеперегонном заводе в окрестностях Ярославля, где провел исследования состава нефти и усовершен-

ствовал ряд своих технических изобретений. Именно Менделееву принадлежит идея о создании нефтеналивных судов для перевозки нефти и строительстве нефтепроводов. В 1888 г. он "переключился" на проблемы угледобывающей отрасли, для чего совершил две поездки в Донецкий район. Д. И. Менделеев досконально изучил технологию добычи и переработки угля, что позволило ему и здесь сформулировать ряд технических открытий и усовершенствований существующих методик.

В 1870-е гг. Д. И. Менделеев существенно дополняет свое учение о природе растворов. В 1887 г. выходит его фундаментальный труд "Исследование водных растворов по удельному весу", в котором излагается новый метод определения состава растворов – метод диаграмм состав – свойства. Менделеевым были проведены тщательнейшие эксперименты по определению плотностей различных растворов, его спиртометрические таблицы с небольшими поправками используют и сегодня.

Большое внимание уделял Д. И. Менделеев и педагогической деятельности. Его педагогический стаж составлял 35 лет. Он преподавал в Симферопольской и Одесской гимназиях, во 2-м Кадетском корпусе, Инженерной академии, Институте корпуса инженеров путей сообщения, Петербургском университете, на Высших женских курсах, в Технологическом институте. *"Поднять страну может только самостоятельная подготовка самостоятельных в научном отношении людей, которые могли бы других учить, а без этого никакие дальнейшие планы немыслимы"*, – писал Д. И. Менделеев в конце XIX в., а как это верно и актуально сегодня!

В 1880 г. Менделеев был выдвинут в члены Петербургской академии наук, однако его кандидатура не прошла: 11 из 19 академиков голосовали против.

В 1881 г. Менделеев расторг свой брак с Феозвой Никитичной и женился на 20-летней художнице Анне Ивановне Поповой. Знакомство с будущей женой состоялось на одном из вечеров, устраиваемых им каждую среду в своем доме. На "Менделеевских средах" собирались известные художники, музыканты, поэты. Среди гостей были Репин, Шишкин, Куинджи. Менделеев был интересным собеседником, эрудированным и остроумным.

В 1885 г. он вышел на пенсию, продолжая руководить лабораторией и читать лекции студентам Университета. В 1890 г. общественностью было торжественно отмечено 35-летие его научной деятельности.

Однако последующие события, связанные со студенческими волнениями и митингами, привели к отставке Менделеева и его вынужденному уходу из Университета.

Авторитет Д. И. Менделеева был необыкновенно высок среди представителей самых разнообразных сфер деятельности. Высокие государственные чины не считали зазорным обратиться к нему за советом. Его научный титул составляли более ста наименований. Почти все крупные учреждения (академии, университеты, научные общества) России и многих стран Европы и Америки избрали Д. И. Менделеева своим почетным членом.

Менделеев обладал поистине энциклопедическими знаниями, многие из них базировались на собственных экспериментальных исследованиях. Однако великий ученый не миновал и досадных ошибок, и заблуждений. Так, он категорически отвергал представления об электронном строении атома, не верил в возможность превращения одних элементов в другие путем ядерных реакций и в теорию радиоактивного распада, не принял теорию электролитической диссоциации. Основным его аргументом был тезис об отсутствии всякой взаимосвязи между электрическими и химическими явлениями.

В 1892 г. Менделеев стал хранителем Палаты мер и весов. В те годы он начал писать мемуары. "Всего более четыре предмета составили мое имя: периодический закон, исследования упругости газов, понимание растворов как ассоциаций и "Основы химии". Тут все мое богатство."

В 1899 г. Д. И. Менделеев совершил поездку на Урал. Его интересовали причины застоя уральской железорудной промышленности. Менделеевым был предложен грандиозный план превращения Урала в многопрофильный промышленный комплекс, подразумевающий рациональное использование его природных богатств, планомерное проведение геологоразведочных работ. При участии Менделеева в Елабуге был построен химический завод. Именно на нем впервые был осуществлен предложенный Менделеевым технологический процесс нитрования клетчатки, позволяющий получить пироколлодий – бездымный порох, выделяющий при взрыве минимальное количество твердых веществ.

В 1906 г. вышла книга Д. И. Менделеева "К познанию России", содержащая прогнозы великого ученого относительно дальнейшего развития отечественной промышленности и сельского хозяйства.

Из опубликованной Менделеевым 431 работы посвящено:

40 – химии,

106 – физической химии,





99 – физике,  
99 – технике и промышленности,  
36 – экономике,  
22 – географии,  
29 – другим областям знаний.

Менделеев не стал Нобелевским лауреатом из-за пустой формальности: основные его научные достижения относятся к периоду времени до 1901 года (а именно в 1901 г. были введены Нобелевские премии по химии).

Д. И. Менделеев умер 2 февраля 1907 г. в возрасте 73 лет от воспаления легких. Похоронен на Волковом кладбище Санкт-Петербурга.



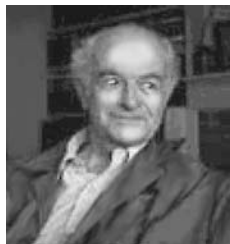
**ДЖИЛЬБЕРТ НЬУТОН ЛЬЮИС** (1875–1946) – американский ученый. Родился 23 октября 1875 г. в городке Уэймут близ Бостона. В 1896 г. окончил Гарвардский университет, в 1899 г. получил степень доктора философии. В 1900 г. отправился в Германию, где работал в основных в то время центрах физической химии – лабораториях Оствальда в Лейпциге и Нернста в Гёттингене. В 1901 г. вернулся в США, до 1903 г. и в 1906–1907 гг. работал в Гарвардском университете, в 1904–1905 гг. был управляющим Палаты мер и весов в Маниле (Филиппины). В 1907 полу-

чил место ассистента в Массачусетском технологическом университете в Кембридже, затем стал профессором этого университета. В 1912 г. получил место профессора Калифорнийского университета в Беркли, стал деканом химического колледжа при университете. Во время Первой мировой войны занимался разработкой способов защиты от отравляющих веществ.

Впервые ввел понятие активности. Однако более известен как создатель электронной теории валентности и первой модели ковалентной связи, а также автор теории кислот и оснований. Достиг значительных научных результатов в исследовании флуоресценции и фотохимических процессов. Впервые получил тяжелую воду  $D_2O$  (1933 г., совместно с Р. Макдональдом), выделил изотоп водорода дейтерий. Ряд работ посвящен теории кислот и оснований, комплексообразованию, растворимости, цветности органических соединений. В 1923 г. издал книгу "Валентность и строение атомов и молекул". В последующие годы активно пропагандировал в среде научной общественности идеи квантовой теории, предвещая ей большое будущее. Слыл новатором и большим оригина-

лом, подчас шокируя коллег неординарностью своих научных убеждений. Так, Льюис утверждал, что свет распространяется не по всем направлениям от источника, а исключительно в направлении наблюдателя.

**ЛАЙНУС КАРЛ ПОЛИНГ (1901–1994)** – дважды лауреат Нобелевской премии: в 1954 г. – премия по химии, в 1963 г. – премия мира. Родился в Портленде (штат Орегон), в семье фармацевта. Полинг-старший умер, когда его сыну исполнилось 9 лет. С детства увлекался наукой – коллекционировал насекомых и минералы. В 13-летнем возрасте один из друзей приобщил его к химии, и будущий



ученый начал ставить опыты. Делал он это дома, а посуду для опытов брал у матери на кухне. Посещал Вашингтонскую среднюю школу в Портленде, но не получил аттестата зрелости. Тем не менее он записался в Орегонский государственный сельскохозяйственный колледж (позже он стал Орегонским государственным университетом) в Корваллисе, где изучал химическую технологию, химию и физику. Чтобы поддержать материально себя и мать, он подрабатывал мытьем посуды и сортировкой бумаги. Будучи на редкость одаренным студентом, был принят на работу ассистентом на кафедру количественного анализа за год до окончания обучения. На последнем курсе стал ассистентом по химии, механике и материалам. Получив в 1922 г. степень бакалавра естественных наук в области химической технологии, приступил к подготовке докторской диссертации по химии в Калифорнийском технологическом институте в Пасадене.

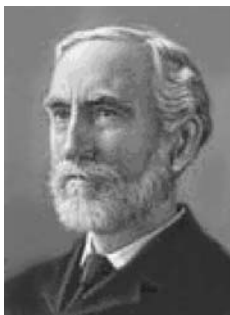
Работал со Шрёдингером и Бором. Применил квантово-механическую теорию к химической связи, разработал теорию валентных связей, шкалу электроотрицательности, достиг значительных результатов в области биохимии. Активно боролся против ядерного вооружения. С 1966 г. занялся исследованиями биологического действия витамина С, активно пропагандируя необходимость его применения в медицинской практике в качестве лекарственного препарата (в частности, при заболеваниях гриппом). Сам принимал ежедневно большие дозы витамина С, полагая, что он является лекарством от всех болезней.

**ГЕРМАН ИВАНОВИЧ ГЕСС (1802–1850)** – русский химик, академик Петербургской АН (с 1830 г.). Родился в Женеве. Окончил Дерптский университет (доктор медицины, 1825 г.). Совершенствовал образование в Стокгольмском университете (1825 г.). С 1830 г. – профессор Петербургского технологического института, в 1832–1849 гг. – Петербургского горного института. Один из



основоположников термохимии. Значительно раньше Х. Томсена и П. Бергто выдвинул (1840 г.) положение, согласно которому величины тепловых эффектов реакции могут служить мерой химического родства. Открыл (1840 г.) основной закон термохимии (закон Гесса). Доказал (1842 г.), что при смешении нейтральных солевых растворов тепловой эффект отсутствует (правило термонеutrальности). Установил, что при нейтрализации 1 моль эквивалента любой сильной кислоты сильным основанием

всегда выделяется одинаковое количество теплоты. Открыл и определил (1830–1834 гг.) состав четырех новых минералов – вертита, уваровита, гидроборацита и фольборгита. Предложил (1833 г.) способ получения теллура из теллурида серебра – минерала, который был им впервые изучен. Изучал (1832 г.) оксиды кобальта. Установил катализирующие и адсорбционные свойства мелкодробленой платины. Одним из первых изучал состав кавказских нефтей. Написал учебник "Основания чистой химии" (1831 г.), выдержавший семь изданий. В его честь теллурид серебра назван гесситом.



**ДЖОЗАЙЯ УИЛЛАРД ГИББС** (1839–1903) – американский физикохимик, один из основателей химической термодинамики. Окончил Йельский университет (доктор философии, 1863 г.). В сорок лет был избран членом Национальной академии наук США, хотя опубликовал перед этим всего три статьи.

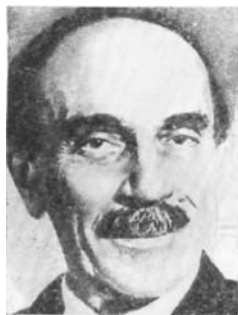
Всю свою жизнь прожил в тихом маленьком городке Нью-Хейвен в семье двух своих сестер и шурина. Тихий провинциальный городок – американская "глубинка" – давал Гиббсу все, что нужно для работы: спокойную размеренную жизнь среди родных, необходимые книги в библиотеке, свободное время для размышлений, живописные окрестности для прогулок. От дома было полквартилы до школы, где учился Гиббс в юности, один квартал до колледжа, где он провел студенческие годы, два квартала до университета, где он преподавал, и столько же до кладбища, где он был похоронен. На досуге Гиббс иногда угощал домочадцев собственноручно приготовленными изысканными салатами, которые назывались вполне научно – "гетерогенные равновесия"... Отличался скромностью, приветли-

востью, всегда был стройным и подтянутым, никогда никуда не опаздывал. Никогда не проявлял ни малейшего высокомерия в общении с людьми.

В возрасте 22 лет у него сильно ухудшилось зрение. Не найдя помощи у окулиста, он самостоятельно, изучив соответствующую литературу, установил диагноз – астигматизм, рассчитал цилиндрические линзы для очков и сам их изготовил.

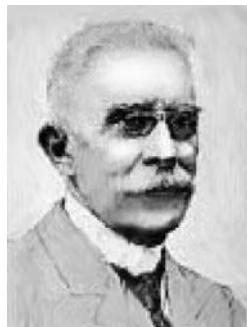
В 1900 г. в Нью-Йоркском университете было построено специальное здание с длинным узким залом – галерея славы великих американцев. Там можно увидеть скульптурные бюсты авторов величайших достижений в области науки и культуры: Франклина, Морзе, Фултона (изобретателя парохода), писателей Купера, По, Твена. Бюст Гиббса был установлен там почти через 50 лет после его смерти.

**НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕМЕНОВ** (1896–1986) – советский физикохимик. Родился в Саратове. Окончил Петроградский университет (1917 г.). Работал в Томском университете, Петроградском (позже Ленинградском) физико-химическом институте, в Ленинградском политехническом институте. С 1931 г. директор Института химической физики АН СССР.



На основе изучения пределов воспламенения при окислении паров фосфора, водорода, оксида углерода(II) и др. открыл новый тип химических процессов – разветвление цепных реакций. В монографии "Цепные реакции" Н. Н. Семенов впервые изложил теорию цепных реакций и показал их значение для современной химии. Лауреат Нобелевской премии 1956 г.

**АНРИ ЛУИ ЛЕ ШАТЕЛЬЕ** (1850–1936) – член Парижской академии наук, президент Французского химического общества. Широко известен как автор закона смещения химического равновесия. Одним из первых применил термодинамические понятия и закономерности к химии. Не стал Нобелевским лауреатом по формальной причине: Нобелевская премия была учреждена в 1901 г., позже, чем были опубликованы результаты его научных исследований. Был главой большой семьи: три сына, четыре дочери, тридцать четыре внука и шесть правнуков.





**ФРИДРИХ ВИЛЬГЕЛЬМ ОСТВАЛЬД** (1853–1932) – немецкий физикохимик, один из основателей физической химии. Благодаря его работам физическая химия была признана самостоятельной дисциплиной. Сформулировал закон разбавления, установил механизм действия индикаторов. Нобелевский лауреат по химии (работы по изучению катализа) 1909 г. Разработал технологический процесс окисления аммиака с помощью платинового катализатора в промышленном цикле

производства азотной кислоты. Долгое время не принимал теорию строения атома, согласился с существованием атомов лишь к 1906 г. Был последователем принципов австрийского физика и философа Эрнста Маха, считавшего, что ученые не должны создавать теорий и моделей, основанных на косвенных доказательствах и абстракциях, их удел – прямые и точные измерения.

В возрасте сорока лет Оствальд имел весьма эффектную внешность: совершенно седые волосы, высокий лоб, огненно-рыжие борода и усы, живые выразительные глаза... Оствальд испытывал отвращение к примерке одежды и обуви, стрижке волос, не терпел зубных врачей и никогда не лечил зубов, а с секретарем общался с помощью велосипедного звонка, который собственноручно установил на двери своего кабинета. Свои статьи, записки и письменные поручения он складывал в корзину, выставлял за дверь и звонил. Секретарь забирал корзину в свою комнату и выполнял работу, а потом возвращал корзину на место. С 1906 г., оставив государственную службу, Оствальд поселился с семьей на даче в Гроссботене близ Лейпцига. Там он организовал свою лабораторию "Энергия", где и продолжил физико-химические исследования.



**СВАНТЕ АВГУСТ АРРЕНИУС** (1859–1927) – шведский химик, первый директор Нобелевского физико-химического института в Стокгольме (со дня его основания в 1905 г. и до конца своей жизни), член комиссии по присуждению Нобелевских премий. Лауреат Нобелевской премии 1902 г. "За чрезвычайные заслуги в развитии химии и создании теории электролитической диссоциации". Однако на первых порах его теория не встретила одобрения и понимания у коллег. Мысль о том, что в растворе хлорида натрия "натрий

и хлор отделены друг от друга" считалась многими бессмыслицей. Как это ни парадоксально, но даже такой революционер научной мысли, как Д. И. Менделеев, был ярым противником теории электролитической диссоциации. Диссертационная работа Аррениуса "О диссоциации растворенных в воде веществ", представленная им к защите в 1884 г., получила оценку "не без похвалы", что по сегодняшним меркам означает "удовлетворительно". Более всего известен своим уравнением, определяющим температурную зависимость константы скорости реакции.

Веселый и добродушный великан Сванте Аррениус, настоящий "сын шведской сельской местности", всегда был душой общества, располагал к себе коллег и просто знакомых. Он был дважды женат; его двух сыновей звали Олаф и Свен. Он получил широкую известность не только как физикохимик, но и автор множества учебников, научно-популярных статей и книг по геофизике, астрономии, биологии и медицине.

**АЛЬФРЕД БЕРНАРД НОБЕЛЬ** (1833–1896) – "динамитный король", удачливый коммерсант и талантливый инженер-химик. Серьезного образования не получил: одногодичный курс обучения в одном из лицеев Стокгольма. С 1842 г. жил в Петербурге, где самостоятельно изучил физику, химию, овладел русским, английским, французским и итальянским языками. Получил более 350 патентов на изобретения – преимущественно взрывчатых веществ, порохов и детонаторов. Им было построено более 90 заводов (в одной только Германии – 23 динамитных завода),



на которых производили нитроглицерин, динамит, бездымные порохи и другие виды взрывчатки. С 1890 г. жил на вилле "Мое гнездо" в Сан-Ремо (Италия), где была оборудована прекрасная химическая лаборатория. Отличался нелюдимостью и мрачным, циничным характером. В отличие от многих современных ему воротил делового мира, Нобеля можно было назвать скорее "спартанцем", так как он никогда не курил, не употреблял спиртного, избегал карт и других азартных игр. Свободно владел французским, немецким, русским и английским языками.

Весь свой капитал (более 33 млн. шведских крон или 9 млн. долларов) завещал человечеству, распорядившись распределять премии "тем, кто в течение прошедшего года принес наибольшую пользу человечеству". Сообщения о новых лауреатах публикуются обычно 21 октября – в день рождения Нобеля, а официальная церемония вручения премии происходит 10 декабря – в день его

смерти. Размер Нобелевской премии ныне превышает миллион долларов.

### **Нобелевские премии по химии**

С 1901 по 1999 гг. – 131

47 – США

27 – Германия

23 – Великобритания

7 – Франция

5 – Швейцария

4 – Швеция

3 – Голландия

3 – Канада

по 1 – 12 стран (в том числе Россия: Н. Н. Семенов "За разработку теории цепных химических реакций", 1956 г.)



**ЯКОБ ХЕНДРИК ВАНТ-ГОФФ** (1852–1911) – голландский химик, один из основателей современной физической химии. Первый Нобелевский лауреат (1901 г.). После защиты докторской диссертации долгое время не мог найти работу, получая отказы даже в должности школьного учителя химии. Давал частные уроки по химии и физике, пока, наконец, не получил должность доцента в ветеринарной школе. Приобрел известность в научных кругах после опубликования им работы по структурам молекул, заложившей основы стереохимии – науки, изучающей пространственное

строение молекул. Один из авторов физической теории растворов, исследователь явления осмоса. Опубликовав в 1884 г. работу "Очерки химической динамики", заложил фундамент химической кинетики.



**ВАЛЬТЕР ГЕРМАНН НЕРНСТ** (1864–1941) – немецкий физикохимик, автор формулировки третьего начала термодинамики, теории электродвижущих сил, Нобелевский лауреат по химии 1920 г. Обладал, по словам А. Эйнштейна, "гениальной страстью к познанию неведомого". Был не только теоретиком, но и умелым изобретателем, создал свинцовый аккумулятор и электрическую "лампу Нернста" со стерженьком накаливания из оксидов

циркония, тория и иттрия.

Выйдя на пенсию, занялся разведением карпов, обосновав свой выбор так: "Нужно разводить животных, которые находятся в термодинамическом равновесии с окружающей средой. Почему на свои деньги я должен отапливать вселенную?"

**ЛУИДЖИ ГАЛЬВАНИ** (1737–1798) – итальянский анатом и физиолог. Родился 9 сентября 1737 г. в Болонье. В 1759 г. окончил Болонский университет, в 1762 г. получил степень доктора медицины, защитив диссертацию на тему "О костях". Преподавал медицину в Болонском университете, откуда незадолго до смерти был уволен за то, что отказался принести присягу Цизальпинской республике, основанной в 1797 г. Наполеоном Бонапартом. Известность Гальвани принесли его опыты по изучению мышечных сокращений. О том, что электрический разряд приводит к сокращению мышц животных, было известно давно, однако Гальвани



заметил, что разряд оказывает воздействие и на расстоянии, что побудило его заняться изучением воздействия атмосферного электричества на мышцы. Гальвани проводил свои опыты во время грозы. Но однажды совершенно случайно он отметил сокращение мышцы в момент случайного прикосновения лапок лягушки, висевших на медных крючках, к железной решетке. Проверив свои результаты на мышцах различных животных, используя различные металлы (железо, медь, цинк, золото), Гальвани предположил, что электричество существует внутри мышц животных и благодаря такому "животному электричеству" мышцы заряжаются подобно лейденской банке. Результаты наблюдений и теорию "животного электричества" он изложил в 1791 г. в работе "Трактат о силах электричества при мышечном движении". Открытие Гальвани послужило основой для создания медицинских приборов, регистрирующих изменение электрических потенциалов людей и животных, к которым относится, например, электрокардиограф. Имя Гальвани дало название химическим источникам тока – гальваническим элементам. Однако создателем подобных электрохимических систем стал итальянский физик Алессандро Вольта, который развил идеи Гальвани и дал наблюдаемым им эффектам правильную физическую трактовку (1794 г.). Именно



Вольта ввел в обиход название "гальванические элементы" в честь своего выдающегося предшественника.

Умер Гальвани в Болонье 4 декабря 1798 г. в нищете и одиночестве.



**АЛЕССАНДРО ВОЛЬТА (1745–1827)** – итальянский физик и физиолог. Родился 18 февраля 1745 г. в Комо близ Милана в обеспеченной и образованной семье. Образование получил в школе ордена иезуитов в Комо, где обнаружил способности к риторике и проявил интерес к научным исследованиям. В 24-летнем возрасте опубликовал первую научную работу. В 1774–1779 гг. преподавал физику в гимназии в Комо. К этому времени относятся его исследования по химии и изготовление ряда

физических и химических приборов. Электрофор (прибор, наглядно иллюстрирующий электризацию тел с помощью индукции), конденсатор, чувствительный соломенный электроскоп с конденсатором, водородная лампа, эвдиометр (прибор для получения воды из кислорода и водорода с помощью электрической искры) принесли Вольта громкую известность в научных кругах. В 1815 г. он стал ректором философского факультета Падуанского университета, в 1819 г. ушел в отставку.

В 1792 г., заинтересовавшись опытами Л. Гальвани с "животным" электричеством, Вольта решил воспроизвести их результаты и очень скоро пришел к выводу, что наблюдаемый эффект имеет не физиологическую, а физическую природу. Он установил важность использования в качестве электродов разнородных металлов и поставил опыты с разными электродами. Оказалось, что физиологическое раздражение нервов тем сильнее, чем дальше отстоят друг от друга два металла в некотором ряду, в котором металлы представлены в следующей последовательности: цинк, олово, свинец, железо, латунь, серебро, ртуть. Этот знаменитый ряд напряжений (активностей) Вольта и составлял суть эффекта. Мышца лягушки была лишь пассивным, хотя и очень чувствительным электрометром, а активными компонентами системы являлись металлы, от контакта которых и происходила их взаимная поляризация (возникала контактная разность потенциалов). Пытаясь повысить контактное напряжение, Вольта строил цепи из разных металлов, что привело его к изобретению, произведшему революцию в науке об электричестве: в 1800 г. он сконструировал первый источник постоянного тока – "вольтов столб". Устройство состояло из 20 пар медных и цинковых кружочков, ко-

торые были разделены суконными прокладками, смоченными соленой водой. В 1801 г. Вольта был приглашен во Францию для демонстрации "столба". Одна из таких демонстраций, на которой присутствовал Наполеон, была проведена следующим образом: гренадеры, выстроенные полукругом, взяли за руки, а крайние в цепи прикоснулись к концам вольтова столба. Вследствие непроизвольного сокращения мышц все гренадеры одновременно подпрыгнули, что вызвало бурный восторг присутствующей на демонстрации публики. Вольта был награжден золотой медалью и получил титул графа.

Именем Вольты названа единица разности потенциалов и напряжения.

Умер Вольта в Комо 5 марта 1827 г.

**ЧАРЛЬЗ MARTIN ХОЛЛ (1863–1914)**

родился в маленьком американском городке Оберлин близ Кливленда (штат Огайо). Экспериментировал с минералами с 12-ти лет, превратив маленький деревянный сарай за домом в импровизированную лабораторию. На одном из занятий в колледже услышал от профессора химии и минералогии Фрэнка Джуэтта о том, что разработка дешевого способа получения алюминия в промышленном масштабе сулит автору не только почет и славу, но и огромное состояние. Чистый оксид алюминия плавится при температуре  $2050^{\circ}\text{C}$  и не растворяется в воде, а чтобы получить алюминий, оксид надо подвергнуть электролизу. Необходимо было найти способ снизить температуру плавления глинозема хотя бы до  $1000^{\circ}\text{C}$ ; только при этом условии алюминий мог стать технически важным металлом. 21-летний Холл загорелся этой идеей. Он оснастил свою домашнюю лабораторию самодельным и взятым напрокат оборудованием и потратил на решение проблемы удешевления получения алюминия всего один год. Ему ассистировала сестра Джулия. В качестве источника тока для проведения реакции электролиза использовалась батарея, построенная из множества гальванических элементов Бунзена, составленных из угольных катодов, находящихся в концентрированной азотной кислоте, и цинковых анодов, погруженных в разбавленную серную кислоту. При этом расход цинка был весьма значительным: на каждый грамм выделенного алюминия приходилось затрачивать почти 16 граммов цинка. В качестве исходного сырья Холл использовал раствор оксида алюминия в расплавленном криолите – к оксиду алюминия добавлялась смесь трифторида алюминия



и фторида натрия, что по составу соответствовало природному материалу криолиту ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Использование криолита позволило существенно снизить температуру плавления, а следовательно, и затраты энергии, что в итоге снизило и стоимость получаемого алюминия. 23 февраля 1886 г. сияющий Холл пришел к профессору Джуэтту и с традиционным американским возгласом “Я сделал это!” протянул ему ладонь, на которой лежало около десяти маленьких алюминиевых шариков (в настоящее время эти шарики хранятся в Американской алюминиевой компании в Питсбурге). Если в 1852 г. стоимость алюминия в США составляла 545 долларов за фунт, то после открытия Холла цена упала до 15 центов за фунт.

Памятник Холлу в его родном колледже изготовлен из алюминия.



**БОРИС СЕМЕНОВИЧ ЯКОБИ (Мориц Герман фон Якоби)** (1801–1874) – физик и электротехник. Родился в Германии, в Потсдаме, с 1835 г. жил в России. Академик Петербургской АН (1847 г.; член-корр. с 1838 г.). Учился в Берлинском и Гёттингенском университетах. Окончив в 1823 г. Гёттингенский университет “по физико-математическому разряду”, он вынужден был до 1833 г. работать архитектором в строительном департаменте Пруссии. В 1834 г. решил переехать в Кё-

нигсберг, где в университете преподавал его брат. В 1835 г. был приглашен на должность профессора в Дерптский университет.

Еще 1834 г., работая архитектором в Кенигсберге, собрал первый электродвигатель “вращательного действия”. Однако наиболее плодотворный период его деятельности связан с Россией. Благодаря ориентации русского правительства на использование электромагнетизма в военных целях Якоби получил в России достаточно широкие возможности для проведения своих исследований. В 1837 г. он был вызван в Петербург для постановки опытов по приведению в движение судов с помощью изобретенного им двигателя.

Одновременно (и независимо) с Джоном Даниэлем создал цинк-медный гальванический элемент, впервые используя в качестве электролита растворы солей. Занимался вопросами практического применения реакции электролиза. Проводя электролиз солей меди, пришел к мысли о возможности изготовления медных копий с любых предметов, что послужило началом развития гальванопластики. Впервые в мире изготовил клише для печатания бумажных денежных знаков путем электролитического наращи-

вания меди. Приспособил платиново-цинковый элемент У. Гроува для питания электродвигателя лодки и плавал на ней по Неве, изумляя петербургскую публику. Создал несколько типов телеграфных аппаратов (1840–1850). Исследовал электромагниты (совместно с Э. Х. Ленцем). Труды по военной электротехнике, электрическим измерениям, метрологии.

Принял русское подданство и считал Россию "вторым отечеством, будучи связан с ней не только долгом подданства и тесными узами семьи, но и личными чувствами гражданина".

**ГЭМФРИ ДЭВИ** (1778–1829) – англичанин, заслуживший славу великого изобретателя. Крылатая фраза той эпохи: "Два великих события потрясли Англию в 1815 г.: победа Веллингтона над Наполеоном и победа Дэви над рудничным газом." Дэви изобрел новую конструкцию шахтерской лампы, самостоятельно опробовав ее в шахте, чем предотвратил взрывы рудничного газа и гибель шахтеров. Иначе чем "благодетель человечества" его в газетах не называли.



Ни один ученый не открыл столько элементов, сколько открыл Дэви. Именно он впервые получил электролизом калий, натрий, барий, кальций, стронций, магний, бор. Дэви не раз играл со смертью: он обожал острые ощущения, был самонадеян, беззаботен, не принимал никаких мер предосторожностей при работе. После получения натрия и калия серьезно заболел, предположительно отравившись плавиковой кислотой. Однажды во время опытов с неизвестными металлами произошло несчастье: расплавленный калий попал в воду, произошел взрыв, в результате которого Дэви жестоко пострадал. Неосторожность обернулась для него потерей правого глаза и глубокими шрамами на лице. Ему принадлежит первое получение "закиси азота" – оксида азота(I), он же установил наркотические свойства этого оксида, случайно избавившись с его помощью от зубной боли. Последнее открытие стало сенсацией в Лондоне и сделало его знаменитым в самых широких кругах общества. Со всех концов Англии к нему приезжали "подышать веселящим газом". Создавались "клубы любителей веселящего газа". Дэви был блестящим оратором. На его лекции ходили даже поэты, по их словам, для обогащения своего запаса слов и метафор.

**МАЙКЛ ФАРАДЕЙ** (1791–1867) – английский физик и химик, один из первых исследователей электричества и магнетизма. Сын кузнеца, учился в школе для бедных детей. Не получив систематического образования в детстве, был вынужден с 14 лет



работать помощником переплетчика. Близость к книгам и возможность их читать восполнили отсутствие образования. Интерес к науке привел его к Гэмфри Дэви, который принял его на работу в свою лабораторию в качестве ассистента и по сути дела камердинера. Результатами работы в лаборатории Дэви стало открытие двух новых хлоридов углерода, получение жидкого хлора, выделение бензола. В 1825 г. стал заведующим лабораторией. В последующие годы за-

нимался экспериментальным изучением электролиза, сформулировал его законы, открыл явление электромагнитной индукции. Ввел в практику многие термины, которые мы используем сегодня, например ион, электрод, анод, катод.

В результате опубликовал тридцать серий "Экспериментальных исследований по электричеству", состоящих из 3430 параграфов и составляющих фундаментальные основы соответствующих разделов физики и химии, а чуть позже – "Экспериментальные исследования по химии и физике". На вопросы о секретах своих научных успехов неизменно отвечал: "Очень просто: я всю жизнь учился и работал, работал и учился".

# МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

## ПЕРЕЧЕНЬ БАЗОВЫХ УМЕНИЙ ПО КУРСУ ХИМИИ

№	Тема	Необходимо уметь
1	Строение атома	<p>Определять состав ядра (число протонов и нейтронов) атома данного элемента.  Составлять уравнения ядерных реакций.  Составлять электронную формулу атома.  Находить валентные электроны атома.  Распределять валентные электроны по квантовым ячейкам.  Определять спиновую валентность элемента в стационарном и возбужденных состояниях</p>
2	Периодическая система Д. И. Менделеева	<p>Объяснять связь между положением элемента в таблице (период, группа подгруппа) и электронной конфигурацией его атомов (номер последнего энергетического уровня, число валентных электронов, электронное семейство).  Сравнивать (в терминах "больше – меньше") степень проявления металлических и неметаллических свойств, величины энергий ионизации, энергий сродства к электрону, электроотрицательности элементов, расположенных в одном и том же периоде или в одной и той же подгруппе таблицы.  Сравнивать силу кислот и оснований на основании положения соответствующих элементов в таблице.  Составлять химические формулы высших оксидов и гидроксидов элементов на основании их положения в таблице.  Анализировать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений элементов на основании их положения в таблице</p>
3	Химическая связь и строение молекул	<p>Определять тип химической связи (ковалентная неполярная, ковалентная полярная, ионная) по разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов.</p>

№	Тема	Необходимо уметь
4	Химическая термодинамика	<p>Характеризовать ковалентные молекулы с помощью теории Льюиса (электронные схемы молекул) и определять кратность связи.</p> <p>Изображать схемы перекрывания атомных орбиталей (метод ВС) и делать выводы о геометрии молекул.</p> <p>Строить энергетические диаграммы уровней в молекуле и составлять электронные формулы молекул (метод МО)</p> <p>Производить вычисления изменений термодинамических функций состояния (<math>\Delta H</math>, <math>\Delta S</math>, <math>\Delta G</math>) в ходе химической реакции.</p> <p>Определять экзо- или эндотермический характер реакции по величине <math>\Delta H</math>.</p> <p>Анализировать характер изменений неупорядоченности состояния реакционной системы по величине <math>\Delta S</math>.</p> <p>Прогнозировать принципиальную возможность самопроизвольного протекания реакции по величине <math>\Delta G</math></p>
5	Химическая кинетика	<p>Составлять кинетическое уравнение химической реакции, вычислять порядки реакции по экспериментальным данным.</p> <p>Вычислять, во сколько раз увеличится или уменьшится скорость реакции при заданном изменении концентраций веществ или общего давления в системе.</p> <p>Производить вычисления изменений скорости реакции при заданном изменении температуры с помощью формулы Вант-Гоффа</p>
6	Химическое равновесие	<p>Прогнозировать направление смещения равновесия при изменении внешних условий (температура, давление, концентрации веществ) на основании принципа Ле Шателье.</p> <p>Подбирать условия (повышение или понижение температуры, повышение или понижение внешнего давления, добавление или удаление каких-либо веществ) для преимущественного протекания одной из двух противоположно направленных реакций.</p> <p>Составлять выражение для константы равновесия</p>

№	Тема	Необходимо уметь
7	Растворы электролитов	<p>Проводить классификацию электролитов по их силе (сильные и слабые).</p> <p>Составлять выражение для константы диссоциации слабого электролита.</p> <p>Составлять ионно-молекулярные уравнения реакций.</p> <p>Прогнозировать возможность обменного взаимодействия между данными электролитами</p>
8	Окислительно-восстановительные реакции	<p>Прогнозировать поведение веществ в окислительно-восстановительных реакциях (только окислитель, только восстановитель, окислительно-восстановительная двойственность) по величинам степеней окисления атомов (высшая, низшая, промежуточная).</p> <p>Составлять электронные уравнения процессов окисления и восстановления.</p> <p>Расставлять коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции методом электронного баланса.</p> <p>Определять тип окислительно-восстановительной реакции (межмолекулярная, внутримолекулярная, диспропорционирование)</p>
9	Электрохимия	<p>Прогнозировать поведение металлов в электрохимической системе по их положению в таблице стандартных электродных потенциалов.</p> <p>Составлять электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при работе химического источника тока, при контактной электрохимической коррозии, при электролизе.</p> <p>Выводить уравнение рабочей реакции гальванического элемента, коррозионного процесса при электрохимической коррозии, схемы электролиза.</p> <p>Составлять электрохимическую схему гальванического элемента.</p> <p>Производить расчеты электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента.</p> <p>Прогнозировать возможность участия молекул воды в электродных реакциях при электролизе водных растворов веществ.</p> <p>Производить расчеты масс (для газов – объемов) веществ, выделяющихся на электродах в процессе электролиза</p>



## ТИПОВЫЕ ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ПО КУРСУ ХИМИИ

1. Сколько протонов и нейтронов содержит ядро атома элемента ...?
2. Атомы каких элементов имеют на внешнем уровне электронную конфигурацию...?
3. Какова максимальная емкость... подуровня?
4. Какая последовательность расположения орбиталей соответствует порядку заполнения их электронами?
5. Какие квантовые числа полностью характеризуют энергию электрона? электронную орбиталь?
6. Какая электронно-графическая формула соответствует правилу Хунда?
7. Сколько... (*s*, *p*, *d* или *f*) орбиталей имеется на ... (номер) энергетическом уровне ?
8. Какая электронно-графическая формула соответствует значению спиновой валентности, равной...?
9. Сколько валентных электронов у атома, электронная формула которого имеет вид: ...?
10. Какие значения квантовых чисел *n* и *l* характеризуют валентные электроны атома...?
11. Какова электронная формула атома...?
12. Какой из элементов относится к... (*s*, *p*, *d* или *f*) семейству?
13. Атомы какого элемента... (номер) периода имеют... (число) *s*-, *p*- или *d*-электронов на... (номер) уровне?
14. В каких периоде, группе и подгруппе находится элемент, электронная формула которого имеет вид: ...?
15. Какой из элементов имеет наибольший (наименьший) атомный радиус?
16. Какой из элементов имеет наибольшую (наименьшую) энергию ионизации? энергию сродства к электрону? электроотрицательность?
17. Какой из элементов образует оксид состава... (например,  $\text{Э}_2\text{O}_5$ )? гидроксид состава... (например,  $\text{Э}(\text{OH})_3$ )? кислоту состава... (например,  $\text{HЭO}_4$ )?
18. Какое из оснований является наиболее (наименее) сильным?
19. У какого из элементов наиболее (наименее) выражены металлические (неметаллические) свойства?
20. Какой тип химической связи имеется в молекуле...?
21. С каким элементом... (название элемента) образует наиболее (наименее) полярную химическую связь?
22. В каком из соединений химическая связь наиболее (наименее) полярна?

23. Какая из молекул обладает наибольшей (наименьшей) величиной электрического дипольного момента?
24. В какой из молекул имеется ординарная (двойная, тройная) ковалентная связь?
25. Какие орбитали атома... участвуют в образовании связи с атомами..., если известно, что молекула... имеет... (линейную, треугольную, пирамидальную, тетраэдрическую) форму?
26. Как можно (повышением или понижением температуры, повышением или понижением давления, повышением или понижением концентрации веществ, участвующих в реакции) сместить равновесие вправо (влево) в системе: ... (уравнение реакции, знак  $\Delta H$ )?
27. Укажите краткую ионную форму для молекулярного уравнения.
28. Укажите молекулярную форму для краткого ионного уравнения.
29. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса: ... (схема реакции). Укажите коэффициенты при окислителе и восстановителе.
30. На электродах выделяются: ... и ... . Водный раствор какой соли подвергается электролизу?
31. Какой металла можно использовать для защиты данного металла от коррозии в качестве: ... (анодного покрытия, катодного покрытия, протектора)?

# МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

## Глава 1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Размеры атома:  $\approx 10^{-8}$  см

Размеры ядра:  $\approx 10^{-12}$ – $10^{-13}$  см

Плотность ядерного вещества:  $\approx 10^{14}$  г/см<sup>3</sup>

### Субатомные частицы

Частица	Масса покоя		Заряд	Автор открытия (дата)
	кг	а. е. м.	условная единица	
ЭЛЕКТРОН	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$5,48 \cdot 10^{-4}$	–1	Томпсон (1897 г.)
ПРОТОН	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007277	+1	Резерфорд (1914 г.)
НЕЙТРОН	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0	Чедвик (1932 г.)

### Модели атома

1. **Модель Томсона** (1903 г.). В положительно заряженной материальной субстанции "вкраплены" отрицательно заряженные электроны.
2. **Ядерная модель Резерфорда** (1910 г.). Атом состоит из тяжелого положительно заряженного ядра крайне малых размеров и движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов.
3. **Планетарная модель Резерфорда – Бора** (1913 г.). Электроны движутся вокруг ядра по устойчивым круговым орбитам, которым отвечают различные значения энергии. Переход с одной орбиты на другую сопровождается дискретным поглощением или выделением энергии.
4. **Квантовомеханическая модель атома.**  
1900 г. – М. Планк ввел понятие энергетического кванта.  
1905 г. – А. Эйнштейн постулировал существование фотонов – квантов излучения – для объяснения фотоэлектрического эффекта; возникло представление о двойственной (корпускулярно-волновой) природе света.  
1924 г. – Л. де Бройль распространил это представление на электрон.

- 1925 г. – В. Паули сформулировал свой принцип запрета: *в атоме не может быть электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.*
- 1925 г. – С. Гаудсмит и Д. Уленбек ввели понятие спина электрона.
- 1926 г. – Э. Шрёдингер предложил волновое уравнение для описания движения субатомных частиц.
- 1927 г. – В. Гейзенберг сформулировал принцип неопределенности: *невозможно одновременно и точно определить положение и скорость микрочастицы.*
- 1928 г. – К. Дэвиссон, Л. Джермер и Д. Томпсон экспериментально подтвердили волновую природу электрона.
- 1927 г. – М. Борн дал вероятностную интерпретацию волновой функции.
- 1928 г. – П. Дирак теоретически обосновал корпускулярно-волновой дуализм с помощью матричного метода, разработал релятивистскую квантовую теорию.
- 1950-е гг. – создание квантовой электродинамики.

### Квантовые числа

№	Название	Обозначение	Принимаемые значения	Что характеризует
1	Главное	$n$	1, 2, 3, ...	Энергетический уровень
2	Орбитальное	$l$	0, 1, 2, ..., $n - 1$	Форму орбитали, энергетический подуровень
3	Магнитное	$m_l$	$-l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$	Пространственную ориентацию орбитали
4	Спиновое	$m_s$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	Собственный импульс электрона

**Состояние электрона в атоме** – набор четырех квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$

**Атомная орбиталь** – набор трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m_l$

### Обозначения энергетических подуровней

Значение орбитального квантового числа $l$	Обозначение
0	$s$
1	$p$
2	$d$
3	$f$

## Электронные формулы атомов

Чтобы составить электронную формулу атома, необходимо знать следующее:

1. **Систему обозначений:**  $nl^x$  ( $n$  – номер энергетического уровня: 1, 2, 3, ...;  $l$  – буквенное обозначение подуровня:  $s, p, d, f$ ;  $x$  – число электронов).

**Примеры:**  $5s^2$  – два электрона на  $s$ -подуровне пятого энергетического уровня ( $n = 5, l = 0$ ),

$4d^8$  – восемь электронов на  $d$ -подуровне четвертого энергетического уровня ( $n = 4, l = 2$ ).

2. **Последовательность заполнения энергетических подуровней:**

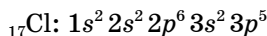
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < \dots$$

(каждый подуровень заполняется только после того, как полностью застроится предыдущий в этом ряду).

3. **Максимальную емкость подуровней:**

$s$ – 2 электрона	$d$ – 10 электронов
$p$ – 6 электронов	$f$ – 14 электронов

**Пример:** электронная формула атома хлора представляет собой распределение семнадцати электронов данного атома по энергетическим подуровням и имеет вид:

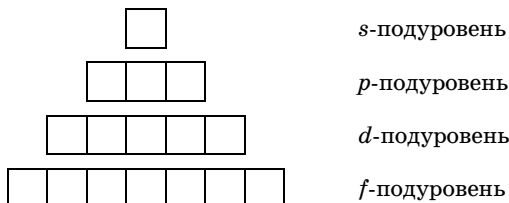


**Краткая форма записи электронной формулы:** электроны, находящиеся на полностью застроенных энергетических уровнях, представляются символом соответствующего благородного газа, далее указывается распределение остальных электронов.

**Пример:** краткая электронная формула атома хлора:



## Квантовые ячейки



## Распределение электронов по квантовым ячейкам

Правило Хунда: первоначально каждому электрону предоставляется отдельная квантовая ячейка (неспаренные электроны с параллельными спинами), следующие электроны поступают в уже занятые ячейки, для них значения  $m_s$  имеют противоположный знак – спаренные электроны).

**Обозначения:**  $\uparrow m_s = +\frac{1}{2}$ ,  $\downarrow m_s = -\frac{1}{2}$

**Примеры:** 6 электронов занимают квантовые ячейки  $f$ -подуровня:



$f$ -подуровень

для девяти электронов схема приобретает вид:



$f$ -подуровень

## Электронно-графические формулы атомов



**Валентные электроны** – электроны внешнего энергетического уровня, а также предпоследнего  $d$ -подуровня, если он застроен неполностью.

## Ядро

**Обозначения нуклида:**



верхний индекс – массовое число  $A$ ,

нижний индекс – атомный номер  $Z$ ,

$\text{Э}$  – символ химического элемента.

**Пример:** изотоп хлора:  ${}_{17}^{36}\text{Cl}$

Сокращенное обозначение:  ${}^{36}\text{Cl}$

## Состав ядра

**Атомный номер  $Z$**  = Число протонов

**Массовое число  $A$**  = Число протонов + Число нейтронов

Атомный номер = Порядковый номер элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.

**Пример:** число протонов и нейтронов для изотопа хлора  $^{36}_{17}\text{Cl}$  составляет:

$$\text{число протонов} = 17$$

$$\text{число нейтронов} = 36 - 17 = 19$$

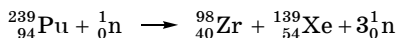
**Изотопы** – один атомный номер, разные атомные массы (ядро содержит одинаковое число протонов, разное число нейтронов).

### Ядерные реакции

В левой и правой части уравнения ядерной реакции должен соблюдаться баланс между:

- суммами массовых чисел (верхних индексов),
- суммами атомных номеров (зарядов ядер) и зарядов частиц (нижних индексов).

**Пример:**



$$\begin{aligned} \text{Суммарное массовое число: } 239 + 1 &= 98 + 139 + 3 \cdot 1 \\ 240 &= 240 \end{aligned}$$

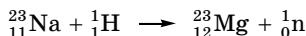
$$\begin{aligned} \text{Сумма атомных номеров: } 94 + 0 &= 40 + 54 + 3 \cdot 0 \\ 94 &= 94 \end{aligned}$$

**Сокращенная форма записи уравнения ядерной реакции:**

- слева – исходный нуклид,
- справа – конечный нуклид,
- в скобках между ними: частица, вызывающая данное превращение, затем частица, испускаемая в его результате.

**Буквенные обозначения:**  $\alpha$  ( $\alpha$ -частица),  $p$  (протон),  $n$  (нейтрон),  $d$  (ядро дейтерия – дейтрон) и т. п.

**Пример:**  $^{23}\text{Na}$  ( $p, n$ )  $^{23}\text{Mg}$  для реакции



## Глава 2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

**Периоды** – горизонтальные строки элементов.

**Группы** – вертикальные столбцы элементов.

**Подгруппы** – А – главные ( $s$ - и  $p$ -элементы) и В – побочные ( $d$ - и  $f$ -элементы).

**Номер периода** – номер внешнего энергетического уровня в электронной формуле атома элемента.

**Номер группы** (для большинства элементов) – общее число валентных электронов (электронов внешнего энергетического уровня, а также предпоследнего  $d$ -подуровня, если он застроен неполностью).

**Число элементов в периоде** – максимальная емкость соответствующего энергетического уровня:

1 период	– 2 элемента	$(1s^2)$
2 период	– 8 элементов	$(2s^2 2p^6)$
3 период	– 8 элементов	$(3s^2 3p^6)$
4 период	– 18 элементов	$(4s^2 3d^{10} 4p^6)$
5 период	– 18 элементов	$(5s^2 4d^{10} 5p^6)$
6 период	– 32 элемента	$(6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6)$
7 период	– не завершен	

**Классификация химических элементов по электронным конфигурациям их атомов (электронные семейства):**

Название семейства	Тип конфигурации	Застраиваемые подуровни
<i>s</i> -Элементы	$ns^{1-2}$	Внешний ( <i>n</i> ) <i>s</i> -подуровень
<i>p</i> -Элементы	$ns^2 np^{1-6}$	Внешний ( <i>n</i> ) <i>p</i> -подуровень
<i>d</i> -Элементы	$(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$	Предвнешний ( <i>n</i> –1) <i>d</i> -подуровень
<i>f</i> -Элементы	$(n-2)f^{1-14} (n-1)d^{1-10} ns^2$	Третий снаружи ( <i>n</i> –2) <i>f</i> -подуровень

**Построение периодов** – в начале: два *s*-элемента, в конце: шесть *p*-элементов. В четвертом и пятом периодах между ними помещается по десять *d*-элементов, а в шестом и седьмом к ним добавляются четырнадцать *f*-элементов.

**В периоде** – свойства элементов различаются между собой, так как электронные конфигурации валентных электронов их атомов различны.

**В подгруппе** – свойства элементов сходны между собой, так как электронные конфигурации валентных электронов их атомов аналогичны.

**Причина периодичности свойств** элементов заключается в периодической повторяемости сходных электронных конфигураций.

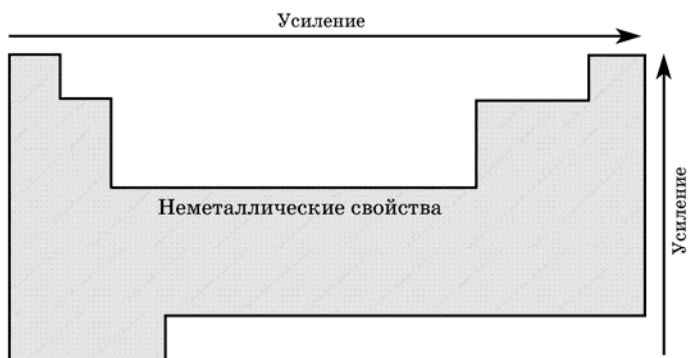
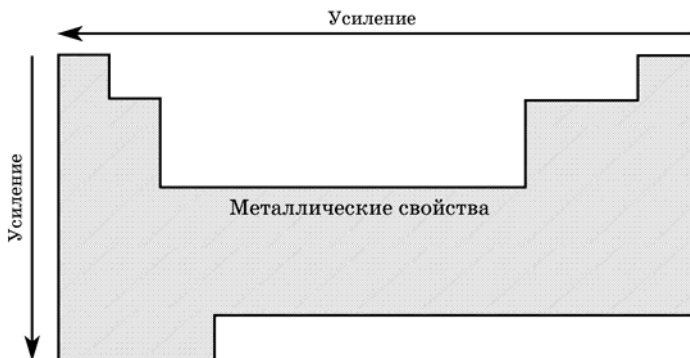
## Свойства элементов

**Металлические свойства** (восстановительная активность) – способность атомов элементов к отдаче электронов.

**Энергия ионизации атома** – минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от атома. Чем в *большей* степени проявляются металлические свойства, тем *меньше* величина энергии ионизации.

**Неметаллические свойства** (окислительная активность) – способность атомов элементов к присоединению электронов.

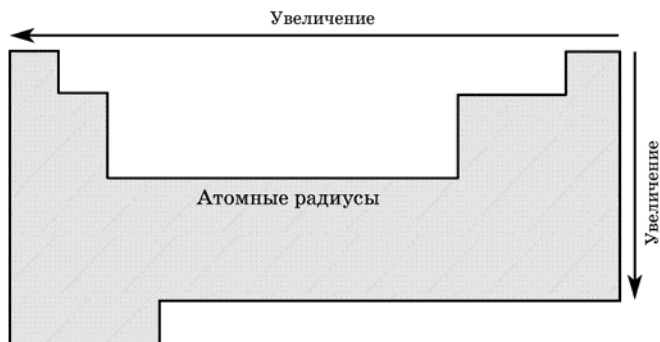




**Энергия сродства к электрону** – энергия, которая соответствует процессу присоединения электрона к нейтральному атому. Чем в *большей* степени проявляются неметаллические свойства, тем *больше* величина энергии сродства к электрону.



**Электроотрицательность** – способность атомов элементов к смещению электронной плотности на себя.



### **Классификация химических элементов по свойствам:**

**металлы** – элементы главных подгрупп с числом валентных электронов от 1 до 3 (подгруппы IA, IIA, IIIA, кроме элемента бора), а также германий, олово, свинец, сурьма, висмут и полоний;

**неметаллы** – бор и элементы главных подгрупп с числом валентных электронов от 4 до 7 (подгруппы IVA, VA, VIA, VIIA), кроме германия, олова, свинца, сурьмы, висмута и полония;

**переходные элементы** – элементы побочных подгрупп (IB–VIII); в виде простых веществ ведут себя как металлы;

**благородные газы** – элементы подгруппы VIIIA, имеющие полностью застроенные внешние энергетические подуровни  $ns^2np^6$ , для гелия –  $1s^2$ .

### **Формы и свойства соединений элементов**

**Валентность** – количественная характеристика способности атомов элементов соединяться с другими атомами.

**Степень окисления** отождествляется с числом электронов, отдаваемых (положительная степень окисления) или присоединяемых (отрицательная степень окисления) атомами элемента в процессе взаимодействия с другими атомами.

**Высшая (максимальная) степень окисления** – номер группы в системе элементов (для большинства элементов).

**Низшая (минимальная) степень окисления** – равна разности №<sub>группы</sub> – 8 (для неметаллов), равна нулю (для металлов).

#### **Формулы химических соединений:**

**Оксиды**  $\text{Э}_m\text{O}_n$ , например  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  – оксид сурьмы(V), или пентаоксид дисурьмы(V).

высшие оксиды:

$\text{Э}_2\text{O}$  (I группа)

$\text{ЭO}$  (II группа)

$\text{Э}_2\text{O}_3$  (III группа)

$\text{ЭO}_2$  (IV группа)

$\text{Э}_2\text{O}_5$  (V группа)

$\text{ЭO}_3$  (VI группа)

$\text{Э}_2\text{O}_7$  (VII группа)

$\text{ЭO}_4$  (VIII группа)

**Основания**  $\text{Э(ОН)}_m$ , например  $\text{Ra(ОН)}_2$  – гидроксид радия.

#### **Кислоты:**

бескислородные  $\text{H}_m\text{Э}$ , например  $\text{HBr}$  – бромоводородная кислота;

кислородсодержащие  $\text{H}_m\text{ЭO}_n$ , например  $\text{H}_2\text{WO}_4$  – вольфрамовая кислота или тетраоксовольфрамат(VI) водорода.

#### **Соли:**

бескислородных кислот  $\text{Me}_m\text{Э}_n$ , например  $\text{SrCl}_2$  – хлорид стронция;

кислородсодержащих кислот  $Me_x(ЭO_n)_y$ , например  $Fe_2(SO_4)_3$  – сульфат железа(III), или тетраоксосульфат(VI) железа(III).

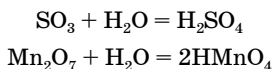
**Правило электронейтральности** – алгебраическая сумма степеней окисления атомов, входящих в данную формульную единицу, должна быть равна нулю.

**Свойства соединений элементов** – кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

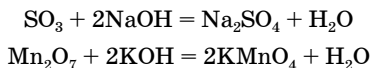
**Кислотные свойства** – соединения типичных неметаллов (IVA–VIIA подгруппы) и элементов *d*-семейств, если их атомы находятся в высших степенях окисления.

**Химические реакции**, доказывающие наличие кислотных свойств оксидов:

1. Образование кислоты в реакции с водой, например:



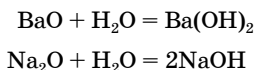
2. Взаимодействие со щелочами с образованием солей соответствующих кислот, например:



**Основные свойства** – соединения типичных металлов (IA–IIIA подгруппы, кроме бора) и элементов *d*-семейств, если их атомы находятся в невысоких степенях окисления. Следует обратить внимание на указанные ниже металлы, образующие амфотерные оксиды!

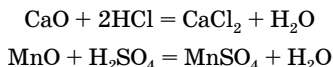
**Химические реакции**, доказывающие наличие основных свойств оксидов:

1. Образование основания в реакции с водой, например:



(в реакцию вступают оксиды щелочных и щелочноземельных металлов).

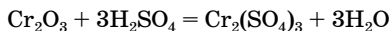
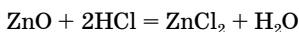
2. Взаимодействие с кислотами с образованием солей, например:



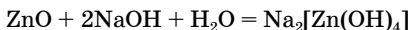
**Амфотерные свойства** – сочетание кислотных и основных свойств. Амфотерные оксиды образуют: Be, Al и многие *d*-элементы (Zn, *d*-элементы с переменной валентностью, если степени окисления их атомов занимают промежуточные значения между минимальной и максимальной, например  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+4}$ ).

**Химические реакции**, доказывающие наличие амфотерных свойств оксидов:

1. Взаимодействие с кислотами с образованием солей, например:



2. Взаимодействие со щелочами с образованием гидроксокомплексов, например тетрагидроксоцинката или тетрагидроксохромата(III):



Общая закономерность изменения кислотно-основных свойств соединений элементов *d*-семейства:

основные свойства	амфотерные свойства	кислотные свойства
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="margin: 0 5px;">→</div> </div>		
степень окисления		
CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
MnO	MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

**Восстановительные свойства** – металлы и переходные элементы в нулевой степени окисления, а также соединения, содержащие атомы неметаллов в низших степенях окисления.

**Окислительные свойства** – соединения неметаллов и переходных элементов в высших степенях окисления их атомов.

**Окислительно-восстановительная двойственность** – соединения элементов в промежуточной степени окисления их атомов.

восстановительные свойства	окислительно- восстановительная двойственность	окислительные свойства
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="margin: 0 5px;">→</div> </div>		
степень окисления		
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
Mn	MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
NH <sub>3</sub>	NO	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>

## Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

**Химическая связь** – совокупность сил, удерживающих атомы или ионы в пределах некоторых образований (молекул или кристаллов).

**Классификация химических связей:**

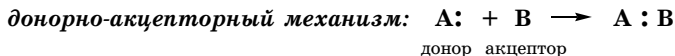
- ковалентная,
- ионная,
- донорно-акцепторная,
- металлическая,
- водородная (как пример межмолекулярных взаимодействий).

**Ковалентная связь** образуется за счет обобщения атомами своих валентных электронов и образования общих электронных пар. Каждый атом вносит в общее владение с партнером одинаковое число электронов:



**Ионная связь** – электростатическое притяжение между разноименно заряженными ионами (катионами и анионами). Образуется в результате переноса электронов от одного атома к другому.

**Донорно-акцепторная связь** – ковалентная связь, образованная по особому (донорно-акцепторному) механизму: частица-донор размещает имеющиеся у нее электронные пары на свободные орбитали частицы-акцептора.



**Металлическая связь** – химическая связь в металлах, характеризующаяся взаимодействием свободных, делокализованных по всей кристаллической решетке электронов с катионами металла, находящимися в ее узлах.

**Водородная связь** – как правило, межмолекулярная связь, возникающая *между молекулами* в результате совокупности электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий с участием положительно поляризованного атома водорода.

**Основные характеристики ковалентной связи:**

- энергия,
- длина,
- насыщенность,
- кратность,
- полярность,
- направленность в пространстве.

**Энергия связи** – энергия, которая выделяется при образовании молекулы из атомов или энергия, которую нужно затратить на разрыв этой связи (разделение атомов и удаление их на расстояние, на котором они не взаимодействуют друг с другом).

**Длина связи** – межъядерное расстояние между атомами в молекуле.

**Насыщаемость связи** – число образуемых атомом ковалентных связей имеет определенные ограничения, связанные с его ва-

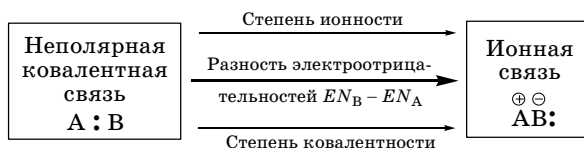
лентными возможностями (особенностями электронной структуры атома).

**Кратность** ковалентной связи – число общих электронных пар между каждой парой атомов: одинарная – одна пара, двойная – две пары, тройная – три пары.

**Электронная схема молекулы:**

- определить число валентных электронов каждого атома по номеру группы в периодической системе Д. И. Менделеева;
- выяснить, сколько электронов необходимо каждому атому для достижения восьмиэлектронной структуры (октета);
- нарисовать схему обобщения электронов между атомами, учитывая необходимость равного вклада участников и изображая электрон точкой.

**Полярность** одинарной ковалентной связи определяется разностью электроотрицательностей взаимодействующих атомов. Предельными вариантами полярной ковалентной связи являются неполярная ковалентная и ионная связи:



Разность электроотрицательностей	Характер элементов А и В	Тип химической связи А–В	Примеры
Равна нулю	Неметаллы, А и В – атомы одного и того же элемента	Неполярная ковалентная	$O_2$ , $Br_2$ , $N_2$
Не равна нулю $EN_B > EN_A$ ( $\Delta EN < 1,8$ )	Неметаллы, А – менее электроотрицательный, В – более электроотрицательный	Ковалентная полярная, А – поляризован положительно, В – поляризован отрицательно	$HBr$ , $NH_3$ , $HI$ , $H_2S$
Очень велика $EN_B \gg EN_A$ ( $\Delta EN > 1,8$ )	А – типичный металл, В – типичный неметалл	Ионная, $A \rightarrow A^+$ , $B \rightarrow B^-$	$KCl$ , $BaBr_2$ , $LiF$ , $CsI$

**Направленность** ковалентной связи – следствие наличия у атомных орбиталей определенной геометрической формы, которая задает определенное (фиксированное в пространстве) направление их перекрывания.

## Метод ВС

Для решения задачи по характеристике молекулы методом ВС необходимо:

- составить электронные формулы атомов элементов;
- выбрать валентные электроны;
- распределить их по квантовым ячейкам;
- выбрать неспаренные электроны;
- нарисовать схему перекрывания орбиталей, соответствующих этим неспаренным электронам;
- определить геометрическую форму молекулы.

## Гибридизация атомных орбиталей

Исходные орбитали	Тип гибридизации	Геометрическая форма
 $s$ $p$	$sp$	Линейная
 $s$ $p$	$sp^2$	Плоская треугольная
 $s$ $p$	$sp^3$	Тетраэдрическая

## Метод МО

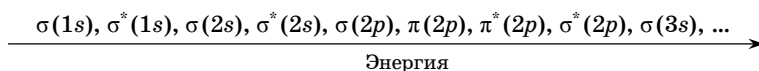
**Связывающие орбитали** – повышенная электронная плотность между ядрами, **разрыхляющие орбитали** – минимальная электронная плотность в межъядерном пространстве.

**Порядок связи** в молекуле – разность между числом электронов, занимающих связывающие и разрыхляющие орбитали, деленная на 2.

**Энергетическая диаграмма уровней:** слева и справа – исходные атомные орбитали, в центре – образующиеся молекулярные орбитали, заполненные соответствующим числом электронов.

**Обозначения молекулярных орбиталей:**  $\sigma$ ,  $\pi$  (связывающие) и  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$  (разрыхляющие).

Последовательность заполнения молекулярных орбиталей электронами:



**Электронная формула молекулы:** составляется по тем же правилам, что и электронная формула атома. Например, для во-



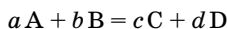
дорода:  $(\sigma 1s)^2$ . Здесь:  $\sigma$  – тип молекулярной орбитали,  $1s$  – тип атомных орбиталей, из которых она получена, верхний индекс (2) – число электронов, которые эту молекулярную орбиталь занимают.

## Глава 4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

**Термодинамические функции состояния:**  $H$  (энтальпия),  $S$  (энтропия) и  $G$  (свободная энергия Гиббса, или термодинамический потенциал Гиббса).

Изменение термодинамических функций состояния в ходе химической реакции не зависит от пути этой реакции, а определяется только начальными и конечными веществами.

Вычисление  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  для реакции общего вида:



производят по формулам:

$$\Delta\varphi = (c\varphi_C + d\varphi_D) - (a\varphi_A + b\varphi_B)$$

где  $\varphi$  – любая из трех функций  $H$ ,  $S$  или  $G$ .

Для стандартных значений:

$$\Delta H^\circ = (c\Delta H_{fC}^\circ + d\Delta H_{fD}^\circ) - (a\Delta H_{fA}^\circ + b\Delta H_{fB}^\circ)$$

$$\Delta S^\circ = (cS_{fC}^\circ + dS_{fD}^\circ) - (aS_{fA}^\circ + bS_{fB}^\circ)$$

$$\Delta G^\circ = (c\Delta G_{fC}^\circ + d\Delta G_{fD}^\circ) - (a\Delta G_{fA}^\circ + b\Delta G_{fB}^\circ)$$

где  $\Delta H_{fC}^\circ$ ,  $\Delta H_{fD}^\circ$ ,  $\Delta H_{fA}^\circ$ ,  $\Delta H_{fB}^\circ$  – стандартные энтальпии образования веществ C, D, A, B;  $S_{fC}^\circ$ ,  $S_{fD}^\circ$ ,  $S_{fA}^\circ$ ,  $S_{fB}^\circ$  – стандартные энтропии веществ C, D, A, B;  $\Delta G_{fC}^\circ$ ,  $\Delta G_{fD}^\circ$ ,  $\Delta G_{fA}^\circ$ ,  $\Delta G_{fB}^\circ$  – стандартные свободные энергии образования веществ C, D, A, B.

№	Термодинамическая функция (обозначение)	Обозначение величины ее изменения в ходе химической реакции	Что характеризует:
1	Энтальпия ( $H$ )	$\Delta H$	Величину теплового эффекта химической реакции
2	Энтропия ( $S$ )	$\Delta S$	Изменение степени неупорядоченности состояния системы
3	Свободная энергия Гиббса ( $G$ )	$\Delta G$	Принципиальную возможность самопроизвольного протекания реакции в данном направлении

Величину  $\Delta G^\circ$  рациональнее вычислять по формуле:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

(При этом для стандартных условий  $T = 298 \text{ К.}$ )

**Экзотермическая реакция:**  $\Delta H^\circ < 0$ , выделение теплоты.

**Эндотермическая реакция:**  $\Delta H^\circ > 0$ , поглощение теплоты.

**Возрастание неупорядоченности** (уменьшение упорядоченности) состояния системы:  $\Delta S^\circ > 0$ . Примеры: превращения твердых веществ в жидкие или газообразные, превращения жидких веществ в газообразные, газовые реакции, сопровождающиеся увеличением количеств газообразных веществ.

**Уменьшение неупорядоченности** (возрастание упорядоченности) состояния системы:  $\Delta S^\circ < 0$ . Примеры: превращения газообразных или жидких веществ в твердые, газовые реакции, сопровождающиеся уменьшением количеств газообразных веществ.

**Критерии самопроизвольного протекания процесса:**

1.  $\Delta G^\circ < 0$ , данная химическая реакция принципиально осуществима при стандартных условиях;
2.  $\Delta G^\circ > 0$ , данная химическая реакция принципиально неосуществима при стандартных условиях (происходит обратная реакция);
3.  $\Delta G^\circ = 0$ , состояние химического равновесия.

## Глава 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

**Скорость химической реакции** – число столкновений активных частиц в единицу времени в единице реакционного пространства.

**Лимитирующая стадия** – самая медленная стадия реакции.

**Факторы**, влияющие на величину скорости химической реакции:

- природа реагирующих веществ;
- температура;
- концентрация реагирующих веществ;
- присутствие катализаторов.

Зависимость скорости реакции от *температуры* (формула Вант-Гоффа):

$$\frac{v_1}{v_2} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где  $v_2$  – скорость реакции при температуре  $t_2$ ;  $v_1$  – скорость реакции при температуре  $t_1$ ;  $\gamma$  – постоянная для данной реакции величина, называемая температурным коэффициентом реакции.

Зависимость скорости реакции от **концентраций реагирующих веществ** (кинетическое уравнение):

$$v = k C_A^x C_B^y$$

где  $v$  – скорость реакции;  $k$  – константа скорости реакции;  $C_A$ ,  $C_B$  – концентрации веществ А и В соответственно;  $x$ ,  $y$  – **частные порядки** реакции по реагентам А и В соответственно (сумма частных порядков  $x + y$  называется **общим порядком** реакции).

## Глава 6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

**Обратимые химические реакции:** одновременно с прямой реакцией протекает обратная.

**Состояние химического равновесия:** скорость прямой реакции равна скорости обратной; ему отвечает минимальная энергия системы.

**Константа химического равновесия** характеризует взаимосвязь равновесных концентраций веществ, участвующих в данной реакции. Константа химического равновесия ( $K_C$  или  $K_p$  для газов) для реакции:

$$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$$

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

В правую часть каждого из выражений включают концентрации только газообразных и растворенных, но не чистых жидких или твердых веществ, концентрации которых считают постоянными.

**Гомогенное равновесие:** все вещества находятся в одинаковом фазовом состоянии, реакция происходит в однородной, гомогенной среде.

**Гетерогенное равновесие:** вещества находятся в разных фазовых состояниях, реакция протекает в неоднородной, гетерогенной среде.

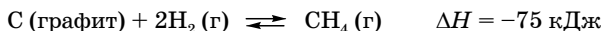
### Смещение химического равновесия

Принцип Ле Шателье: *Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается воздействие извне, то равновесие смещается в сторону той реакции, протекание которой максимально ослабляет внешнее воздействие.*

№	Действие извне	В сторону какой реакции смещается равновесие?
1	Повышение температуры (нагревание)	В сторону эндотермической реакции (поглощение теплоты, $\Delta H > 0$ )
2	Понижение температуры (охлаждение)	В сторону экзотермической реакции (выделение теплоты, $\Delta H < 0$ )

№	Действие извне	В сторону какой реакции смещается равновесие?
3	Повышение давления	В сторону реакции с уменьшением количеств газообразных веществ
4	Понижение давления	В сторону реакции с увеличением количеств газообразных веществ
5	Повышение концентрации (добавление) одного из веществ	В сторону реакции, в которой это вещество расходуется
6	Понижение концентрации (отвод) одного из веществ	В сторону реакции, в которой это вещество образуется

**Пример.** Реакция взаимодействия графита с водородом, приводящая к образованию метана:



Для смещения равновесия слева направо (в сторону прямой реакции) необходимо:

- температуру понижать (прямая реакция является экзотермической,  $\Delta H < 0$ ),
- давление повышать (из 2 моль газообразного водорода образуется 1 моль газообразного метана, количество газообразных веществ уменьшается),
- концентрацию водорода необходимо повышать (водород расходуется в прямой реакции), концентрацию метана необходимо уменьшать (метан образуется в ходе прямой реакции), удаляя его из сферы реакции по мере образования.

## Глава 7. РАСТВОРЫ

**Дисперсные системы:** взвеси, коллоидные растворы, растворы.

**Раствор:** гомогенная дисперсная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов.

**Компоненты раствора:** растворенное вещество и растворитель.

**Физико-химическая природа раствора:** сочетание признаков механической смеси и продукта химического взаимодействия.

**Эффекты при растворении:** изменение объема, выделение или поглощение теплоты, изменение цвета.

**Идеальные растворы** – разбавленные растворы, взаимодействия между частицами практически отсутствуют (близость к механической смеси).

**Реальные растворы** – наличие взаимодействий между частицами.

**Сольватация** (для водных растворов **гидратация**) – совокупность всех процессов взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, возникающих в результате появления в растворителе растворенного вещества (от латинского "solvere" – растворять).

**Молярная теплота растворения** – количество теплоты, выделяемое или поглощаемое при растворении 1 моль вещества с образованием 1 л раствора.

**Насыщенный раствор** содержит максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества; пример равновесной системы.

**Ненасыщенный раствор** содержит количества растворенного вещества меньшие, чем в насыщенном.

**Пересыщенный раствор** содержит количества растворенного вещества большие, чем насыщенный раствор (готовят при нагревании с последующим осторожным охлаждением); пример ложного равновесия.

### **Способы выражения содержания растворенного вещества в растворе**

**Массовая доля**  $\omega$  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_2}{m} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

где  $m_1$  – масса растворителя (кг);  $m_2$  – масса растворенного вещества (кг);  $m$  – масса раствора ( $m = m_1 + m_2$ ) (кг).

**Объемная доля**  $\varphi$  – отношение объема растворенного вещества к объему всего раствора:

$$\varphi = \frac{V_2}{V} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

где  $V_1$  – объем растворителя ( $\text{м}^3$ );  $V_2$  – объем растворенного вещества ( $\text{м}^3$ );  $V$  – объем раствора ( $V = V_1 + V_2$ ) ( $\text{м}^3$ ).

**Молярная доля**  $\chi$  – отношение количества растворенного вещества к общему количеству вещества в растворе:

$$\chi = \frac{n_2}{n} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

где  $n_1$  – количество растворителя (моль);  $n_2$  – количество растворенного вещества (моль);  $n$  – общее количество вещества в растворе ( $n = n_1 + n_2$ ) (моль).

Массовую, объемную и молярную доли можно выразить в процентах.

**Молярная концентрация**  $C_M$  – количество растворенного вещества в единице объема раствора:

$$C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{m_2}{M_2 V}$$

где  $n_2$  – количество растворенного вещества (моль);  $m_2$  – масса растворенного вещества (кг);  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества (кг/моль);  $V$  – объем раствора ( $\text{м}^3$ ).

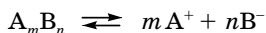
## Глава 8. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Электролитическая диссоциация** – процесс распада вещества на ионы.

**Сильные электролиты** – диссоциированы полностью.

**Слабые электролиты** – диссоциированы в незначительной степени, находятся в равновесии с недиссоциированной формой.

**Константа диссоциации** слабого электролита:



$$K_{\text{дис}} = \frac{[A]^m [B]^n}{[A_m B_n]}$$

### Сильные и слабые электролиты

Классы	Электролиты	
	Сильные	Слабые
Оксиды	–	$\text{H}_2\text{O}$
Основания	Щелочи $\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$ , $\text{Ba(OH)}_2$	$\text{NH}_4\text{OH}$
Кислоты	$\text{HCl}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HBr}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HI}$ , $\text{HClO}_4$ и др.	$\text{HCN}$ , $\text{HF}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{SO}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{HNO}_2$ и др.
Соли	Практически все	–

### Правила составления ионных уравнений:

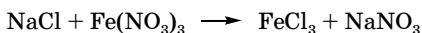
В ионной форме	В молекулярной форме
Сильные электролиты, растворимые в воде	1. Слабые электролиты 2. Трудно- и малорастворимые соединения 3. Газообразные вещества

Два вещества *будут* взаимодействовать друг с другом, если среди продуктов предполагаемой обменной реакции есть:

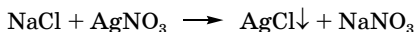
- трудно- или малорастворимые вещества или
- газообразные вещества или
- слабые электролиты.

Если ни одно из условий не выполняется, реакция происходить *не будет*.

Например, реакция:



происходить *не будет*, так как ее предполагаемые продукты  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  – сильные электролиты (соли), хорошо растворимые в воде, а обменное взаимодействие между хлоридом натрия и нитратом серебра *будет* происходить, так как в результате обмена образуется труднорастворимый хлорид серебра:



## Глава 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

**Окислитель** – частица, принимающая электроны.

**Восстановитель** – частица, отдающая электроны.

**Окисление** – процесс отдачи электронов (степень окисления атома восстановителя *повышается*).

**Восстановление** – процесс присоединения электронов (степень окисления атома окислителя *понижается*).

**Восстановитель** окисляется, **окислитель** восстанавливается.

**Высшая степень окисления атома элемента** (равна номеру группы в таблице Д. И. Менделеева) – только окислитель.

**Низшая степень окисления атома элемента** (номер группы в таблице Д. И. Менделеева минус 8, для металлов равна нулю) – только восстановитель.

**Промежуточная степень окисления атома элемента** – окислительно-восстановительная двойственность.

### Прогнозирование окислительно-восстановительных свойств

**Межмолекулярные реакции** – атом-окислитель и атом-восстановитель входят в состав *разных* веществ.

**Внутримолекулярные реакции** – атом-окислитель и атом-восстановитель, являясь атомами *разных* элементов, входят в состав *одного и того же* вещества.

Типичный восстановитель (минимальная степень окисления)	Окислительно-восстановительная двойственность (промежуточная степень окисления)	Типичный окислитель (максимальная степень окисления)
$\overset{-2}{\text{H}_2\text{O}}$ $\overset{-1}{\text{HCl}}$ $\overset{0}{\text{Mn}}$	$\overset{0}{\text{S}}, \overset{+4}{\text{SO}_2}$ $\overset{0}{\text{Cl}_2}, \overset{+1}{\text{HClO}}, \overset{+3}{\text{KClO}_2}, \overset{+5}{\text{NaClO}_3}$ $\overset{+2}{\text{MnCl}_2}, \overset{+4}{\text{MnO}_2}, \overset{+6}{\text{Na}_2\text{MnO}_4}$	$\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ $\overset{+7}{\text{Cl}_2\text{O}_7}$ $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$

**Реакции диспропорционирования** – окислителем и восстановителем являются атомы *одного и того же* элемента в промежуточной степени окисления, входящие в состав *одного и того же* вещества.

**Реакции сопропорционирования** – в процессе окисления и в процессе восстановления образуются *одни и те же* продукты.

### Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции:

- рассчитать степени окисления атомов в исходных веществах;
- распределить "роли" окислителя и восстановителя среди участников реакции, базируясь на величинах степени окисления атомов;
- составить электронные уравнения процессов окисления и восстановления с помощью справочной информации о типичных степенях окисления атомов данных элементов в данных условиях;
- составить формулы продуктов реакции;
- расставить коэффициенты.

### Последовательность расстановки коэффициентов методом электронного баланса:

- подобрать множители, обеспечивающие электронный баланс (умножение одного из них на число электронов, отдаваемых восстановителем, и другого – на число электронов, принимаемых окислителем, должно дать одинаковый результат);
- перенести полученные множители в уравнение реакции;
- уравнивать атомы металлов;
- уравнивать кислотные остатки;
- уравнивать атомы водорода;
- проверить по атомам кислорода – их должно быть поровну.



## Глава 10. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

**Проводники первого рода:** электронная проводимость (металлы, полупроводники).

**Проводники второго рода:** ионная или электролитическая проводимость (растворы и расплавы электролитов).

**Электрод:** система, состоящая из проводника первого рода, контактирующего с проводником второго рода.

**Ионно-металлический электрод:** металл в растворе электролита. Например, металл в растворе своей соли. Обозначение электрода:  $\text{Me}^{n+}|\text{Me}$ , где вертикальная черта символизирует границу раздела фаз (*твёрдый* металл в *жидком* электролите).

**Электродный потенциал** – разность потенциалов, возникающая в двойном электрическом слое на границе металл/электролит.

В таблице стандартных электродных потенциалов восстановительная активность металлов в водных растворах уменьшается от начала таблицы к ее концу (чем меньше алгебраическое значение потенциала, тем более сильным восстановителем является восстановленная форма вещества; чем больше алгебраическое значение потенциала, тем более сильным окислителем является окисленная форма вещества).

Если расположить металлы в порядке возрастания значений их стандартных электродных потенциалов, получится *электрохимический ряд напряжений металлов*:

← Восстановительная активность металлов																			
Li	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"><math>\frac{1}{2} \text{H}_2</math></div>	Cu	Ag	Hg	Au
→ Окислительная активность катионов металлов																			

### Формула Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

где  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}$  – равновесный электродный потенциал, В;  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал (потенциал для данного электрода при  $T = 298 \text{ К}$  и  $[\text{Me}^{n+}] = 1 \text{ моль/л}$ ), В;  $n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе; символ в квадратных скобках означает молярную концентрацию электролита.

**Гальванический элемент** состоит из двух электродов, электролиты которых сообщаются.

**Анод:** меньшая (более отрицательная или менее положительная) величина  $E^{\circ} \rightarrow$  реакция окисления.

**Катод:** большая (менее отрицательная или более положительная) величина  $E^{\circ} \rightarrow$  реакция восстановления.

Например, для медно-серебряного гальванического элемента, состоящего из меди в растворе  $\text{CuSO}_4$  и серебра в растворе  $\text{AgNO}_3$ :

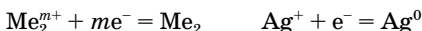
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В} \quad \text{анод}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = +0,80 \text{ В} \quad \text{катод}$$

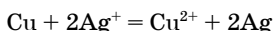
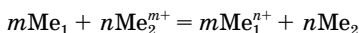
**Анодный процесс:** окисление металла анода



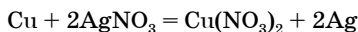
**Катодный процесс:** восстановление катиона металла из соли



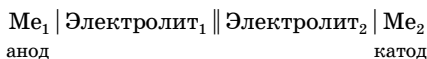
Суммарное уравнение реакции при работе элемента в общем виде



или в молекулярной форме:

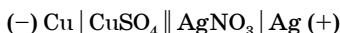


**Электрохимическая схема** гальванического элемента, состоящего из двух ионно-металлических электродов:



В схеме "|" обозначает границу между металлом и электролитом, а "||" – электролитический контакт. В схеме гальванического элемента *слева* записывают анод, *справа* – катод.

Для рассматриваемого примера:



Напряжение на гальваническом элементе, соответствующее бесконечно малому току во внешней цепи, называется **электродвижущей силой (ЭДС)** гальванического элемента. Ее расчет:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$$

$$\text{ЭДС} = \left( E_{\text{Me}_K^{m+}/\text{Me}^0}^{\circ} + \frac{0,059}{m} \lg [\text{Me}_K^{m+}] \right) - \left( E_{\text{Me}_A^{n+}/\text{Me}^0}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}_A^{n+}] \right)$$

Для рассматриваемого примера:

$$\text{ЭДС} = \left( E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg [\text{Ag}^+] \right) - \left( E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] \right)$$

**Электролиз:** совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при пропускании постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита. При электролизе электрическая энергия преобразуется в химическую.

Две полуреакции – реакция окисления и реакция восстановления – происходят на разных электродах:

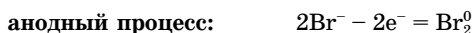
**Анод – окисление**

**Катод – восстановление**

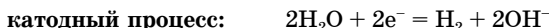
**Электролиз расплавов** на инертных электродах: разрядка ионов, входящих в состав электролита:



Например, электролиз расплава бромида натрия приводит к образованию металлического натрия (на катоде) и молекулярного брома (на аноде):



**Электролиз водных растворов веществ:** возможность участия воды в электродных реакциях:



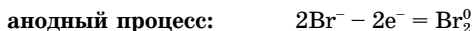
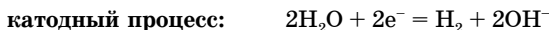
*Не участвуют* в электродных реакциях:

– катионы металлов, стоящих в таблице стандартных электродных потенциалов от Li до Al включительно, например  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ;

– фторид-анион  $\text{F}^-$  и анионы кислородсодержащих кислот, например  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Вместо указанных частиц участниками электродной реакции являются молекулы воды.

Например, электролиз водного раствора бромида натрия ( $\text{NaBr}$ ):



### Катодные процессы при электролизе

$E^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$	Уравнения процесса	
	в водном растворе	в расплаве
$E^\circ > -0,15$ $-1,6 \text{ В} < E^\circ < -0,15 \text{ В}$ $E^\circ \leq -1,6 \text{ В}$	$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me} \\ 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \\ 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \end{array} \right.$	$\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}$  То же  »

## Анодные процессы при электролизе водных растворов веществ

Состав электролита	Уравнения процессов
Бескислородные кислоты $H_nX$ и их соли Щелочи Фторид-анион, кислородсодержащие кислоты и их соли	$X^{n-} - ne^- = X^0$ $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$ $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$

### Законы Фарадея:

$$m = \frac{MI\tau}{zF} \quad V = \frac{V_M I \tau}{zF}$$

где  $m$  – масса вещества, образующегося на электроде, кг;  $V$  – объем газа, образующегося на электроде, м<sup>3</sup>;  $F$  – константа Фарадея, 96500 Кл/моль;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – продолжительность электролиза, с;  $M$  – молярная масса, кг/моль;  $V_M$  – молярный объем, м<sup>3</sup>/моль (молярный объем при стандартных давлении ( $1,013 \cdot 10^5$  Па) и температуре (273 К) равен 0,0224 м<sup>3</sup>).

**Коррозия:** процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов при их взаимодействии с окружающей средой.

**Классификация коррозии металлов** по характеру ее проявления:

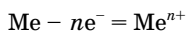
- равномерная,
- неравномерная,
- межкристаллитная,
- нитевидная.

**Классификация коррозии металлов** по механизму протекания коррозионных процессов:

- **химическая коррозия** (в отсутствие электролитов, например высокотемпературная газовая коррозия при работе двигателя);
- **электрокоррозия** (под действием блуждающих токов, например, вблизи линий электропередач);
- **электрохимическая коррозия** металлов (в токопроводящих средах, содержащих электролиты, например, во влажном воздухе или в морской воде).

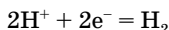
**Электрохимическая коррозия** металлов – совокупность пространственно разделенных процессов окисления (анодный процесс) и восстановления (катодный процесс).

**Анодный процесс:** окисление металла с более отрицательной величиной электродного потенциала:

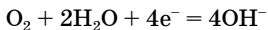


**Катодный процесс:** восстановление частиц, присутствующих в электролите на катоде (металл с менее отрицательным электродным потенциалом).

В кислых средах:



В нейтральных и щелочных средах (влажный воздух, морская вода, почвенные воды нейтрального характера и т. п.):



### **Продукты коррозии:**

- соли металла-анода и газообразный водород (в кислых средах);
- гидроксиды металла-анода (в нейтральных и щелочных средах).

## **Принципиальные методы защиты металлов от коррозии**

### **1. Структура металла**

- чистота металла (отсутствие примесей, провоцирующих коррозионный процесс);
- введение легирующих добавок.

### **2. Изоляция металлов от окружающей среды**

- изолирующие покрытия:
  - неметаллические (лаки, краски, эмали, битум, резина, синтетические смолы, полимерные материалы и т. п.);
  - металлические (анодные – из металла с меньшим электродным потенциалом, катодные – из металла с большим электродным потенциалом);
- химическая обработка поверхности (оксидирование, фосфатирование, пассивация концентрированными кислотами и т. п.).

### **3. Обработка среды**

- деаэрация (удаление или снижение концентрации кислорода);
- обессоливание (удаление или снижение концентрации солей);
- использование инертных сред при обработке металлов;
- применение ингибиторов.

### **4. Электрохимические методы и методы электрозащиты**

- протекторная защита (защищаемый металл – катод, протектор – анод);
- катодная защита (внешний источник постоянного тока, защищаемый металл – к отрицательному полюсу, вспомогательный электрод – к положительному).

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Каковы экспериментальные доказательства сложного строения атома?
2. Охарактеризуйте электрон, протон и нейтрон.
3. Что такое "кварки"?
4. Перечислите модели атома и дайте сравнительную характеристику каждой из них.
5. Каковы особенности явлений микромира, требующие квантовомеханического подхода к их описанию?
6. Что такое "квант энергии"?
7. Как понимать термин "корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц"?
8. Сформулируйте принцип неопределенности В. Гейзенберга. В чем его смысл?
9. Что такое волновая функция? Каков ее физический смысл?
10. Приведите волновое уравнение Э. Шрёдингера. Каков его физический смысл?
11. Что понимается под термином "электронная орбиталь"?
12. Сформулируйте принцип Паули. Объясните с его помощью максимально возможные количества электронов на каждом подуровне.
13. Что такое квантовые числа? Дайте характеристику каждому из них.
14. Как составить электронную формулу атома? Приведите примеры.
15. Что такое "квантовая ячейка"?
16. Сформулируйте правило Хунда.
17. Что такое электронно-графическая формула атома? Приведите примеры.
18. Какие модели атомного ядра Вам известны?
19. Какова природа ядерных сил?
20. Что такое "нуклид", "нуклон"?
21. Что такое "изотопы", "изобары"?
22. Как определить число протонов и нейтронов, входящих в состав ядра данного атома?
23. Какова природа естественной радиоактивности?
24. Какие типы ядерных реакций Вам известны?
25. По каким правилам составляются уравнения ядерных превращений?

26. В чем причина периодичности изменения свойств элементов с позиций современной теории строения атома?
27. Каков принцип построения периодической системы Д. И. Менделеева? Что такое периоды? Что такое группы? Что такое подгруппы?
28. Каковы взаимосвязи между положением элемента в периодической системе Д. И. Менделеева и электронной конфигурацией его атома?
29. Составьте формулы высших оксидов и гидроксидов стронция, рения, тантала.
30. Каков характер изменения металлических и неметаллических свойств элементов по периодам и подгруппам?
31. Что такое энергия ионизации? Какие свойства элементов она характеризует? Как изменяется по периодам и подгруппам?
32. Что такое энергия сродства к электрону? Какие свойства элементов она характеризует?
33. Что такое электроотрицательность? Какие свойства элементов она характеризует? Как изменяется по периодам и подгруппам?
34. Укажите положение в периодической системе типичных металлов, типичных неметаллов, переходных элементов, благородных газов.
35. Что понимается под атомным радиусом? Как изменяется эта величина по периодам и подгруппам?
36. Что такое химическая связь? Перечислите типы химической связи.
37. Почему образуется химическая связь? Что понимается под энергией связи?
38. Как образуется ковалентная связь согласно теории Льюиса?
39. Сформулируйте правило октета. Всегда ли оно выполняется?
40. Поясните такие свойства ковалентной связи, как насыщенность, кратность, полярность.
41. Что понимается под донорно-акцепторной связью? Приведите примеры.
42. Как образуются комплексные соединения?
43. Охарактеризуйте металлическую и водородную связи. Приведите примеры.
44. Сформулируйте основные положения метода ВС.
45. Как определить геометрию молекулы методом ВС?
46. Что такое гибридизация атомных орбиталей? Какие типы гибридизации  $s$ - и  $p$ -орбиталей Вам известны?
47. Сформулируйте основные положения метода МО.
48. Что такое молекулярная орбиталь? Чем она отличается от атомной?
49. В чем сущность зонной теории?

50. Охарактеризуйте электронное строение металлов, полупроводников и диэлектриков с позиций зонной теории.
51. Каково общее свойство термодинамических функций состояния?
52. Каков физический смысл энтальпии?
53. Что такое тепловой эффект химической реакции?
54. Сформулируйте закон Г. И. Гесса.
55. Как вычислить тепловой эффект химической реакции на основании теплот образования веществ, которые в этой реакции участвуют?
56. По какому признаку классифицируют реакции на экзо- и эндотермические?
57. Что такое теплотворная способность топлива?
58. Как определяют калорийность продуктов питания?
59. Каков физический смысл энтропии?
60. Какие выводы о химической реакции можно сделать на основании величины  $\Delta G^\circ$ ?
61. Что такое скорость химической реакции?
62. От каких основных факторов зависит величина скорости реакции?
63. Как зависит скорость реакции от температуры?
64. Что такое кинетическое уравнение?
65. Как экспериментально определить порядок реакции по данному реагенту?
66. Что понимается под обратимостью химических реакций?
67. В чем заключается динамический характер химического равновесия?
68. Как составить выражение для константы химического равновесия?
69. Как можно прогнозировать направление смещения химического равновесия при изменении условий проведения реакции (температуры, давления, концентраций веществ)?
70. Дайте характеристику различным типам дисперсных систем.
71. Перечислите характерные особенности раствора как дисперсной системы.
72. Чем объясняются аномальные свойства воды?
73. Сироп для варки варенья готовят, растворяя 1 кг сахарного песка в стакане (0,2–0,25 кг) кипящей воды. Какие основания имеются, чтобы назвать получаемый сироп раствором сахара в воде, а не воды в сахаре?
74. Что общего и различного у раствора и механической смеси?
75. Какие экспериментальные данные свидетельствуют о родстве процесса растворения и химической реакции?
76. Каковы современные представления о физико-химической природе растворов?



77. Что такое сольватация, гидратация?
78. Какие растворы называют идеальными?
79. Что понимается под теплотой растворения? От каких факторов зависит знак этой величины?
80. Как изменяется энтропия при растворении? Почему?
81. Охарактеризуйте ненасыщенный, насыщенный и пересыщенный растворы с позиций теории химического равновесия. Каковы характерные особенности каждого из этих растворов?
82. Может ли насыщенный раствор быть разбавленным, а ненасыщенный – концентрированным?
83. Что такое растворимость? Как она зависит от внешних условий?
84. Какие способы выражения концентрации растворов вам известны?
85. Почему при данной температуре давление пара над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем?
86. Сформулируйте I и II законы Рауля.
87. Что такое осмос? Что понимается под осмотическим давлением?
88. Приведите формулировку закона Вант-Гоффа.
89. На какие типы подразделяются растворы по характеру взаимодействия растворенного вещества и растворителя?
90. Какие вещества называются электролитами?
91. Почему растворы и расплавы электролитов являются проводниками электрического тока?
92. Что такое электролитическая диссоциация?
93. Каков механизм электролитической диссоциации ионных и полярно-ковалентных веществ?
94. В чем особенности гидратации иона водорода?
95. Каково состояние сильных электролитов в растворе? Что такое кажущаяся степень диссоциации?
96. В чем особенности диссоциации слабых электролитов?
97. Что называют степенью диссоциации электролита?
98. Какова связь между степенью диссоциации и константой диссоциации?
99. Какие примеры ионных равновесий в растворах электролитов вы можете привести? Дайте краткую характеристику каждому с позиций принципа Ле Шателье.
100. Что такое ионное произведение воды?
101. Что такое pH?
102. Может ли в водном растворе концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$  равняться нулю? Почему?
103. Напишите уравнения диссоциации следующих электролитов:  
 $KNO_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $HCN$ ,  $NaOH$ ,  $H_2S$

Укажите, в каких случаях процесс идет обратимо.

104. Каковы правила составления ионно-молекулярных уравнений реакции?
105. Что такое гидролиз? Как происходит гидролиз солей различных групп?
106. Что означает прочерк для некоторых пар ионов в таблице растворимости?
107. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
108. Что такое процесс окисления? Процесс восстановления?
109. Что называется восстановителем? Окислителем?
110. Что такое степень окисления? Как можно рассчитать степени окисления атомов в химических соединениях?
111. Как изменяется степень окисления атомов в ходе окисления или восстановления?
112. Как зависит поведение вещества в окислительно-восстановительной реакции от степеней окисления атомов, входящих в его состав? Какие вещества проявляют свойства только окислителей? Только восстановителей? Окислительно-восстановительную двойственность?
113. Как можно определить, какие продукты образуются в ходе окислительно-восстановительной реакции?
114. В чем сущность метода электронного баланса? Каков порядок действий при составлении уравнения реакции этим способом?
115. Какие типы окислительно-восстановительных реакций Вам известны?
116. Какая система называется в электрохимии электродом?
117. Что такое электродный потенциал?
118. Потенциал какого электрода принят за нуль?
119. От каких параметров зависит величина электродного потенциала?
120. Что такое стандартный электродный потенциал?
121. Как записывается уравнение Нернста для электродов типа  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0$ ?
122. Что такое гальванический элемент?
123. Какой электрод в гальваническом элементе называется анодом? Какой электрод называется катодом?
124. Как рассчитывается ЭДС гальванического элемента?
125. Что называется электролизом?
126. На каком электроде при электролизе происходит процесс восстановления? Процесс окисления?
127. Чем определяется последовательность восстановления катионов при электролизе?

128. В каких случаях при электролизе водных растворов на катоде восстанавливаются катионы металлов, а в каких случаях – вода?
129. Какие металлы нельзя получить электролизом водных растворов их солей?
130. В какой последовательности окисляются при электролизе вещества на аноде?
131. Какие аноды называются активными? Какие аноды называются инертными?
132. В каких случаях при электролизе водных растворов на аноде окисляется вода? Какие продукты при этом образуются?
133. Что называется коррозией металлов?
134. Что такое химическая коррозия? Приведите примеры.
135. В каких случаях происходит электрохимическая коррозия?
136. Что представляет собой анодный процесс при коррозии?
137. Какой катодный процесс происходит при коррозии:
  - в кислой среде?
  - в нейтральной среде?
138. Как происходит коррозия при контакте двух металлов?
139. Какие покрытия называют анодными? Как происходит коррозия при нарушении их целостности?
140. Какие покрытия называют катодными? Как происходит коррозия при нарушении их целостности?
141. Перечислите принципиальные методы защиты металлов от коррозии. На чем они основаны?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ\*

1. Сколько протонов и нейтронов содержит  $^{46}\text{Sc}$ ?  
1. 21 и 21   2. 46 и 21   3. 21 и 46   4. 21 и 25   5. 25 и 21
2. Какая частица образуется при поглощении одной  $\alpha$ -частицы нуклидом  $^{14}\text{N}$ , если в результате образуется  $^{17}\text{O}$ ?  
1. нейтрон   2. протон   3. электрон   4. дейтрон   5. позитрон
3. Какой тип радиоактивного распада реализуется в превращении  $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^{232}_{90}\text{Th}$ ?  
1.  $\alpha$ -распад   2.  $\beta^-$ -распад   3.  $\beta^+$ -распад   4. электронный захват  
5. спонтанное деление
4. Какое (какие) квантовое (квантовые) число (числа) полностью характеризуют энергию электрона?  
1.  $n, l$    2.  $n, m_l$    3.  $m_l, m_s$    4.  $n$    5.  $l$
5. Чему равны квантовые числа  $n, l, m_l$  для электрона, находящегося в  $5s$ -состоянии?  
1. 5, 1, 0   2. 1, 5, 1   3. 5, 0, 0   4. 0, 5, 0   5. 0, 0, 5
6. Какая последовательность подуровней отвечает росту их энергии?  
1.  $3s, 3p, 3d, 4s, 4p$    2.  $3s, 4s, 3p, 4p, 3d$    3.  $3s, 3p, 4s, 3d, 4p$   
4.  $3s, 3p, 4s, 4p, 3d$    5.  $3s, 3p, 4p, 4s, 3d$
7. Атомы каких элементов имеют на внешнем уровне электронную конфигурацию  $ns^2np^3$ ?  
1. Li, Na, K   2. C, Ge, Si   3. N, P, As   4. F, Cl, Br   5. Be, Mg, Ca
8. Какова максимальная емкость  $d$ -подуровня?  
1. 2   2. 4   3. 6   4. 8   5. 10
9. Сколько  $d$ -орбиталей имеется на втором энергетическом уровне?  
1. 0   2. 1   3. 3   4. 5   5. 7
10. Какие значения квантовых чисел  $n$  и  $l$  характеризуют валентные электроны атома радия?  
1. 2 и 7   2. 7, 2   3. 0, 7   4. 7, 0   5. 7, 1

---

\* Необходимо выбрать правильный ответ.

11. Сколько валентных электронов у атома, электронная формула которого  $[\text{Ne}]3s^23p^63d^34s^2$ ?

1. 2   2. 5   3. 6   4. 3   5. 9

12. Какова электронная формула атома Bi?

1.  $...4f^{10}5s^25p^55d^56s^26p^1$    2.  $...4f^{14}5s^25p^65d^16s^26p^2$

3.  $...4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$    4.  $...4f^{14}5s^15p^15d^16s^16p^1$

5.  $...4f^{14}5s^25p^65d^56s^26p^5$

13. Какая электронно-графическая формула соответствует значению спин-валентности, равному четырем?

1.  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

2.  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

3.  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$

4.  $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$

5.  $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

14. В каких периоде и группе находится элемент, электронная формула атома которого  $[\text{Kr}]5s^2$ ?

1. период 5

2. период 5

3. период 4

группа IА

группа IВ

группа VIIА

4. период 4

5. период 4

группа VIIВ

группа IА

15. Атомы какого элемента 6 периода имеют четыре  $p$ -электрона на внешнем уровне?

1. Cs   2. Hf   3. W   4. Pb   5. Po

16. Какой из элементов относится к  $f$ -семейству?

1. Mo   2. Md   3. Ru   4. Pt   5. Os

17. Из перечисленных ниже характеристик атомов элементов периодически изменяются:

1. заряд ядра атома   2. относительная атомная масса

3. число энергетических уровней   4. число валентных электронов

5. массовое число

18. Какой элемент Э образует гидроксид состава ЭОН?

1. Cs   2. Ra   3. Zn   4. Zr   5. Ti

19. Какой элемент Э образует оксид состава Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub>?

1. Cs   2. Sr   3. Y   4. Zr   5. Sb

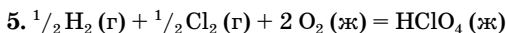
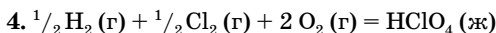
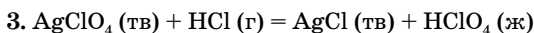
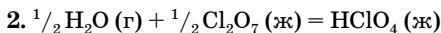
20. У какого из элементов наиболее сильно выражены металлические свойства?

1. Be   2. B   3. C   4. N   5. Li

21. Какое из оснований является наиболее сильным?

1. KOH   2. Ca(OH)<sub>2</sub>   3. Ga(OH)<sub>3</sub>   4. Sc(OH)<sub>3</sub>   5. Ge(OH)<sub>4</sub>

22. Какой из элементов имеет наибольшую энергию ионизации?  
1. Br 2. Ga 3. Ge 4. As 5. Se
23. Какой из элементов имеет наименьшую электроотрицательность?  
1. Be 2. B 3. C 4. N 5. F
24. Какой тип химической связи имеет место в молекуле  $\text{SiH}_4$ ?  
1. ионная 2. ковалентная полярная 3. ковалентная неполярная  
4. водородная 5. металлическая
25. Какой тип химической связи в кристалле алмаза?  
1. ионная 2. ковалентная полярная 3. ковалентная неполярная  
4. водородная 5. металлическая
26. В какой из молекул имеется тройная ковалентная связь?  
1. HCl 2.  $\text{NH}_3$  3.  $\text{Cl}_2$  4.  $\text{N}_2$  5.  $\text{H}_2$
27. В какой из молекул имеется двойная связь?  
1.  $\text{H}_2$  2.  $\text{Cl}_2$  3.  $\text{CH}_4$  4.  $\text{CO}_2$  5.  $\text{CCl}_4$
28. Какая из молекул обладает наименьшей величиной электрического дипольного момента?  
1. HF 2. HCl 3. HBr 4. HI 5. HAt
29. В каком из соединений химическая связь наиболее полярна?  
1.  $\text{Cl}_2\text{O}$  2.  $\text{H}_2\text{O}$  3.  $\text{SO}_2$  4.  $\text{CO}_2$  5. NO
30. В какой из молекул химическая связь неполярна?  
1.  $\text{N}_2\text{O}$  2.  $\text{NH}_3$  3.  $\text{N}_2$  4.  $\text{HN}_3$  5.  $\text{NO}_2$
31. Какая из перечисленных молекул имеет угловое строение?  
1.  $\text{H}_2\text{S}$  2.  $\text{O}_2$  3.  $\text{SO}_3$  4.  $\text{BH}_3$  5.  $\text{BeCl}_2$
32. Какая из молекул имеет форму равностороннего треугольника?  
1.  $\text{BH}_3$  2.  $\text{NH}_3$  3.  $\text{PH}_3$  4.  $\text{CH}_4$  5.  $\text{SiH}_4$
33. Перекрывание каких орбиталей предопределяет тетраэдрическую форму молекулы?  
1.  $s$  и  $p$  2.  $sp$  и  $s$  3.  $sp^2$  и  $p$  4.  $sp^3$  и  $s$  5.  $p$  и  $p$
34. В каком из соединений химическая связь образована по донорно-акцепторному механизму?  
1.  $\text{N}_2$  2. KCl 3.  $\text{H}_2\text{O}$  4.  $\text{CF}_4$  5.  $\text{NH}_4\text{Cl}$
35. Тепловой эффект какой из следующих реакций соответствует стандартной энтальпии образования жидкой хлорной кислоты?  
1.  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2\text{O}_7(\text{ж}) = \text{HClO}_4(\text{ж})$



36. Химическая реакция протекает по уравнению  $2\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + 3\text{D}$ . Какая из следующих расчетных формул правильна?

$$1. \Delta S^\circ = (S^\circ_{\text{C}} + S^\circ_{\text{D}}) - (S^\circ_{\text{A}} + S^\circ_{\text{B}})$$

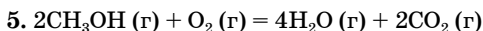
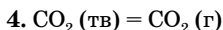
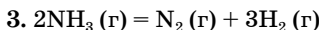
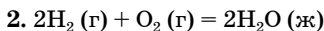
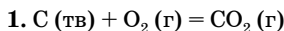
$$2. \Delta S^\circ = (S^\circ_{\text{C}} + 3S^\circ_{\text{D}}) - (2S^\circ_{\text{A}} + 2S^\circ_{\text{B}})$$

$$3. \Delta S^\circ = (2S^\circ_{\text{A}} + 2S^\circ_{\text{B}}) - (S^\circ_{\text{C}} + 3S^\circ_{\text{D}})$$

$$4. \Delta S^\circ = (2S^\circ_{\text{C}} + 3S^\circ_{\text{D}}) - (2S^\circ_{\text{A}} + 2S^\circ_{\text{B}})$$

$$5. \Delta S^\circ = (2S^\circ_{\text{A}} + 2S^\circ_{\text{B}}) - (S^\circ_{\text{C}} + 3\Delta S^\circ_{\text{D}})$$

37. Не производя вычислений, определите, в какой из реакций можно ожидать уменьшения энтропии:

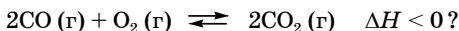


38. В каком из следующих случаев химическая реакция невозможна при любых температурах?

$$1. \Delta H < 0, \Delta S > 0 \quad 2. \Delta H < 0, \Delta S < 0 \quad 3. \Delta H > 0, \Delta S > 0$$

$$4. \Delta H > 0, \Delta S < 0 \quad 5. \Delta H < 0, \Delta S = 0$$

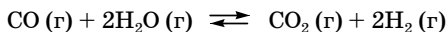
39. Как можно сместить равновесие влево в системе



1. увеличить  $[\text{CO}]$    2. уменьшить  $T$    3. уменьшить  $P$

4. увеличить  $P$    5. уменьшить  $[\text{CO}_2]$

40. Для реакции



укажите верное выражение для константы равновесия:

$$1. K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]^2} \quad 2. K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]^2}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]^2} \quad 3. K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

$$4. K = \frac{[\text{H}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad 5. K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2}$$

41. Какой реакции соответствует выражение для константы равновесия

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]^2}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]^2}$$

1.  $\text{CO (г)} + 2\text{H}_2\text{O (ж)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (г)} + 2\text{H}_2 \text{ (г)}$
  2.  $\text{C (тв)} + 2\text{H}_2\text{O (г)} \rightleftharpoons \text{CO (г)} + 2\text{H}_2 \text{ (г)}$
  3.  $\text{CO (г)} + 2\text{H}_2\text{O (ж)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (ж)} + 2\text{H}_2 \text{ (г)}$
  4.  $\text{CO (г)} + 2\text{H}_2\text{O (г)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (ж)} + 2\text{H}_2 \text{ (г)}$
  5.  $\text{CO (г)} + 2\text{H}_2\text{O (г)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (г)} + 2\text{H}_2 \text{ (г)}$
42. Какое из указанных веществ должно легко растворяться в бензоле?
1. поваренная соль    2. едкий натр    3. диэтиловый эфир
  4. серная кислота    5. вода
43. Какое из указанных веществ должно легко растворяться в воде?
1. бензол    2. керосин    3. пропиловый спирт    4. бензин    5. метан
44. Чему равна молярная растворимость некоторого вещества в воде, если 2,3 моль этого вещества растворяется в 100 л воды?
1. 23    2. 2,3    3. 0,23    4. 0,023    5. 0,0023
45. Сколько г поваренной соли находится в 0,5 л 1 М раствора?
1. 58,5    2. 5,85    3. 29,25    4. 2,925    5. 0,5
46. Чему равна молярность (моль/л) раствора, содержащего 4 г гидроксида натрия в 1 л?
1. 4    2. 0,4    3. 0,04    4. 0,1    5. 1
47. Чему равна массовая доля серной кислоты в растворе, содержащем 0,98 г кислоты и 99,02 г воды?
1. 0,098 %    2. 0,098 %    3. 0,98 %    4. 9,8 %    5. 98 %
48. Какое из свойств растворов относится к коллигативным?
1. температура    2. теплопроводность    3. давление насыщенного пара
  4. электропроводность    5. объем
49. Какая из формул математически отражает следствие из II закона Рауля?
1.  $\pi = C_M RT$     2.  $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N + n}$     3.  $C_M = \frac{n}{V}$
  4.  $M_2 = \frac{K_{\text{эбул}} m_2}{\Delta t_{\text{кип}} m_1} \cdot 1000$     5.  $\omega = \frac{m_2}{m} \cdot 100 \%$
50. В каком из следующих математических выражений фигурирует изменение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем?

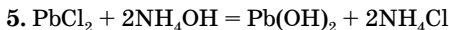
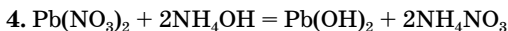
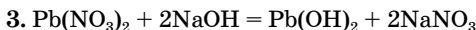
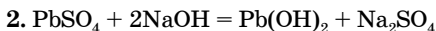
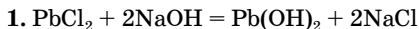


$$1. \pi = CRT \quad 2. |\Delta T| = kC_m \quad 3. \Delta p/p_0 = \chi \quad 4. C = kp \quad 5. \rho = m/V$$

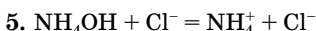
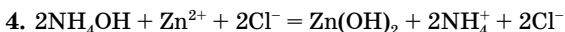
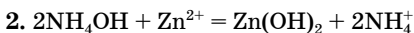
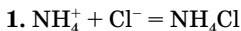
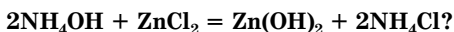
51. Назовите слабый электролит



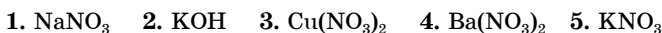
52. Укажите молекулярную форму для краткого ионного уравнения



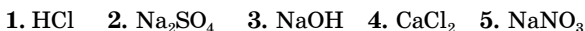
53. Какому краткому ионно-молекулярному уравнению отвечает молекулярное:



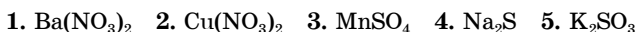
54. С какими из перечисленных соединений будет реагировать  $\text{Na}_2\text{S}$ ?



55. С какими из перечисленных соединений не будет реагировать  $\text{AgNO}_3$ ?



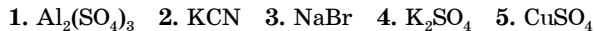
56. В растворе какой соли  $\text{pH} = 7$ ?



57. В растворе какой соли  $\text{pH} < 7$ ?



58. В растворе какой соли  $\text{pH} > 7$ ?



59. К раствору слабой азотистой кислоты ( $\text{HNO}_2$ ) добавили растворимую в воде соль – нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ ). Какое утверждение является верным:

1. происходит химическая реакция между кислотой и солью;
2. кислота и соль диссоциируют независимо друг от друга;
3. добавление соли смещает равновесие диссоциации кислоты вправо, усиливая диссоциацию;

4. добавление соли смещает равновесие диссоциации кислоты влево, подавляя диссоциацию;  
 5. добавление соли не влияет на положение равновесия диссоциации кислоты.
60. Какое выражение для константы диссоциации циановодородной кислоты составлено правильно?
1.  $K_{\text{HCN}} = \frac{[\text{H}^+] + [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$     2.  $K_{\text{HCN}} = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{H}^+] + [\text{CN}^-]}$   
 3.  $K_{\text{HCN}} = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}$     4.  $K_{\text{HCN}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$
61. Какое из математических выражений соответствует определению понятия водородного показателя?
1.  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$     2.  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$     3.  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$   
 4.  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$     5.  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$
62. 0,1 М раствор соляной кислоты разбавили в 100 раз. Каково значение pH полученного раствора?
1. 10    2. -3    3. 3    4. 0,01    5. 11
63. Чему равен pH 0,01 М раствора HCl?
1.  $10^{-2}$     2. 2    3. 1    4. 10    5. 12
64. Чему равен pH 0,01 М раствора NaOH?
1.  $10^{-2}$     2. 2    3. 1    4. 10    5. 12
65. Какая из приведенных реакций является окислительно-восстановительной?
1.  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$   
 2.  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
 3.  $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$   
 4.  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$   
 5.  $\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$
66. Какое из указанных соединений проявляет окислительно-восстановительную двойственность за счет атомов углерода?
1. CO    2. CH<sub>4</sub>    3. H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>    4. CO<sub>2</sub>    5. CaCO<sub>3</sub>
67. Какое вещество за счет атомов Sn может быть только восстановителем?
1. Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>    2. SnO    3. Sn    4. SnCl<sub>4</sub>    5. H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>
68. В каком из процессов происходит окисление?
1.  $\text{HI} \rightarrow \text{KI}$     2.  $\text{HIO} \rightarrow \text{I}_2$     3.  $\text{I}_2 \rightarrow \text{HIO}_4$     4.  $\text{I}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{HIO}_3$   
 5.  $\text{HIO}_2 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_3$



## ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ
<b>1</b>	<i>4</i>	<b>27</b>	<i>4</i>	<b>53</b>	<i>2</i>
<b>2</b>	<i>2</i>	<b>28</b>	<i>5</i>	<b>54</b>	<i>3</i>
<b>3</b>	<i>1</i>	<b>29</b>	<i>2</i>	<b>55</b>	<i>5</i>
<b>4</b>	<i>1</i>	<b>30</b>	<i>3</i>	<b>56</b>	<i>1</i>
<b>5</b>	<i>3</i>	<b>31</b>	<i>1</i>	<b>57</b>	<i>1</i>
<b>6</b>	<i>3</i>	<b>32</b>	<i>1</i>	<b>58</b>	<i>2</i>
<b>7</b>	<i>3</i>	<b>33</b>	<i>4</i>	<b>59</b>	<i>4</i>
<b>8</b>	<i>5</i>	<b>34</b>	<i>5</i>	<b>60</b>	<i>4</i>
<b>9</b>	<i>1</i>	<b>35</b>	<i>4</i>	<b>61</b>	<i>2</i>
<b>10</b>	<i>4</i>	<b>36</b>	<i>2</i>	<b>62</b>	<i>3</i>
<b>11</b>	<i>2</i>	<b>37</b>	<i>2</i>	<b>63</b>	<i>2</i>
<b>12</b>	<i>3</i>	<b>38</b>	<i>4</i>	<b>64</b>	<i>5</i>
<b>13</b>	<i>5</i>	<b>39</b>	<i>3</i>	<b>65</b>	<i>3</i>
<b>14</b>	<i>1</i>	<b>40</b>	<i>2</i>	<b>66</b>	<i>1</i>
<b>15</b>	<i>5</i>	<b>41</b>	<i>5</i>	<b>67</b>	<i>3</i>
<b>16</b>	<i>2</i>	<b>42</b>	<i>3</i>	<b>68</b>	<i>3</i>
<b>17</b>	<i>4</i>	<b>43</b>	<i>3</i>	<b>69</b>	<i>3</i>
<b>18</b>	<i>1</i>	<b>44</b>	<i>4</i>	<b>70</b>	<i>3</i>
<b>19</b>	<i>5</i>	<b>45</b>	<i>3</i>	<b>71</b>	<i>3</i>
<b>20</b>	<i>5</i>	<b>46</b>	<i>4</i>	<b>72</b>	<i>4</i>
<b>21</b>	<i>1</i>	<b>47</b>	<i>3</i>	<b>73</b>	<i>1</i>
<b>22</b>	<i>1</i>	<b>48</b>	<i>3</i>	<b>74</b>	<i>2</i>
<b>23</b>	<i>1</i>	<b>49</b>	<i>4</i>	<b>75</b>	<i>5</i>
<b>24</b>	<i>2</i>	<b>50</b>	<i>2</i>	<b>76</b>	<i>4</i>
<b>25</b>	<i>3</i>	<b>51</b>	<i>2</i>	<b>77</b>	<i>2</i>
<b>26</b>	<i>4</i>	<b>52</b>	<i>3</i>	<b>78</b>	<i>3</i>

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА (короткопериодная форма)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	<b>H</b> 1,00794(7) ВОДОРОД						(H)	2 <b>He</b> 4,002602(2) ГЕЛИЙ
2	<b>Li</b> 6,941(2) ЛИТИЙ	<b>Be</b> 9,012182(3) БЕРИЛЛИЙ	<b>B</b> 10,811(5) БОР	<b>C</b> 12,011(1) УГЛЕРОД	<b>N</b> 14,00674(7) АЗОТ	<b>O</b> 15,9994(3) КИСЛОРОД	<b>F</b> 18,9984032(9) ФТОР	10 <b>Ne</b> 20,1797(6) НЕОН
3	<b>Na</b> 22,989768(5) НАТРИЙ	<b>Mg</b> 24,3050(6) МАГНИЙ	<b>Al</b> 26,981539(5) АЛЮМИНИЙ	<b>Si</b> 28,0855(3) КРЕМНИЙ	<b>P</b> 30,973762(4) ФОСФОР	<b>S</b> 32,066(6) СЕРА	<b>Cl</b> 35,4527(9) ХЛОР	18 <b>Ar</b> 39,948(1) АРГОН
4	<b>K</b> 39,0983(1) КАЛИЙ	<b>Ca</b> 40,078(4) КАЛЬЦИЙ	<b>Sc</b> 44,955910(9) СКАНДИЙ	<b>Ti</b> 47,867(1) ТИТАН	<b>V</b> 50,9415(1) ВАНАДИЙ	<b>Cr</b> 51,9961(6) ХРОМ	<b>Mn</b> 54,93805(1) МАРГАНЕЦ	26 <b>Fe</b> 55,845(2) ЖЕЛЕЗО
	<b>Cu</b> 63,546(3) МЕДЬ	<b>Zn</b> 65,39(2) ЦИНК	<b>Ga</b> 69,723(1) ГАЛЛИЙ	<b>Ge</b> 72,61(2) ГЕРМАНИЙ	<b>As</b> 74,92159(2) МыШЬЯК	<b>Se</b> 78,96(3) СЕЛЕН	<b>Br</b> 79,904(1) БРОМ	36 <b>Kr</b> 83,80(1) КРИПТОН
5	<b>Rb</b> 85,4678(3) РУБИДИЙ	<b>Sr</b> 87,62(1) СТРОНЦИЙ	<b>Y</b> 88,90585(2) ИТРИЙ	<b>Zr</b> 91,224(2) ЦИРКОНИЙ	<b>Nb</b> 92,90638(2) НИОБИЙ	<b>Mo</b> 95,94(1) МОЛИБДЕН	<b>Tc</b> [97,9072] ТЕХНЕЦИЙ	44 <b>Ru</b> 101,07(2) РУТЕНИЙ
	<b>Ag</b> 107,8682(2) СЕРЕБРО	<b>Cd</b> 112,411(8) КАДМИЙ	<b>In</b> 114,818(3) ИНДИЙ	<b>Sn</b> 118,710(7) ОЛОВО	<b>Sb</b> 121,760(1) СУРЬМА	<b>Te</b> 127,60(3) ТЕЛЛУР	<b>I</b> 126,90447(3) ИОД	54 <b>Xe</b> 131,29(2) КСЕНОН
6	<b>Cs</b> 132,90543(5) ЦЕЗИЙ	<b>Ba</b> 137,327(7) БАРИЙ	<b>La-Lu</b> *	<b>Hf</b> 178,49(2) ГАФНИЙ	<b>Ta</b> 180,9479(1) ТАНТАЛ	<b>W</b> 183,84(1) ВОЛЬФРАМ	<b>Re</b> 186,207(1) РЕНИЙ	76 <b>Os</b> 190,23(3) ОСМИЙ
	<b>Au</b> 196,96654(3) ЗОЛОТО	<b>Hg</b> 200,59(2) РУТУТЬ	<b>Tl</b> 204,3833(2) ТАЛЛИЙ	<b>Pb</b> 207,2(1) СВИНЕЦ	<b>Bi</b> 208,98037(3) ВИСМУТ	<b>Po</b> [208,9824] ПОЛОНИЙ	<b>At</b> [209,9871] АСТАТ	86 <b>Rn</b> [222,0176] РАДОН
7	<b>Fr</b> 223,0197 ФРАНЦИЙ	<b>Ra</b> 226,0254 РАДИЙ	<b>Ac-Lr</b> * * *	<b>Rf</b> [261] РЕЗЕРФОРДИЙ	<b>Db</b> [262] ДУБИНИЙ	<b>Sg</b> [265] СИБОРГИЙ	<b>Bh</b> [261] БОРИЙ	108 <b>Hs</b> [265] ХАСИЙ
							<b>Mt</b> [266] МЕЙТТЕРИЙ	109
* ЛАНТАНОИДЫ								
	<b>La</b> 138,9055(2) ЛАНТАН	<b>Ce</b> 140,113(4) ЦЕРИЙ	<b>Pr</b> 140,90765(3) ПРАЗЕДИЙ	<b>Nd</b> 144,24(3) НЕОДИМ	<b>Pm</b> [144,5127] ПРОМЕТИЙ	<b>Sm</b> 150,36(3) САМАРИЙ	<b>Eu</b> 151,965(9) ЕВРОПИЙ	<b>Gd</b> 157,25(3) ГАДОЛИНИЙ
								<b>Tb</b> 158,92584(3) ТЕРБИЙ
								<b>Dy</b> 162,50(3) ДИСПРОЗИЙ
								<b>Ho</b> 164,93032(3) ГОЛЬМИЙ
								<b>Er</b> 167,26(3) ЭРБИЙ
								<b>Tm</b> 168,93421(3) ТУЛИЙ
								<b>Yb</b> 173,04(3) ИТТЕРБИЙ
								<b>Lu</b> 174,967(1) ЛЮТЕЦИЙ
* АКТИНОИДЫ								
	<b>Ac</b> 227,0278 АКТИНИЙ	<b>Th</b> [232,0381] ТОРИЙ	<b>Pa</b> [231,0360] ПРОТАКТИНИЙ	<b>U</b> [238,0289] УРАН	<b>Np</b> [237,0482] НЕПУТУНИЙ	<b>Pu</b> [244,0642] ПЛУТОНИЙ	<b>Am</b> [243,0614] АМЕРИЦИЙ	<b>Cm</b> [247,0708] КУРИЙ
								<b>Bk</b> [247,0708] БЕРКЛИЙ
								<b>Cf</b> [251,0790] КАЛИФОРНИЙ
								<b>Es</b> [252,083] ЭЙНШТЕЙНИЙ
								<b>Fm</b> [257,0951] ФЕРМИЙ
								<b>Md</b> [260,084] МЕНДЕЛЕВИЙ
								<b>No</b> [259,1009] НОБЕЛИЙ
								<b>Lr</b> [262,11] ЛОУРЕНСИЙ

Относительные атомные массы приведены по данным ИЮПАК 1993 года (в скобках указана точность для последней значащей цифры).  
Атомные массы (для элементов 104–109 – массовые числа), заключенные в квадратные скобки, относятся к наиболее долгоживущему изотопу

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА (длиннопериодная форма)

1		1,008																2		4,003																	
1	H																		He																		
2		6,94		9,012																		13		14		15		16		17		2					
2	Li		Be																		B		C		N		O		F		Ne						
3		22,990		24,31																		5		6		7		8		9		10					
3	Na		Mg																		Al		Si		P		S		Cl		Ar						
4		39,098		40,08		44,956		47,88		50,942		51,996		54,938		55,85		58,933		58,69		63,55		65,39		69,72		72,59		74,922		78,96		79,90		83,80	
4	K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr		
5		85,468		87,62		88,906		91,22		92,906		95,94		97,907		101,07		102,906		106,42		107,868		112,41		114,82		118,71		121,75		127,60		126,905		131,29	
5	Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe		
6		132,905		137,33		138,906		178,49		180,948		183,85		186,21		190,2		192,22		195,08		196,967		200,59		204,38		207,2		208,980		208,982		209,987		222,018	
6	Cs		Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn		
7		223,020		226,025		227,029		[261]		[262]		[265]		[261]		[265]		[266]																			
7	Fr		Ra		Ac		Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt																				

★ Лантаноиды	140,12 58 <b>Ce</b>	140,908 59 <b>Pr</b>	144,24 60 <b>Nd</b>	144,913 61 <b>Pm</b>	150,36 62 <b>Sm</b>	151,96 63 <b>Eu</b>	157,25 64 <b>Gd</b>	158,925 65 <b>Tb</b>	162,50 66 <b>Dy</b>	164,930 67 <b>Ho</b>	167,26 68 <b>Er</b>	168,934 69 <b>Tm</b>	173,04 70 <b>Yb</b>	174,97 71 <b>Lu</b>
-----------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	---------------------------

▲ Актинониды	232,038 90 <b>Th</b>	231,036 91 <b>Pa</b>	238,029 92 <b>U</b>	237,048 93 <b>Np</b>	244,064 94 <b>Pu</b>	243,061 95 <b>Am</b>	247,070 96 <b>Cm</b>	247,070 97 <b>Bk</b>	251,080 98 <b>Cf</b>	252,083 99 <b>Es</b>	257,095 100 <b>Fm</b>	258,099 101 <b>Md</b>	259,101 102 <b>Nb</b>	260,105 103 <b>Lr</b>
-----------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

Для элементов 104–109 в квадратных скобках указаны массовые числа, относящиеся к наиболее долгоживущему изотопу

## ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ (по Полингу)

H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,1	O 3,5	F 4,1
Na 1,0	Mg 1,3											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,4	Cl 2,9
K 0,9	Ca 1,1	Sc 1,2	Ti 1,3	V 1,5	Cr 1,6	Mn 1,6	Fe 1,7	Co 1,7	Ni 1,8	Cu 1,8	Zn 1,7	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,9	Sr 1,0	Y 1,1	Zr 1,2	Nb 1,3	Mo 1,3	Tc 1,4	Ru 1,4	Rh 1,5	Pd 1,4	Ag 1,4	Cd 1,5	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,0	I 2,2
Cs 0,9	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,2	Ta 1,4	W 1,4	Re 1,5	Os 1,5	Ir 1,6	Pt 1,5	Au 1,4	Hg 2,00	Tl 1,5	Pb 1,6	Bi 1,7	Po 1,8	At 2,0
Fr 0,9	Ra 0,9	Ac 1,0														

Лантаноиды: 1,0–1,2

Актиноиды: 1,0–1,2

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/(К · моль)	Вещество	$\Delta H_{f,298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/(К · моль)
Br <sub>2</sub> (г)	30,91	245,37	HBr (г)	-36,38	198,58
C (ТВ)	0,00	5,74	HCHO (г)	-115,90	218,78
Cd (ТВ)	0,00	51,76	HI (г)	26,36	206,48
CdO (ТВ)	-258,99	54,81	H <sub>2</sub> (г)	0,00	130,52
CH <sub>3</sub> CHO (г)	-166,00	264,20	H <sub>2</sub> O (г)	-241,81	188,72
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	186,27	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г)	-135,88	234,41
ClO <sub>2</sub> (г)	104,60	257,02	I <sub>2</sub> (г)	62,43	260,60
Cl <sub>2</sub> (г)	0,00	222,98	NO (г)	91,26	210,64
CO (г)	-110,53	197,55	NOBr (г)	81,84	272,63
COCl <sub>2</sub> (г)	-219,50	283,64	NOCl (г)	52,59	263,50
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	213,66	NO <sub>2</sub> (г)	34,19	240,06
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (г)	19,61	340,92	N <sub>2</sub> (г)	0,00	191,50
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (г)	27,13	398,52	N <sub>2</sub> O (г)	82,01	219,83
Fe (ТВ)	0,00	27,15	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (г)	13,30	355,65
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (ТВ)	-1117,13	146,19	O <sub>2</sub> (г)	0,00	205,04
F <sub>2</sub> (г)	0,00	202,67	O <sub>3</sub> (г)	142,26	238,82

### КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 298 К

Формула электролита	$K_{\text{дис}}^{\text{I}}$	$K_{\text{дис}}^{\text{II}}$	$K_{\text{дис}}^{\text{III}}$
HF	$6,7 \cdot 10^{-4}$		
HClO	$1,0 \cdot 10^{-8}$		
HBrO	$2,0 \cdot 10^{-9}$		
H <sub>2</sub> S	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	
HNO <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-4}$		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
HCN	$4,0 \cdot 10^{-10}$		
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	
CH <sub>3</sub> COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$		



## РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
OH <sup>-</sup>		P	P	P	—	P	M	M	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H	H
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M	P	P	M	P	—	M	M	H	M	M
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	—	H	H	P	—	P	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	—	H	—	—	—	M	—	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	—	—	H	—	—	H	H	—	—	—
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	—	P	P	H	H	H	H	H	H	H	—	H	—	—	—	H	—	—	—
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P

P

— растворимое (больше 10 г на 1000 г воды)

M

— малорастворимое (от 10 г до 0,01 г на 1000 г воды)

H

— нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды)

—

— вещество разлагается водой или не существует

# ПРИЛОЖЕНИЕ 7

## СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ $E^\circ$ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ при 298 К

Электрод	$E^\circ$ , В	Электрод	$E^\circ$ , В	Электрод	$E^\circ$ , В
$\text{Li}^+   \text{Li}$	-3,045	$\text{Al}^{2+}   \text{Al}$	-1,662	$\text{Ni}^+   \text{Ni}$	-0,250
$\text{Rb}^+   \text{Rb}$	-2,925	$\text{Mn}^{2+}   \text{Mn}$	-1,180	$\text{Sn}^{2+}   \text{Sn}$	-0,136
$\text{K}^+   \text{K}$	-2,925	$\text{Cr}^{2+}   \text{Cr}$	-0,913	$\text{Pb}^{2+}   \text{Pb}$	-0,126
$\text{Ca}^{2+}   \text{Ca}$	-2,923	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	-0,763	$\text{Fe}^{3+}   \text{Fe}$	-0,036
$\text{Ra}^{2+}   \text{Ra}$	-2,916	$\text{Cr}^{3+}   \text{Cr}$	-0,740	$2\text{H}^+   \text{H}_2$	-0,000
$\text{Ba}^{2+}   \text{Ba}$	-2,906	$\text{Fe}^{2+}   \text{Fe}$	-0,440	$\text{Bi}^{3+}   \text{Bi}$	+0,215
$\text{Ca}^{2+}   \text{Ca}$	-2,866	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	-0,403	$\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}$	+0,337
$\text{Na}^{2+}   \text{Na}$	-2,714	$\text{In}^{3+}   \text{In}$	-0,343	$\text{Ag}^{2+}   \text{Ag}$	+0,799
$\text{Mg}^{2+}   \text{Mg}$	-2,363	$\text{Tl}^+   \text{Tl}$	-0,336	$\text{Hg}^{2+}   \text{Hg}$	+0,854
$\text{Be}^{2+}   \text{Be}$	-1,850	$\text{Co}^{2+}   \text{Co}$	-0,277	$\text{Au}^{3+}   \text{Au}$	+1,498

# ПРИЛОЖЕНИЕ 8

## ОСНОВНЫЕ ЕДИНИЦЫ СИ

Физическая величина	Обозначение	Единица измерения	
		наименование	русское обозначение
Масса	$m$	Килограмм	кг
Длина	$l$	Метр	м
Время	$t$	Секунда	с
Сила тока	$I$	Ампер	А
Температура	$T$	Кельвин	К
Количество вещества	$n$	Моль	моль
Сила света	$I_v$	Кандела	кд

# ПРИЛОЖЕНИЕ 9

## НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЕДИНИЦ СИ

Физическая величина	Единица измерения	Русское обозначение	Связь с основными единицами СИ
Давление	Паскаль	Па	$\text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$
Сила	Ньютон	Н	$\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$
Частота	Герц	Гц	$\text{с}^{-1}$
Электрическая емкость	Фарада	Ф	$\text{А}^2 \cdot \text{с}^4 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$
Электрический заряд	Кулон	Кл	$\text{А} \cdot \text{с}$
Электрическое сопротивление	Ом	Ом	$\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-2}$
Электродвижущая сила	Вольт	В	$\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-1}$
Энергия	Джоуль	Дж	$\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

Автокатализ 151  
Аккумулятор 229  
    свинцовый 235  
    щелочной 236  
Активационный барьер 141  
Активированный комплекс 141  
Активность 195  
Активные молекулы 140  
Актиноидное сжатие 75  
Актиноиды 61, 64  
Акцепторы электронов 90  
Алканы 106  
Алкены 107  
Алкины 107  
Алмаз 132, 133  
Алюминий 241, 246  
Алюмотермия 126  
Аммиак 108  
Анод 231, 232, 240  
    активный 240  
    инертный 240  
Анодный процесс 232, 248  
Атом 53  
Атомная единица массы 41  
Атомная орбиталь 26  
Атомный номер 39  
Атомный радиус 75

### Б

Биокатализаторы 151  
Благородные газы 61, 67

### В

Валентность 85  
Валентные электроны 37  
Взвесь 165  
Взрыв 144  
Внутренняя энергия 124  
Вода 94, 95, 108, 113, 114, 144,  
    166, 199, 202, 239  
Водородный показатель 200  
Волновая функция  $\Psi$  26  
Восстановитель 210  
Восстановление 210

346

### Г

Галогены 61, 72, 73  
Гальванический элемент 229  
    Даниэля – Якоби 231, 232  
    концентрационный 233  
    Лекланше 234  
    резервный 225  
    топливный 237  
Гальванотехника 243  
Гемоглобин 92  
Гибридизация атомных орбиталей  
     $sp$ - 104  
     $sp^2$ - 104  
     $sp^3$ - 104  
Гидратация 171  
Гидроксильный показатель 200  
Гидролиз 207  
    по аниону 207  
    по катиону 208  
    по катиону и аниону 208  
    полный необратимый 208  
    совместный 208  
Горение 144  
Графит 132, 133

### Д

Давление насыщенного пара 182  
Двойной электрический слой 225  
Деаэрация 255  
Дефект массы 41  
Диагональная периодичность 76  
Дисперсная система 164  
Длина связи 84  
Доноры электронов 90

### З

Закон  
    Вант-Гоффа 187, 188  
    Генри 177  
    Гесса Г. И. 128  
    действующих масс 156  
    октав 56  
    разведения Оствальда 197  
    Рауля I 183

Рауля II 184  
триад 54  
Фарадея 240  
Заряд ядра 39

**И**

$\alpha$ -Излучение 45  
 $\beta$ -Излучение 45  
 $\gamma$ -Излучение 46  
Изобары 46  
Изотерма реакции 158  
Изотопное содержание 40  
Изотопы 39  
Ингибиторы 151  
Ионная связь 88  
Ионное произведение воды 199  
Ионный радиус 75

**К**

Кажущаяся степень диссоциации 195  
Калориметрия 127  
Катализ  
    гетерогенный 151  
    гомогенный 151  
Катод 231, 232  
Катодный процесс 232, 249  
Квант 21  
Квантование энергии 21  
Квантовая ячейка 33  
Квантовые уровни 22  
Квантовые числа 28, 29  
    главное 30  
    магнитное 31  
    орбитальное 30  
    спиновое 33  
Кварк 17  
Кислотные дожди 202, 203  
Кислоты 80, 194  
    бескислородные 80  
    кислородсодержащие 80  
        мета-форма 80  
        орто-форма 80  
Ковалентная связь 86  
Ковалентность 87, 99  
Ковалентный радиус 75  
Количество вещества 118  
Комплексные соединения 91

Комплексный ион 91, 92  
Комплексообразователь 91  
Константа  
    гидролиза 209  
    диссоциации 196  
    криоскопическая 185  
    химического равновесия 156  
    эбуллиоскопическая 185  
Координационная связь 91  
Координационное число 88, 91  
Корпускулярно-волновой дуализм электрона 24  
Коррозия 246  
    контактная 251  
    химическая 248  
    электрокоррозия 248  
    электрохимическая 248  
Кратность химической связи 86  
Кривая Морзе 84

**Л**

Лантаноидное сжатие 75  
Лантаноиды 61, 64  
Легированные стали 251  
Лед 94  
Лептон 18  
Лиганды 91  
Лимитирующая стадия реакции 142  
Линейная комбинация атомных орбиталей 109

**М**

Макросостояние 131  
Массовая доля 178  
Массовое число 39  
Международная система единиц (СИ) 118  
Металлические покрытия  
    анодные 253  
    катодные 253  
Металлические свойства 68  
Металлы 66  
Метан 156, 107  
Метод  
    электронного баланса 218  
    электронно-ионного баланса 219

Механизм реакции 150  
Микросостояние 131  
Модели атома 18  
Модель  
    Бора 22, 23  
    Друде – Лоренца 96  
    капельная 43  
    квантово-механическая 23, 25, 44, 97  
    кварковая 18  
    обобщенная 44  
    оболочечная 43  
    планетарная 22  
    Резерфорда 19  
    Томсона 18  
Молекула 53  
Молекулярная орбиталь 109  
    разрыхляющая 110  
    связывающая 110  
Молекулярность реакции 150  
Молекулярные орбитали 109  
Моль 118  
Моляльность 179  
Молярная доля 179  
Молярная концентрация 179  
Молярная масса 119, 241  
Молярность 179  
Молярный объем 120, 241

**Н**

Направленность ковалентной связи 98  
Насыщаемость ковалентной связи 87  
Начала термодинамики  
    второе 131  
    первое 125  
    третье 132  
Нейтрон 17  
Неметаллические свойства 71  
Неметаллы 66  
Неподеленные электронные пары 90  
Неполярная ковалентная связь 87  
Неспаренные электроны 34  
Нуклид 38  
Нуклоны 38

**О**

Общий порядок реакции 149  
Объемная доля 178  
Окисление 210  
Окислитель 210  
Окислительно-восстановительная двойственность 214  
Окислительно-восстановительные реакции  
    внутримолекулярные 222  
    диспропорционирования 222  
    межмолекулярные 221  
    сопропорционирования 223  
Оксидирование 252  
Оксиды 78  
Осмоз 186  
Осмотическое давление 187, 188  
Основания 79, 195  
Особенности микромира 26  
Относительная атомная масса 40

**П**

Переходное состояние реакции 141  
Переходные элементы 66  
Период полураспада 46  
Плавиновая кислота 96  
Плазма 50  
Подгруппы элементов  
    главные 66  
    побочные 66  
Полярность ковалентной связи 87  
Порядок заполнения энергетических подуровней 35  
Порядок связи 111  
Постоянная  
    Авогадро 119  
    Планка 21  
    Фарадея 241  
Постулаты Бора 22  
Потенциал  
    ионизации 69  
    окислительно-восстановительный 215, 228  
    электродный 225  
Правило  
    октета 86

Хунда 33  
электронейтральности 212  
Принцип  
  Ле Шателье 159  
  неопределенности Гейзенбер-  
  га 25  
  Паули 29  
Причина периодичности свойств  
  элементов 66  
Произведение растворимости 244  
Промышленная стехиометрия 121  
Протекторная защита 254  
Протон 17  
Процесс Габера 162

## Р

Равновесные концентрации 154  
Радиационная химия 145  
Радиоактивность 15, 44  
  естественная 44  
  искусственная 49  
Радиоактивные ряды 46  
Радионуклиды 46  
Растворимость 166, 174  
  молярная 174  
Растворы 165, 166  
  буферные 203  
  идеальные 170  
  коллоидные 165  
  насыщенные 175  
  ненасыщенные 175  
  неэлектролитов 190  
  пересыщенные 175  
  реальные 171  
  электролитов 190  
Рафинирование металлов 243  
Реакционное пространство 146  
Реакционные стадии 142, 150,  
  152  
Реакция  
  гетерогенная 145, 146  
  гомогенная 145  
  Ландольта 139  
  нейтрализации 129, 206  
  цепная 143  
    неразветвленная 143  
    разветвленная 143  
Рентгеновские лучи 14

## С

Свободная энергия Гиббса 134  
Свойства электрона  
  волновые 23  
  корпускулярные 23  
Система 122  
Скорость реакции  
  мгновенная 139  
  относительная 139  
  средняя 138  
Современная формулировка пе-  
  риодического закона 62  
Соли 81, 195  
  кислые 81, 195  
  основные 81, 195  
  средние 81, 195  
Сольватация 171  
Сольволиз 207  
Состояние атома  
  возбужденное 22, 34, 99  
  основное 22, 33, 99  
Состояние вещества  
  газообразное 132  
  жидкое 132  
  кристаллическое 132  
Состояние системы 122  
Состояние химического равнове-  
  сия 154  
Спаренные электроны 34  
Спин электрона 28  
Спиновая валентность 99  
Способы перекрывания орбиталей  
  π-способ 100  
  σ-способ 100  
Стандартная молярная свободная  
  энергия Гиббса образования 135  
Стандартная молярная энтропия  
  132  
Стандартные условия 124  
Стационарное состояние 26  
Степень  
  гидролиза 209  
  диссоциации 191  
  ионности 102  
  ковалентности 102  
  окисления 211  
Степень окисления  
  высшая 78, 213

низшая 80, 213  
промежуточная 214  
Стехиометрические коэффициен-  
ты 118  
Стехиометрические расчеты 120  
Стехиометрия 118

## Т

Таблица элементов Д. И. Менде-  
леева  
группы 59, 60  
периоды 59, 60  
подгруппы 60

## Теория

адсорбционная 153  
активированного комплекса  
141, 142  
активных столкновений 139  
атомно-молекулярная 52  
Льюиса 85, 86  
промежуточных соединений 151  
протонно-нейтронная 38

Тепловой эффект химической ре-  
акции 126

## Теплота

нейтрализации 129  
образования 127  
растворения 172  
сгорания 129

Теплотворная способность топлива  
130

Термодинамическая вероятность 131

Термодинамические функции со-  
стояния 123

Термохимия 127

Термоядерная энергия 50

Топливо 129

## У

Угарный газ 93

## Уравнение

Аррениуса 148  
де Бройля 24  
диссоциации 194  
ионно-молекулярное 205  
кинетическое 149  
Нернста 227  
окислительно-восстановитель-  
ной реакции 216, 217

состояния 123  
химическое 119  
Шрёдингера 27  
ядерной реакции 45

## Ф

Фаза 122, 155

Фазовое равновесие  
гетерогенное 155  
гомогенное 155

Факторы коррозионного риска 250

## Формула

Больцмана 131  
Вант-Гоффа 147  
Эйнштейна 42

Фосфатирование 252

Фосфин 103

Фотон 22, 23

Фтор 112, 113

Фтороводород 95, 96

Функции состояния 123

## Х

Халькогены 61

## Химические реакции

гетерогенные 145, 146  
гомогенные 145  
обратимые 154  
фотохимические 142  
цепные 143  
экзотермические 126  
эндотермические 126

Химический элемент 53, 62

Химическое равновесие  
гетерогенное 155  
гомогенное 155

Хлорофилл 92

## Ч

Частные порядки реакции 149

## Щ

Щелочные металлы 61, 69, 147

## Э

Электрический дипольный момент  
88

Электрод

- активный 240
- инертный 240
- ионно-металлический 225
- стандартный водородный 226
- Электродвижущая сила 233
- Электрозащита 255
- Электролиз 238
  - водных растворов 239
  - расплавов 238
- Электролитическая диссоциация 191
  - механизм 192
- Электролиты
  - сильные 195
  - слабые 196
- Электрон 16
- Электронная схема молекулы 86
- Электронно-графические формулы атомов 37
- Электронное облако 28
- Электронные семейства
  - d*-элементов 63
  - f*-элементов 64
  - p*-элементов 63
  - s*-элементов 63
- Электронные уравнения 210
- Электронный перескок 37, 64
- Электроотрицательность 74
- Электрохимическая схема 232
- Электрохимический ряд напряжений металлов 226, 227

- Элементарный акт реакции 150
- Энергетическая диаграмма уровней 111
- Энергетическая ценность пищевых продуктов 130
- Энергетические зоны
  - валентная 115
  - запрещенная 115
  - проводимости 117
- Энергетические подуровни 31
- Энергетические уровни 30
- Энергия
  - активации 141
  - ионизации 68
  - связи 84
  - сродства к электрону 71
- Энтальпийный фактор 134
- Энтальпия
  - нейтрализации 129
  - образования 127
  - сгорания 129
- Энтропийный фактор 134
- Этен 106, 107
- Этин 107, 108
- Эффективная концентрация 195

## Я

- Ядерное деление 51
- Ядерный синтез 50



УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**ПРЕСС** Ирина Александровна

## **ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Редактор *А. М. Комендантов*

Технический редактор *З. Е. Маркова*

Корректор *Л. А. Яшина*

Компьютерная верстка *Т. М. Лебедевой*

Компьютерная графика *Е. Н. Березиной*

Подписано в печать 22.12.05. Формат бумаги  $60 \times 88^{1/16}$ .  
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,6.  
Уч.-изд. л. 22,1. Тираж 3000 экз. Зак. № . С. 25.

**ХИМИЗДАТ**

191023, Санкт-Петербург, Апраксин пер., 4

**Тел. коммерческой группы для оптовых покупателей**  
**(812) 319-99-46**

Отпечатано с готовых диапозитивов  
в ООО "Типография Правда 1906"  
195299, Санкт-Петербург, Киришская ул., 2