

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



И. В. Росин, Л. Д. Томина

# ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 1  
Общая химия

УЧЕБНИК



СООТВЕТСТВУЕТ  
ПРОГРАММАМ  
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ  
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует  
ФИРО рекомендует

 **юрайт**  
издательство

**И. В. Росин, Л. Д. Томина**

# ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТОМ 1 ОБЩАЯ ХИМИЯ

**УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ**

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям*

*Рекомендовано Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт. Библиотека»**

УДК 54  
ББК 24.1я73  
Р75

**Авторы:**

**Росин Игорь Владимирович** — кандидат химических наук, профессор, старший научный сотрудник;

**Томина Людмила Дмитриевна** — кандидат химических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации.

**Рецензенты:**

*Соловьев С. Н.* — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

*Сидоров В. И.* — доктор химических наук, профессор;

*Кожевников В. А.* — доктор химических наук, профессор, ректор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

**Росин, И. В.**

Р75      Общая и неорганическая химия. В 3 т. Том 1. Общая химия : учебник для вузов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 426 с. — (Высшее образование). — Текст непосредственный.

ISBN 978-5-9916-3816-6 (т. 1)

ISBN 978-5-9916-3815-9

Издание представляет собой комплект из трех томов. Новизна и принципиальное отличие данного учебника в системном и интегральном подходе на основе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева не в восьмигрупповом, а в восемнадцатигрупповом варианте, принятом и утвержденном Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) в 1989 г. Это вариант был предложен изначально Д. И. Менделеевым.

В учебник включены разделы по общей и неорганической химии. В общие разделы введены в соответствии с программой курса углубленные теоретические современные представления о строении вещества, газообразном, жидком и кристаллическом состояниях вещества, диаграммы состояния. Освещены актуальные прикладные направления и разработки, например, в области создания новых источников тока. В каждом разделе приведены примеры, рассказывающие о современном применении химии в промышленности и практической жизни, в том числе об экологических аспектах из реальной жизни.

УДК 54  
ББК 24.1я73

Разыскиваем правообладателей и наследников Росина И. В.:

<https://www.urait.ru/inform>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail: [expert@urait.ru](mailto:expert@urait.ru)

ISBN 978-5-9916-3816-6 (т. 1)  
ISBN 978-5-9916-3815-9

© Росин И. В., Томина Л. Д., 2016  
© ООО «Издательство Юрайт», 2022

## Оглавление

Предисловие .....	5
Введение.....	7

### Раздел I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

<b>Глава 1. Основные понятия и законы химии .....</b>	<b>12</b>
1.1. Основные понятия химии .....	12
1.2. Основные химические законы.....	17
<b>Глава 2. Электронное строение вещества .....</b>	<b>26</b>
2.1. Строение электронных оболочек атомов различных химических элементов.....	26
2.2. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева и последовательность изменений основных характеристик атомов.....	45
<b>Глава 3. Химическая связь .....</b>	<b>62</b>
3.1. Ковалентная связь и метод валентных связей (ВС) .....	64
3.2. Метод молекулярных орбиталей (МО) .....	86
3.3. Нелокализованные связи и металлическая связь.....	96
3.4. Межмолекулярное взаимодействие.....	102
3.5. Водородная связь.....	105
3.6. Строение и химическая связь в комплексных соединениях .....	109
<b>Глава 4. Агрегатные состояния вещества .....</b>	<b>125</b>
4.1. Газообразное состояние вещества .....	127
4.2. Жидкое состояние вещества.....	133
4.3. Твердое состояние вещества.....	147
4.4. Жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние .....	162
<b>Глава 5. Основные положения химической термодинамики.....</b>	<b>168</b>
<b>Глава 6. Кинетика химических реакций.....</b>	<b>185</b>
<b>Глава 7. Химическое, фазовое и адсорбционное равновесия.....</b>	<b>210</b>
7.1. Химическое равновесие .....	211



---

7.2. Фазовые равновесия.....	216
7.3. Адсорбционное равновесие.....	251
<b>Глава 8. Растворы.....</b>	<b>261</b>
8.1. Общие положения.....	261
8.2. Способы выражения концентрации растворов.....	271
8.3. Общие свойства растворов.....	280
8.4. Электролитическая диссоциация.....	284
8.5. Теории кислот и оснований.....	301
8.6. Произведение растворимости и образование осадков ...	307
8.7. Гидролиз солей.....	312
<b>Глава 9. Дисперсные системы и коллоидные растворы...318</b>	
9.1. Классификация дисперсных систем.....	319
9.2. Свойства коллоидных систем.....	323
9.3. Строение коллоидной частицы.....	327
9.4. Причины устойчивости коллоидных систем.....	332
9.5. Разрушение дисперсных систем.....	335
9.6. Микрогетерогенные системы — суспензии, эмульсии, пены.....	344
9.7. Полуколлоиды и растворы полимеров.....	350
<b>Глава 10. Окислительно-восстановительные реакции...353</b>	
<b>Глава 11. Электрохимия.....372</b>	
11.1. Стандартный электродный потенциал.....	372
11.2. Гальванический элемент и химические источники тока.....	389
11.3. Электролиз. Законы электролиза.....	400
11.4. Коррозия. Защита металлов от коррозии.....	414
<b>Рекомендуемая литература.....</b>	<b>425</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Общая и неорганическая химия» может быть использован как справочное издание по фундаментальному курсу общей и неорганической химии для будущих бакалавров, дипломированных специалистов и магистров, обучающихся на технологических и химико-технологических факультетах высших учебных заведений. Новизна и принципиальное отличие от издававшихся ранее учебников и учебных пособий состоит в интегральном систематическом подходе к преподаванию этой фундаментальной дисциплины на основе Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева (далее — Периодическая система элементов), принятой Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК (IUPAC) в 1989 г. (18 групп).

В учебнике не только излагаются основные химические законы, но и приводятся многочисленные примеры роли химии в жизни современного общества. Структура и подбор материала пособия соответствуют его основной идее — связи строения атомов и молекул с реакционной способностью неорганических соединений. Учебник соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту.

Книга написана на основании курса лекций по общей и неорганической химии, читаемого авторами в Московском государственном открытом университете студентам химико-технологических специальностей.

Учебник состоит из двух разделов: «Общая химия» и «Неорганическая химия». В первом разделе (главы 1–11) рассмотрены теоретические основы химии, фундаментальные понятия, используемые в большинстве естественных наук и смежных специальных дисциплинах. Прежде всего это Периодическая система химических элементов, лежащая в основе всех понятий о строении веществ — от атомов до комплексных соединений, закон действующих масс как основа количественных расчетов реагентов в равновесных

химических системах. Кроме того, в общетеоретической части представлены законы и понятия стехиометрии, строение и фазовые состояния веществ, закономерности протекания химических процессов, образование растворов и ионно-обменные процессы, протекающие в них, реакции окисления-восстановления и электрохимические процессы.

Физические данные цитируются по следующим источникам: The Chemist's Companion : A Handbook of Practical Data, Techniques and References. Wiley; New York, 1972, а также по русскому переводу: Спутник химика. М. : Мир, 1976; Турова Н. Я. Неорганическая химия в таблицах. М. : Че Ро, 2002. Вопросы номенклатуры адаптированы к русским изданиям химической литературы, что разрешено ИЮПАК.

**Замечательным отечественным ученым-химикам и педагогам:** Н. Д. Зелинскому, А. А. Баландину, В. А. Кистяковскому, И. А. Каблукову, А. Ф. Капустинскому, Н. Л. Глинке, М. Ф. Шостаковскому и многим другим, а также будущим химикам-исследователям посвящаем эту книгу.

Авторы надеются, что студенты химико-технологических специальностей вузов найдут рассмотренный подход к учебному материалу целесообразным. Учебник может быть также полезен для аспирантов, преподавателей и всех, кто работает в области неорганической химии или интересуется ее проблемами.

Просим сообщить свое мнение о книге по адресу: 107996, Москва, ул. П. Корчагина, д. 22, кафедра общей и неорганической химии МГОУ.

## ВВЕДЕНИЕ

Химия изучает химическую форму движения материи, под которой понимается качественное изменение веществ, т.е. превращение одних веществ в другие. При химических процессах происходит обмен атомами между различными веществами, перераспределение электронов между атомами, разрушение одних соединений и возникновение других. В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми физическими и химическими свойствами. Таким образом, химия – это наука о составе, строении и свойствах веществ, их превращениях и тех явлениях, которыми сопровождаются превращения одних веществ в другие. Она является одной из фундаментальных естественных наук, влияющих на формирование мировоззрения человека, определяющих его подход к окружающему миру.

Возникновению всякой науки, в том числе и химии, предшествует более или менее длительный донаучный период накопления практического опыта и разрозненных наблюдений. Зачатки химических знаний возникли в глубокой древности в ходе практической трудовой деятельности людей. История подтверждает, что за тысячелетия до нашей эры люди научились пользоваться некоторыми химическими превращениями для получения нужных им веществ. Так, за несколько веков до нашего летоисчисления в Месопотамии из руд добывали железо, медь, серебро, свинец; ремесла с использованием химии существовали в древности в Египте, Индии, Средней Азии, Китае.

В первые века новой эры, когда уже были открыты и изучены многие вещества, например азотная и серная кислоты, ряд солей, химические знания стали проникать из стран Востока в Грецию и Рим. Завоевание арабами Испании в начале VIII в. способствовало проникновению химии, которую арабы называли алхимией, в Западную Европу. Главной задачей алхимии был поиск философского камня, при помощи которого можно было бы превращать неблагородные металлы в золото. Достижения алхимиков свелись,

в основном, к открытию ряда новых веществ и разработке некоторых приемов химического исследования.

В Западной Европе наряду с алхимией существовала и развивалась практическая (ремесленная) химия, послужившая основой научной химии. Потребность в изучении химических явлений стала остро ощущаться в XVI в. в связи с начавшимся быстрым развитием промышленности. Наиболее крупными реформаторами химии в этот период являлись Т. Б. Парацельс (1493–1541) и Г. Агрикола (1494–1555). Первый был известным врачом, а второй работал в области горного дела и металлургии, где его книги служили основным руководством более 200 лет.

Большое значение для дальнейшего развития химии имели работы английского ученого Р. Бойля, который подверг резкой критике алхимические представления. Он дал определение химического элемента как предела разложения вещества на составные части. Экспериментальные исследования Р. Бойля положили начало химии как науки. Важным вкладом в развитие химии является создание корпускулярной теории М. В. Ломоносовым, изложенной в книге «Элементы математической химии» (1741). Все свойства веществ, их физическую и химическую природу М. В. Ломоносов объяснял движением и взаимодействием корпускул и элементов. Следующей ступенью в развитии атомистических представлений были выдающиеся работы английского физика Дж. Дальтона. Для объяснения открытого им закона кратных отношений он выдвинул атомистическую теорию, впервые изложенную в книге «Новая система химической философии» (1803–1804).

Первая половина XIX в. явилась последним этапом, предшествующим современной химии. В конце XIX в. окончательно были установлены основные понятия молекулярно-атомистической теории. Представления о различии между атомом как мерой химического элемента и молекулой как мерой простого и сложного вещества, вступающего в химическое взаимодействие, получили правильное истолкование. Окончательно было установлено также различие между атомной и эквивалентной массами и введено понятие о валентности элементов. Химические формулы и уравнения стали принимать современный вид. В этот период было открыто много новых элементов: фтор, бром, йод, селен, хром, бор, алюминий, магний, щелочно-земельные и редкоземельные металлы, почти все элементы платиновой группы.

Успехи экспериментальных исследований позволили открыть существование групп сходственных элементов, внутри которых свойства постепенно изменяются с увеличением атомной массы. Современный период химии начинается с открытия Д. И. Менделеевым в 1869 г. Периодической системы химических элементов, нашедшей свое подтверждение в работах Г. Д. Мозли (1887—1915).

Современная химия — это разветвленная система многих наук: общая, неорганическая, органическая, физическая, аналитическая химия, электрохимия, биохимия и т.д. Однако еще Д. И. Менделеев, начиная чтение лекций по неорганической химии, назвал свой курс общей химией, не желая тем самым противопоставлять неорганическую химию органической, подчеркивая единство и неразрывность этой науки в целом. Общая химия оперирует теоретическими представлениями и понятиями, составляющими фундамент не только неорганической химии, но и всей системы химических знаний. В основе современной химии лежит учение о строении веществ, без знания которого невозможно объяснить их свойства и понять причины протекания химических процессов.

Изучение химии начинается с рассмотрения структуры атомов, объясняющей периодичность в изменении свойств элементов, т.е. суть Периодической системы элементов. Без знания строения атомов невозможно понять причины возникновения между ними химических связей, приводящих к образованию многоатомных частиц, молекул и кристаллов, составляющих вещества. В свою очередь изучение химических связей позволяет объяснить многие свойства веществ, их поведение по отношению друг к другу, т.е. позволяет понять причины и возможности превращений одних веществ в другие — закономерности протекания химических процессов. Все это является основой для правильного понимания и предвидения свойств химических элементов и их соединений, без использования многих из которых немислимо существование современной цивилизации.

Особенно велико значение химии в технике, развитие которой невозможно без понимания процессов превращения веществ. Глубокое понимание законов химии и их применение позволяют совершенствовать существующие и создавать новые процессы, машины, установки и приборы.

Химические реакции широко используются во многих производственных процессах. Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных синтетических материалов, продуктов питания и т.п. непосредственно связано с химическими реакциями. Без понимания протекающих при их производстве процессов невозможно обеспечить высокую эффективность и производительность труда, повысить качество готовой продукции и обеспечить производство новых материалов. Изучение механизмов химических реакций позволяет выбрать рациональные методы охраны окружающей среды и создавать новые безвредные производственные процессы.

Велика роль химии в развитии электротехники, микроэлектроники, радиотехники, космической техники, автоматики и вычислительной техники, так как для создания новых видов техники необходимы материалы с особыми свойствами, которых нет в природе: сверхчистые, сверхтвердые, сверхпроводящие, жаростойкие и т.п. Такие материалы поставяет современная химическая промышленность, поэтому можно понять важность изучения естественно-научной дисциплины химии для будущих специалистов многих отраслей.

## Раздел I

# ОБЩАЯ ХИМИЯ





## Глава 1

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

---

**Освоение изложенного материала позволит:**

**знать** основные законы естественно-научной дисциплины высшего профессионального образования «общая и неорганическая химия», основанные на атомно-молекулярном учении и квантово-механической теории, что необходимо для расчетов по химическим уравнениям реакций. Одним из главных законов является закон эквивалентов веществ;

**уметь** рассчитывать молярные массы и массы веществ эквивалентов простых и сложных веществ;

**владеть** рядом понятий химии как науки об атомах, такими как моль, закон Авогадро, стехиометрические коэффициенты, эквивалент, молярная масса. Количество вещества в реакциях выражать в числе моль, а массу в килограммах или граммах, что в химических превращениях разрешено Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

---

### 1.1. Основные понятия химии

*Химия* — одна из естественных наук о веществах, закономерностях их превращений, сопровождающихся изменением состава и структуры, а также об энергетике и кинетике этих процессов. В настоящее время известно более 700 тыс. неорганических и более 20 млн органических соединений.

Существующие представления о строении материи, свойствах веществ и природе химических и физических явлений базируются на *атомно-молекулярном учении*, основные положения которого были впервые изложены М. В. Ломоносовым в 1741 г. в работе «Элементы математической химии». Согласно современной трактовке все вещества состоят из атомов или молекул, находящихся в непрерывном движении, между которыми существуют силы притяжения и отталкивания. Атомы способны существовать как в свободном состоянии, так и в соединениях

с атомами того же самого или другого вида, образуя молекулы. Способность атомов вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется их строением. *Атомы состоят из положительно заряженного ядра и окружающих его отрицательно заряженных электронов*, образующих электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем.

Сущность *химических явлений* состоит в перегруппировке атомов (без изменения состава их ядер), сопровождающейся разрывом химических связей в исходных веществах и образованием новых химических связей в продуктах реакций.

Изменение физического состояния веществ при парообразовании, плавлении, конденсации, кристаллизации и других процессах называют **физическими явлениями**.

*Химический элемент* (Э) — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядер. В настоящее время известны 117 химических элементов: 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем.

*Атомное ядро* — центральная часть атома, состоящая из  $Z$  протонов ( ${}^1_1\text{p}$ ) и  $N$  нейтронов ( ${}^1_0\text{n}$ ), в которой сосредоточена его основная масса. Относительные массы протона и нейтрона практически одинаковы и близки к 1 (индекс слева вверху), а элементарные электрические заряды — разные, соответственно  $+1$  и  $0$  (индекс слева внизу).

*Заряд ядра* — положительный, равный по величине количеству протонов в ядре, соответствует порядковому номеру элемента в Периодической системе элементов. Сумма чисел протонов и нейтронов атомного ядра называется *массовым числом* ( $A$ ):

$$A = Z + N$$

*Изотопы* — разновидность одного и того же химического элемента (Э) с одинаковым числом протонов (зарядом ядер), но с различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре. Они обозначаются следующим образом:  ${}^A_Z\text{Э}$ .

Нижний индекс характеризует количество протонов в ядре атома элемента, а верхний — массовое число, т.е. суммарное количество протонов и нейтронов, например:



*Изотопы водорода* имеют специальные символы и названия:

- *протий*  ${}^1_1\text{H}$  (ядро состоит из одного протона);
- *дейтерий*  ${}^2_1\text{D}$  (ядро состоит из одного протона и одного нейтрона);
- *тритий*  ${}^3_1\text{T}$  (ядро состоит из одного протона и двух нейтронов).

Химические свойства изотопов одного химического элемента одинаковы.

**Химическая формула** — это условная запись состава вещества с помощью химических знаков (предложены Й. Берцелиусом в 1814 г.) и индексов (цифра, стоящая справа внизу от символа, обозначающая число атомов в молекуле). Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каком соотношении соединены между собой в молекуле.

**Пример 1.1.**

1. Молекула воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) состоит из двух атомов водорода (H) и одного атома кислорода (O).

2. Молекула аммиака ( $\text{NH}_3$ ) состоит из одного атома азота (N) и трех атомов водорода (H).

По своему составу все вещества подразделяются на простые и сложные.

*Простые вещества* состоят из атомов одного элемента, например,  $\text{H}_2$  — водород,  $\text{Cl}_2$  — хлор,  $\text{P}_4$  — фосфор,  $\text{S}_8$  — сера и т.д.

Некоторые химические элементы в свободном состоянии могут образовывать несколько простых веществ, различающихся по строению и свойствам, например:

- C — алмаз, графит, лонсдейлит (найден в метеоритах и получен искусственно), карбин (с цепочечным строением молекул), фуллерены (имеют сферические молекулы, например,  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  и  $\text{C}_{84}$ ), графен (получен в ядерных реакторах);
- O — кислород, озон;
- S — ромбическая, моноклинная и полимерная сера;
- P — белый, красный, черный и т.д. фосфор.

Это явление называется *аллотропией*, а различные простые вещества, образованные одним и тем же химическим элементом, — *аллотропическими видоизменениями*, или модификациями, этого элемента.

Аллотропия вызывается двумя причинами:

- 1) различным числом атомов в молекуле (кислород  $\text{O}_2$  и озон  $\text{O}_3$ );

2) образованием различных кристаллических форм (алмаз и графит).

*Сложные вещества* состоят из атомов различных химических элементов ( $\text{H}_2\text{O}$  – вода,  $\text{HCl}$  – хлороводород (в растворе воды хлороводородная или соляная кислота),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная кислота,  $\text{Na}_2\text{O}$  – оксид натрия,  $\text{NaOH}$  – гидроксид натрия и т.д.).

Международная **атомная единица массы** (а.е.м.) равна  $1/12$  массы нуклида  $^{12}\text{C}$  – основного изотопа природного углерода:

$$1 \text{ а.е.м.} = (1/12) \cdot m_{^{12}\text{C}} = (1/12) \cdot 1,9927 \cdot 10^{-23} = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

*Относительная атомная масса* ( $A_r$ ) химического элемента ( $\text{Э}$ ) – безразмерная величина, равная отношению среднего значения масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности к  $1/12$  массы атома нуклида углерода  $^{12}\text{C}$ . Поэтому относительные атомные массы элементов, приводимые в Периодической системе элементов, отличаются от целочисленных значений:

$$A_r = m_{\text{э}} / (m_{^{12}\text{C}} \cdot 1/12),$$

где  $m_{\text{э}}$  – среднее значение масс всех изотопов данного элемента с учетом их процентного содержания в природе;  $m_{^{12}\text{C}}$  – масса атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

**Пример 1.2.** Природный элемент хлор (атомный номер 17) состоит из двух изотопов –  $^{35}_{17}\text{Cl}$  (75,53%) и  $^{37}_{17}\text{Cl}$  (24,47%).

Отсюда относительная атомная масса элемента хлора равна

$$A_{r(\text{Cl})} = (0,7553 \cdot 35 + 0,2447 \cdot 37) / 2 = 35,453.$$

*Абсолютная масса атома элемента* ( $m_{\text{э}}$ ) равна его относительной атомной массе, умноженной на а.е.м.

$$A_{r(\text{Mg})} = 24,305;$$

$$m_{\text{Mg}} = 24,305 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 4,036 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

*Относительная молекулярная масса* ( $M_r$ ) – безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ .

$$M_r = m_{\text{в}} / (m_{^{12}\text{C}} \cdot 1/12),$$

где  $m_{\text{в}}$  – масса молекулы данного вещества.

*Относительная молекулярная масса химического соединения* равна сумме относительных атомных масс составляющих его атомов.

**Пример 1.3.**

а) Относительная молекулярная масса оксида бора ( $B_2O_3$ ) равна

$$M_{r(B_2O_3)} = 2A_{r(B)} + 3A_{r(O)} = 2 \cdot 10,810 + 3 \cdot 15,999 = 69,617;$$

б) Относительная молекулярная масса сульфата алюминия ( $Al_2(SO_4)_3$ ) равна

$$M_{r(Al_2(SO_4)_3)} = 2A_{r(Al)} + 1 \cdot 3 \cdot A_{r(S)} + 4 \cdot 3 \cdot A_{r(O)};$$

$$M_{r(Al_2(SO_4)_3)} = 2 \cdot 26,982 + 1 \cdot 3 \cdot 32,060 + 4 \cdot 3 \cdot 15,999 = 342,132.$$

*Абсолютная масса молекулы* равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м.

*Количество вещества* — это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль.

*Моль (n)* — количество вещества, содержащее столько структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и др.), сколько содержится атомов в 12 г нуклида углерода-12 ( $^{12}C$ ).

Количество частиц в 1 моле любого вещества одно и то же и равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  (*число*, или *постоянная*, *Авогадро*,  $N_A$ ). Постоянная Авогадро имеет размерность — моль $^{-1}$ .

Масса 1 моля вещества называется его *молярной массой* (обозначается  $M$ , измеряется в г/моль). Она равна отношению массы вещества ( $m_B$ ) к соответствующему количеству вещества ( $n$ ):

$$M = m_B / n.$$

С помощью вышеприведенной формулы, зная молярную массу вещества ( $M$ ), можно вычислить количество молей вещества ( $n$ ):

$$n = m_B / M.$$

*Молярная масса вещества (M)* численно равна его *относительной молекулярной массе* ( $M_r$ ), однако первая величина имеет размерность г/моль, а вторая — безразмерная.

$$M = N_A \cdot m_{1 \text{ мол.}} = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а.е.м.}) \cdot M_r = M_r.$$

Это означает, что если масса одной молекулы вещества равна, например, 80 а.е.м. ( $\text{SO}_3$ ), то масса одного моля молекул равна 80 г. Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. *Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей* (при замене в случае необходимости а.е.м. на грамм). Например, уравнение реакции  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$  означает, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора (галогены двухатомны) с образованием двух молекул хлорида натрия или, что одно и то же, два моля натрия реагируют с одним молем хлора с образованием двух молей хлорида натрия.

**Пример 1.4.** Сколько атомов содержится в 12,708 г меди (Cu)?

Атомная масса меди ( $A_{\text{Cu}}$ ) равна 63,54 г/моль. Определим количество молей вещества в 12,708 г меди:

$$n_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} / A_{\text{Cu}} = 12,708 \text{ г} / 63,54 \text{ г/моль} = 0,2 \text{ моля.}$$

Определим число структурных единиц (атомов Cu), используя постоянную Авогадро ( $N_A$ ):

$$N_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \cdot N_A = 0,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,2 \cdot 10^{23} \text{ атомов.}$$

## 1.2. Основные химические законы

**1. Закон сохранения массы веществ** (М. В. Ломоносов, 1748 г., А. Л. Лавуазье, 1789 г.): *масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе продуктов реакции.*

Атомно-молекулярное учение этот закон объясняет следующим образом: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходят их перегруппировка, т.е. химическое превращение — это процесс разрыва одних связей между атомами и образование других, в результате чего из молекул исходных веществ получаются молекулы продуктов реакции. Поскольку число атомов до и после реакции остается неизменным, то их общая масса также изменяться не должна. Под массой в то время понимали величину, характеризующую количество материи.

В начале XX в. формулировка закона сохранения массы подверглась пересмотру в связи с появлением теории отно-

сительности (А. Эйнштейн, 1905 г.), согласно которой масса тела зависит от его скорости и, следовательно, характеризует не только количество материи, но и ее движение. Полученная телом энергия  $\Delta E$  связана с увеличением его массы  $\Delta m$  соотношением

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2,$$

где  $c$  — скорость света в вакууме ( $3 \cdot 10^8$  м/с).

Так как 1 кДж энергии соответствует изменению массы на  $\sim 10^{-11}$  г, а энергетические эффекты химических реакций находятся в пределах 10—1000 кДж на единицу количества вещества, то величина  $\Delta m$  в химических реакциях практически не может быть измерена и ею можно пренебречь. Это соотношение имеет значение для ядерных реакций, где  $\Delta E$  в  $\sim 10^6$  раз больше, чем в химических реакциях.

Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Этот закон является основой количественного химического анализа.

### Расчеты по химическим уравнениям

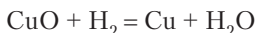
В реальных химических процессах из-за неполного протекания реакций и потерь масса продуктов обычно меньше теоретически рассчитанной. *Выходом реакции ( $h$ ) называют отношение реальной массы продукта ( $m_{\text{практ}}$ ) к теоретически возможной ( $m_{\text{теор}}$ ), выраженное в долях единицы или в процентах:*

$$h = (m_{\text{практ}} / m_{\text{теор}}) \cdot 100\%.$$

Если в условиях задач выход продуктов реакции не указан, в расчетах его принимают за 100% (количественный выход).

**Пример 1.5.** Сколько граммов меди (Cu) образуется при восстановлении 8 г ее оксида (CuO) водородом (H<sub>2</sub>), если выход продуктов реакции составил 82% от теоретического?

*Решение.*



1. Рассчитаем теоретический выход меди по уравнению реакции:

молярная масса CuO равна  $64 + 16 = 80$  г/моль;

при восстановлении 80 г (1 моль) CuO образуется 64 г (1 моль)

Cu;

при восстановлении 8 г CuO образуется  $x$  граммов Cu;

$$x = (8 \cdot 64) / 80 = 6,4 \text{ г.}$$

2. Определим, сколько граммов меди образуется при выходе продукта 82%:

при 100% выходе (теоретическом) образуется 6,4 г Cu;

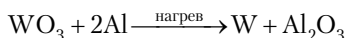
при 82% выходе (практическом) образуется  $x$  граммов Cu;

из пропорции находим:

$$x = (6,4 \cdot 82) / 100 = 5,25 \text{ г.}$$

**Пример 1.6.** Определим практический выход реакции получения вольфрама (W) методом алюминотермии, если из 33,14 г концентрата руды, содержащей оксид вольфрама ( $\text{WO}_3$ ) и невосстанавливающиеся примеси (массовая доля примесей  $w = 0,3$ , или 30%), было получено 12,72 г металла.

*Решение.*



1. Определим массовую долю  $\text{WO}_3$  в 33,14 г концентрата руды:

$$w_{\text{WO}_3} = 1,0 - 0,3 = 0,7 \text{ (или 70\%);}$$

$$m_{\text{WO}_3} = w_{\text{WO}_3} \cdot m_{\text{руды}} = 0,7 \cdot 33,14 = 23,2 \text{ г.}$$

2. Определим теоретический выход вольфрама в результате восстановления 23,2 г  $\text{WO}_3$  порошком алюминия:

молярная масса  $\text{WO}_3$  равна  $184 + 16 \cdot 3 = 232$  г/моль;

по уравнению реакции из 232 г (1 моль)  $\text{WO}_3$  образуется 187 г (1 моль) W;

из 23,2 г  $\text{WO}_3$ , содержащегося в 33,4 г концентрата руды, образуется  $x$  граммов W;

из пропорции находим:

$$x = (23,2 \cdot 187) / 232 = 18,7 \text{ г W.}$$

3. Рассчитаем практический выход вольфрама:

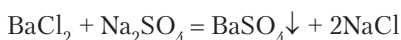
18,7 г W образуется при 100% выходе (теоретическом);

12,72 г W составляют  $y$  процентов теоретического выхода.

$$y = (12,72 \cdot 100) / 18,7 = 68\%.$$

**Пример 1.7.** Сколько граммов осадка сульфата бария ( $\text{BaSO}_4$ ) образуется при сливании растворов, содержащих 20,8 г хлорида бария ( $\text{BaCl}_2$ ) и 18,0 г сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )?

*Решение.*





Расчет массы продукта реакции ведут по исходному веществу, взятому в недостатке (меньшее количество молей).

1. Предварительно определим, какое из двух исходных веществ находится в недостатке.

Молярная масса  $\text{BaCl}_2$  равна  $137 + 2 \cdot 35,5 = 208$  г/моль.

Молярная масса  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равна  $2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 = 132$  г/моль.

Количество молей реагентов ( $n$ ), взятое для получения осадка, будет составлять:

$$n_{\text{BaCl}_2} = m_{\text{BaCl}_2} / M_{\text{BaCl}_2} = 20,8 / 208 = 0,1 \text{ моль};$$

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 18,0 / 132 = 0,136 \text{ моль}.$$

Следовательно,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  взят в избытке и дальнейшие вычисления следует вести по взятому в недостатке  $\text{BaCl}_2$ , который в данной реакции прореагирует полностью.

2. Определим количество граммов выпавшего осадка  $\text{BaSO}_4$ .

Молярная масса  $\text{BaSO}_4$  равна  $137 + 32 + 4 \cdot 16 = 233$  г/моль;

из 208 г (1 моль)  $\text{BaCl}_2$  образуется 233 г (1 моль)  $\text{BaSO}_4$ ;

из 20,8 г (0,1 моль)  $\text{BaCl}_2$  образуется  $y$  г (0,1 моль)  $\text{BaSO}_4$ .

$$y = (233 \cdot 20,8) / 208 = 23,3 \text{ г}.$$

**2. Закон постоянства состава** (Ж. Пруст, 1808 г.): *все индивидуальные химические вещества имеют постоянный качественный и количественный состав и определенное химическое строение независимо от способа получения.*

Из закона постоянства состава следует, что при образовании сложного вещества элементы соединяются друг с другом в определенных массовых соотношениях.

**Пример 1.8.**  $\text{CuS}$  — сульфид меди.

$$m_{\text{Cu}} : m_{\text{S}} = A_{\text{Cu}} : A_{\text{S}} = 64 : 32 = 2 : 1.$$

Чтобы получить сульфид меди ( $\text{CuS}$ ), необходимо смешать порошки меди и серы в массовых отношениях 2 : 1. Если взятые количества исходных веществ не соответствуют их соотношению в химической формуле соединения, одно из них останется в избытке. Например, если взять 3 г меди и 1 г серы, то после реакции останется 1 г меди, который не вступил в химическую реакцию.

**Массовая доля элемента ( $w_{\text{э}}$ )** показывает, какую часть составляет масса данного элемента от всей массы вещества:

$$w_{\text{э}} = (n \cdot A_{r(\text{э})}) / M_r$$

где  $n$  — число атомов;  $A_{r(\text{Э})}$  — относительная атомная масса элемента;  $M_r$  — относительная молекулярная масса вещества.

**Пример 1.9.** Зная количественный элементный состав соединения, установим его простейшую молекулярную формулу.

1. Обозначим формулу некоторого соединения с относительной молекулярной массой  $M$ , состоящего, например, из трех элементов, как  $A_x B_y C_z$ .

2. Рассчитаем отношение  $x : y : z$  через массовые доли элементов:

$$\begin{aligned} w_A &= (x \cdot A_{r(A)}) / M_r, & x &= (w_A \cdot M_r) / A_{r(A)}; \\ w_B &= (y \cdot A_{r(B)}) / M_r, & y &= (w_B \cdot M_r) / A_{r(B)}; \\ w_C &= (z \cdot A_{r(C)}) / M_r, & z &= (w_C \cdot M_r) / A_{r(C)}. \end{aligned}$$

$$x : y : z = (w_A / A_{r(A)}) : (w_B / A_{r(B)}) : (w_C / A_{r(C)}).$$

3. Найденные числа делим на наименьшее их значение и затем приводим к целочисленному соотношению между  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

4. Записываем формулу соединения.

**3. Закон кратных отношений** (Д. Дальтон, 1803 г.): *если два химических элемента образуют между собой несколько различных соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа.*

Например, в молекулах соединений  $N_2O$ ;  $NO$ ;  $N_2O_3$ ;  $NO_2$ ;  $N_2O_5$  числа атомов кислорода, приходящиеся на два атома азота, относятся между собой как 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

### Соблюдение законов постоянства состава и кратных отношений

В отличие от закона сохранения массы, законы постоянства состава и кратных отношений не являются всеобщими. В связи с открытием изотопов выяснилось, что *соотношение между массами элементов, входящих в состав данного вещества, постоянно лишь при условии постоянства изотопного состава этих элементов*. При изменении изотопного состава элементов меняется и массовый состав соединений. Например, тяжелая вода ( $D_2O$ ) содержит ~ 20%  $H_2$ , а обычная вода ( $H_2O$ ) — только 11%.

В начале XX в. Н. С. Курнаков, изучая сплавы металлов, обнаружил наличие в них соединений переменного состава, в которых на единицу массы одного элемента приходится

разная масса другого элемента. Например, в сплаве таллия (Tl) с висмутом (Bi) на одну единицу массы Tl приходится от 1,24 до 1,82 единицы массы Bi.

Впоследствии было установлено, что соединения переменного состава встречаются не только в сплавах металлов, но и среди других твердых тел: оксидов, соединений металлов с серой, азотом, углеродом, водородом и т.д. Так, оксид титана(II) имеет состав от  $\text{TiO}_{0,59}$  до  $\text{TiO}_{1,33}$  в зависимости от способа его получения.

По предложению Н. С. Курнакова вещества немолекулярного строения (с атомной, ионной или металлической решеткой), состав которых непостоянен и зависит от условий их получения, названы *бертоллидами*. Вещества молекулярного строения (состоящие из молекул), имеющие постоянный состав, названы *дальтонидами*.

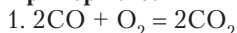
В связи с наличием соединений переменного состава в современную формулировку закона постоянства состава следует внести уточнение: *состав соединений с молекулярной структурой является постоянным независимо от способа их получения, в отличие от соединений с немолекулярной структурой*.

Если не соблюдается закон постоянства состава, т.е. два элемента образуют друг с другом соединения переменного состава, то в этом случае не соблюдается и закон кратных отношений.

**4. Закон объемных отношений (Гей-Люссак, 1808 г.):** *объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа.*

Следствие: *стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций для молекул газообразных веществ показывают, в каких объемных отношениях реагируют или получают газообразные вещества.*

**Пример 1.10.**



При окислении двух объемов оксида углерода (CO) одним объемом кислорода ( $\text{O}_2$ ) образуются два объема диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), т.е. объем исходной реакционной смеси уменьшается на один объем.



При синтезе аммиака ( $\text{NH}_3$ ) из азота ( $\text{N}_2$ ) и водорода ( $\text{H}_2$ ) один объем азота реагирует с тремя объемами водорода, при этом образуются два объема аммиака, таким образом, объем исходной газообразной реакционной смеси уменьшится в два раза.

**5. Закон Авогадро (1811 г.): в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление) содержится одинаковое число молекул.**

Закон справедлив только для газообразных веществ.

Следствия: 1. Одно и то же число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы.

2. При нормальных условиях ( $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ ,  $1\text{ атм} = 101,3\text{ кПа}$ ) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л.

**Пример 1.11.** Согласно экспериментальным данным при нормальных условиях 1 л водорода ( $\text{H}_2$ ) имеет массу 0,0899 г, а 1 л кислорода ( $\text{O}_2$ ) — 1,4289 г. Вычислим объемы, занимаемые 1 молекул каждого из этих газов при нормальных условиях.

*Решение.*

Молярная масса  $\text{H}_2$  равна  $2 \cdot 1 = 2\text{ г/моль}$ ;

молярная масса  $\text{O}_2$  равна  $2 \cdot 16 = 32\text{ г/моль}$ .

Составим соответствующие пропорции и найдем объемы 1 моля этих газов  $x$  и  $y$ .

0,0899 г  $\text{H}_2$  занимает объем 1 л,  $x = 2 / 0,0899 = 22,4\text{ л}$ ;

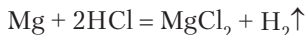
2 г (1 моль)  $\text{H}_2$  занимает объем  $x$  л,

1,4289 г  $\text{O}_2$  занимает объем 1 л,  $y = 32 / 1,4289 = 22,4\text{ л}$ .

32 г (1 моль)  $\text{O}_2$  занимает объем  $y$  л,

**Пример 1.12.** Какой объем водорода ( $\text{H}_2$ ) при нормальных условиях выделится при растворении 4,8 г магния ( $\text{Mg}$ ) в избытке хлороводородной (соляной) кислоты ( $\text{HCl}$ )?

*Решение.*



При растворении 24 г (1 моль)  $\text{Mg}$  в  $\text{HCl}$  выделится 22,4 л (1 моль)  $\text{H}_2$ ; при растворении 4,8 г  $\text{Mg}$  в  $\text{HCl}$  выделится  $x$  л  $\text{H}_2$ :

$$x = (4,8 \cdot 22,4) / 24 = 4,48\text{ л } \text{H}_2.$$

**Пример 1.13.** 3,17 г хлора ( $\text{Cl}_2$ ) занимают при нормальных условиях объем, равный 1 л. Вычислим по этим данным молярную массу хлора.

*Решение.*

Находим массу 22,4 л хлора:

1 л  $\text{Cl}_2$  имеет массу 3,17 г;

22,4 л (1 моль)  $\text{Cl}_2$  имеют массу  $x$  г;

$$x = 3,17 \cdot 22,4 = 71\text{ г}.$$

Следовательно, молярная масса хлора — 71 г/моль.

**6. Закон эквивалентов (И. Рихтер, 1809 г.): вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, прямо пропорциональных их эквивалентам.**

Из закона постоянства состава следует, что химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных и массовых соотношениях. Поэтому в химию были введены понятия эквивалента, количества вещества эквивалентов и его молярной массы.

*Эквивалентом* называется реальная или условная частица вещества, которая способна замещать, присоединять, высвобождать один ион водорода или быть ему равноценной в конкретных кислотно-основных и ионно-обменных реакциях или одному электрону в конкретных окислительно-восстановительных реакциях. Причем понятие эквивалента без указания конкретной реакции не имеет смысла.

Масса 1 моля эквивалентов вещества называется *молярной массой эквивалентов* ( $M_{\text{Э}}$ , г/моль). Она показывает, сколько граммов вещества при химических превращениях соответствует (прямо или косвенно) 1 г водорода или 8 г кислорода. В структуре молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  содержатся два атома водорода и один атом кислорода, поэтому молярная масса эквивалента кислорода  $M_{\text{Э O}_2} = 16 / 2 = 8$  г/моль-экв. Таким образом, *молярная масса<sup>2</sup> эквивалентов водорода равна 1 г/моль, а кислорода — 8 г/моль.*

Отметим, что многие элементы способны образовывать несколько соединений друг с другом. Из этого следует, что эквивалент одного и того же элемента и его молярная масса эквивалентов в зависимости от состава образующихся веществ имеют различные значения. Молярная масса эквивалентов  $M_{\text{Э}}$  для различных веществ может быть рассчитана по следующим формулам:

$$M_{\text{Э осн}} = M_{\text{осн}} / \text{число замещаемых в реакции гидроксидных групп}$$

$$M_{\text{Э кис}} = M_{\text{кис}} / \text{число замещаемых в реакции ионов водорода}$$

$$M_{\text{Э соли}} = M_{\text{соли}} / \text{произведение числа катионов на их заряды}$$

$$M_{\text{Э ок/восст}} = M_{\text{ок/восст}} / \text{количество принятых (отданных) электронов},$$

где  $M$  — молярная масса соответствующего вещества.

**Примеры 1.14.** Определить молярную массу эквивалентов гидроксида цинка ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) в различных реакциях.

*Решение.*

1. Молярная масса  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  равна  $65,4 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 1 = 99,4$  г/моль.

Так как в молекуле  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  имеются две гидроксидные группы ( $\text{OH}^-$ ), то в случае замещения в реакции одной из них

молярная масса эквивалентов  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  будет равна  $99,4 / 1 = 99,4$  г/моль, а двух —  $99,4 / 2 = 49,7$  г/моль.

2. Молярная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна  $2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$  г/моль.

Так как в молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеются два атома водорода, то молярная масса эквивалентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в случае замещения одного из них будет равна  $98 / 1 = 98$  г/моль, а двух —  $98 / 2 = 49$  г/моль.

3. Молярная масса  $\text{NaCl}$  равна  $23 + 35,5 = 58,5$  г/моль.

Так как в этой соли один катион  $\text{Na}^+$  и его заряд равен +1, то молярная масса эквивалентов  $\text{NaCl}$  равна  $58,5 / (1 \cdot 1) = 58,5$  г/моль, т.е. молярной массе этого вещества.

Следует различать два понятия — количество вещества и масса вещества, в том числе и для эквивалентов. Понятие молярной массы эквивалентов рассмотрено выше. Второе понятие может быть сформулировано следующим образом.

*Количество вещества эквивалентов ( $n_{\text{Э}}$ , моль) есть отношение массы вещества ( $m_{\text{В}}$ , г) к молярной массе эквивалентов ( $M_{\text{Э}}$ ):*

$$n_{\text{Э}} = m_{\text{В}} / M_{\text{Э}}.$$

Моль вещества содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  эквивалентов.

Введение в химию понятия эквивалент позволило сформулировать закон, названный законом эквивалентов.

При решении некоторых задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентов.

*Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ прямо пропорциональны их молярным массам (объемам) эквивалентов.*

$$\frac{m_{\text{В}_1}}{m_{\text{В}_2}} = \frac{M_{\text{Э}_1}}{M_{\text{Э}_2}} \quad \text{или} \quad \frac{m_{\text{В}_1}}{m_{\text{В}_2}} = \frac{V_{\text{Э}_1}}{V_{\text{Э}_2}}.$$

**Пример 1.15.** Определим молярную массу веществ — эквивалентов магния (Mg), если при сгорании 4,6 г Mg на воздухе образуется 7,6 г оксида магния (MgO).

*Решение.*

В 7,6 г MgO на долю кислорода приходится  $7,6 - 4,6 = 3$  г. В соответствии с законом эквивалентов:

$$m_{\text{Mg}} / m_{\text{O}} = M_{\text{Э}(\text{Mg})} / M_{\text{Э}(\text{O})};$$

$$4,6 / 3 = M_{\text{Э}(\text{Mg})} / 8;$$

$$M_{\text{Э}(\text{Mg})} = (4,6 \cdot 8) / 3 = 12,15 \text{ г/моль}.$$

## Глава 2

# ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

---

**Освоение изложенного материала позволит:**

**знать**, что строение атома связано с понятиями «основное» и «возбужденное состояния», моделью Н. Бора, квантовой механикой и общей теорией относительности А. Эйнштейна, являющихся выдающимися достижениями XX столетия. Знать определение, предложенное Д. И. Менделеевым в 1869 г., и современную формулировку Периодического закона химических элементов; физический смысл Периодического закона; что называют энергией ионизации, сродством к электрону и электроотрицательностью; как изменяются свойства химических элементов по периодам с возрастанием порядкового номера и заряда ядра и по группам;

**уметь** в соответствии с квантовыми числами электронов ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ ) и принципами заполнения орбиталей записать электронную конфигурацию химического элемента, в том числе в графическом виде. Уметь определять высшую, низшую и промежуточные степени окисления атома, формулы оксидов, гидроксидов и гидридов элементов, а также их кислотно-основные свойства;

**владеть** записью электронной конфигурации, отмечать валентные электроны и графические изображения уровней и подуровней электронов. Определять свойства химического элемента, принадлежность его к металлам и неметаллам, восстановительные и окислительные свойства, возможное практическое использование.

---

### 2.1. Строение электронных оболочек атомов различных химических элементов

Химические свойства любого химического элемента в Периодической системе элементов определяются строением его атома. В химических реакциях ядра атомов не претерпевают трансформаций, изменяется лишь строение их наружных (внешних) электронных оболочек.

Многочисленные экспериментальные факты свидетельствуют, что поведение электронов в атоме не может

быть правильно описано в рамках классической механики, базирующейся на уравнении И. Ньютона. Начиная с 1920 г. появился новый раздел физики — *квантовая механика*, которая позволила объяснить природу многих явлений, включая происхождение атомных и молекулярных линейчатых спектров, стехиометрию и пространственное строение молекул, механизмы химических реакций и др. Как и классическая механика, квантовая теория базируется на фундаментальном уравнении, носящем имя открывшего его ученого, — *уравнении Шредингера* (1926 г.), которое представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных для функции состояния, или **волновой функции**  $\Psi(x, y, z)$  (пси-функции). Это уравнение связывает волновую функцию с потенциальной ( $U$ ), полной ( $E$ ) и кинетической энергиями электрона, что выражается в виде суммы частных производных. В простейшем случае оно может быть записано в следующем виде:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+U\Psi=E\Psi,$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка ( $6,625 \cdot 10^{-27}$  эрг·с или  $1,0546 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $m$  — масса электрона ( $9,1 \cdot 10^{-28}$  г);  $U$  и  $E$  — потенциальная и полная энергия электрона;  $x, y, z$  — декартовы координаты электрона в пространстве;  $\Psi$  — волновая функция.

Определить точно энергию и положение электрона одновременно невозможно, поэтому в квантово-механической модели атома используют вероятностный подход. Вероятность нахождения электрона в определенной области пространства описывается волновой функцией  $\Psi$ , которая характеризует амплитуду стоячей волны как функцию координат электрона ( $x, y, z$ ). *Орбиталью* называется область пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, движущегося относительно ядра. Вероятность обнаружения электрона в заданной области пространства ( $dP$ ) с величиной 95% выражается произведением  $dP = \Psi^2(x, y, z) \cdot dV$ . Так как электрон несет отрицательный заряд, то его орбиталь представляет собой определенное распределение этого заряда в пространстве, получившее название *электронного облака*, плотность которого пропор-



циональна квадрату волновой функции, называемому плотностью вероятности.

Волновые функции  $\psi$  зависят от декартовых координат электрона  $(x, y, z)$ . Однако, учитывая сферическую симметрию водородоподобных систем, в целях удобства волновые функции электронов выражают через сферические координаты  $(r, \theta, \varphi)$ , которые представлены на рис. 2.1.

$$\psi(x, y, z) = \psi(r, \theta, \varphi).$$

В этом случае атомные волновые функции могут определяться в виде произведения двух функций:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi),$$

где  $R(r)$  – радиальная функция, отвечающая за характер изменения плотности электронного облака по мере удаления от атомного ядра;  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$  – сферическая функция, описывающая вероятность нахождения электрона в пространстве в зависимости от углов  $\theta$  и  $\varphi$ , т.е. форму и ориентацию электронного облака.

Так как в сферической системе координат элементарный объем шарового слоя толщиной  $dr$  на расстоянии  $r$  от ядра атома равен  $dV = 4\pi r^2 dr$ , то функция радиального распределения вероятности нахождения электрона в данной области пространства атома выражается уравнением  $dP = 4\pi r^2 |\psi|^2 dr$ . Так как величина  $\psi^2$  пропорциональна  $R^2$ , то  $dP = 4\pi r^2 |R|^2 dr$ .

Наличие трех степеней свободы движения электрона приводит к тому, что в решении уравнения Шредингера проявляются три величины, которые могут принимать только целочисленные значения – три квантовых числа ( $n, l$  и  $m_l$ ). Эти величины входят в выражения как радиальной, так и сферической составляющих волновой функции. В самом общем виде результат реше-

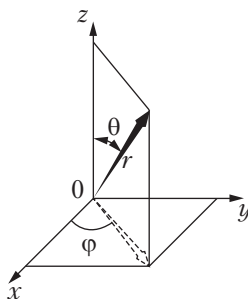


Рис. 2.1. Полярная система координат

Пунктирная стрелка показывает проекцию радиуса-вектора на плоскости  $xy$

нения уравнения Шредингера для водородоподобных систем можно выразить записью:

$$R(r) = f_1(n, l); \quad Y(\theta, \varphi) = f_2(l, m_l).$$

Аналитический вид формул для расчета радиальной волновой функции, а следовательно, и функции радиального распределения вероятности нахождения электрона в данной области пространства от безразмерного радиуса  $\rho = 2Zr/na_0$ , где  $a_0$  — боровский радиус (радиус первой от ядра стационарной орбиты электрона), равный  $0,529 \cdot 10^{-10}$  м, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Уравнения для вычисления радиальной волновой функции**

$n$	$l$	$R_{nl}$
1	0	$R_{10} = 2 \cdot (Z / a_0)^{3/2} \cdot \exp(-\rho / 2)$
2	0	$R_{20} = \frac{(Z / a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}} \cdot (2 - \rho) \cdot \exp(-\rho / 2)$
2	1	$R_{21} = \frac{(Z / a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}} \cdot \rho \cdot \exp(-\rho / 2)$
3	0	$R_{30} = \frac{(Z / a_0)^{3/2}}{9\sqrt{3}} \cdot (6 - 6\rho + \rho^2) \cdot \exp(-\rho / 2)$
3	1	$R_{31} = \frac{(Z / a_0)^{3/2}}{9\sqrt{6}} \cdot (4 - \rho) \cdot \rho \cdot \exp(-\rho / 2)$
3	2	$R_{32} = \frac{(Z / a_0)^{3/2}}{9\sqrt{30}} \cdot \rho^2 \cdot \exp(-\rho / 2)$

Графики функций  $R_{nl}$ ,  $R_{nl}^2$  и  $4\pi r^2 R_{nl}^2$  приведены на рис. 2.2.

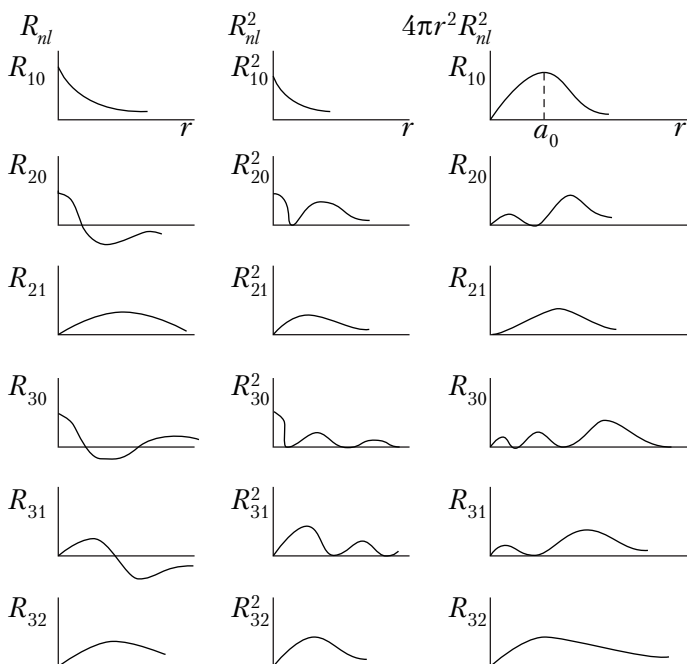


Рис. 2.2. Графики функций  $R_{nl}$ ,  $R_{nl}^2$  и  $4\pi r^2 R_{nl}^2$ , связанных с решением радиального уравнения Шредингера

### Квантовые числа электронов

Каждая электронная орбиталь в атоме (иначе *атомная орбиталь*, АО) это геометрическое понятие, которое можно описать с помощью **трех квантовых чисел**: главного ( $n$ ), орбитального ( $l$ ) и магнитного ( $m_l$ ), характеризующих движение электрона в пространстве. Однако, как показало изучение атомных спектров, каждый электрон обладает также **четвертым квантовым числом** ( $m_s$ ), которое характеризует *спин электрона* — его собственный механический момент количества движения. Спин имеет квантовую природу и не связан с каким-либо перемещением частицы. Таким образом, *состояние электрона в атоме может быть полностью описано четырьмя указанными квантовыми числами*.

Главное квантовое число ( $n$ ) определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака, *принимает значения целых чисел*

( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) и соответствует номеру периода Периодической системы элементов. Чем больше значение  $n$ , тем выше энергетический уровень электронных оболочек, получивших буквенные обозначения  $K, L, M, N$  и далее в соответствии с латинским алфавитом. Каждой оболочке соответствует свое квантовое число  $n$ : для  $K$  оболочки  $n = 1$ , для  $L$  оболочки  $n = 2$ , для  $M$  оболочки  $n = 3$  и т.д.

Квантовое число  $n$  равно также числу узловых поверхностей электронной орбитали. Узловой поверхностью называется геометрическая совокупность точек, для которых  $\psi^2 = 0$ , поэтому вероятность нахождения электронов на этой поверхности равна нулю. В число узловых поверхностей включается также поверхность, лежащая на бесконечно большом расстоянии от ядра. Узловые поверхности в атомах бывают двух видов: не проходящие через центр атома (ядро) и проходящие через него. Первые представляют собой сферы, центр которых совпадает с ядром атома, вторые — это плоские или конические поверхности. Наличие сферических узловых поверхностей проявляется в радиальной составляющей волновой функции, т.е. на определенных расстояниях от ядра функция  $\psi^2$  или  $4\pi r^2 R_{nl}^2 = 0$  (рис. 2.2).

Орбитальное квантовое число ( $l$ ) определяет орбитальный момент количества движения электрона и, таким образом, характеризует геометрическую форму орбитали. Оно показывает, сколько узловых поверхностей проходит через центр атомного ядра и принимает значение целых чисел от 0 до  $(n - 1)$ . На рис. 2.3 показано расположение узловых поверхностей, проходящих через центр ядра атома, в различных состояниях электрона.

Независимо от номера энергетического уровня каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы (рис. 2.4).

Набор орбиталей с одинаковыми значениями  $n$  называется энергетическим уровнем, с одинаковыми  $n$  и  $l$  — подуровнем.

Для каждого значения главного квантового числа  $n$  существует несколько электронных состояний, отличающихся друг от друга значениями  $l$ . Число таких состояний численно совпадает со значением главного квантового числа.

На первом энергетическом уровне ( $n = 1$ ) орбитальное квантовое число  $l$  принимает единственное значение  $l = (n - 1) = 0$ . Форма орбитали — сферическая (узловых

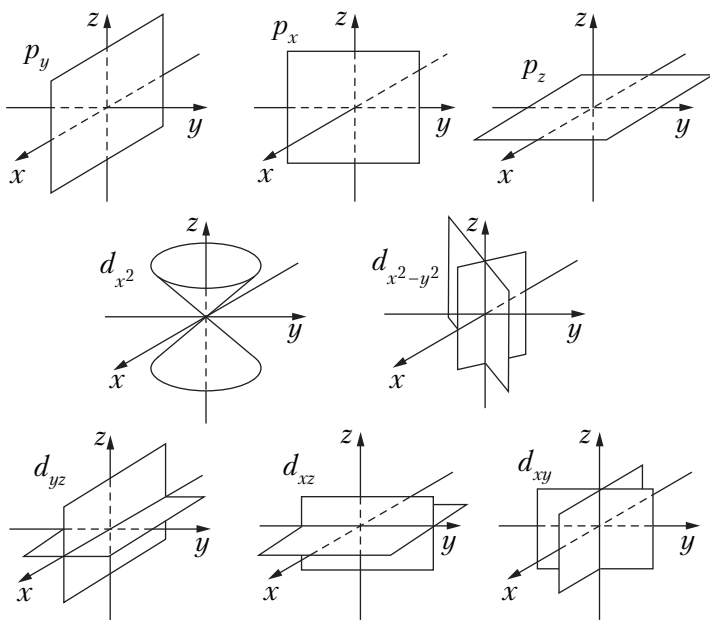


Рис. 2.3. Расположение узловых поверхностей для различных состояний электрона

поверхностей, проходящих через центр ядра, нет). Орбиталь такой формы называется *s*-орбиталью. Таким образом, на первом энергетическом уровне только один подуровень — 1*s*.

Для второго энергетического уровня ( $n = 2$ ) орбитальное квантовое число может принимать два значения:  $l = 0$ , *s*-орбиталь — сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне;  $l = 1$ , *p*-орбиталь — гантель (одна узловая поверхность, проходящая через центр ядра). Вероятность нахождения электрона по обе стороны от узловой поверхности одинакова. Таким образом, на втором энергетическом уровне имеются два подуровня — 2*s* и 2*p*.

Для третьего энергетического уровня ( $n = 3$ ) орбитальное квантовое число  $l$  принимает три значения:  $l = 0$ , *s*-орбиталь — сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне;  $l = 1$ , *p*-орбиталь — гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне;  $l = 2$ , *d*-орбиталь сложной формы, имеющая две узловые поверх-

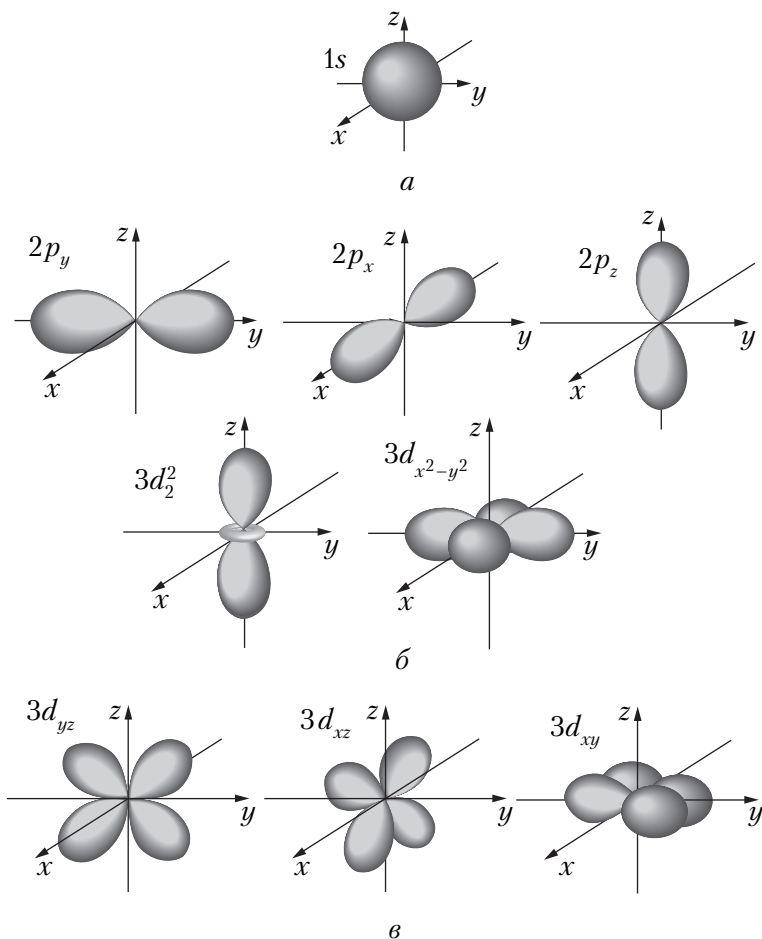


Рис. 2.4. Формы электронных облаков различных атомных орбиталей:

а) s-орбиталь, б) p-орбиталь и в) d-орбиталь

ности. Таким образом, на *третьем энергетическом уровне* могут быть *три энергетических подуровня* — 3s, 3p и 3d.

Аналогичные рассуждения могут быть выполнены и для последующих уровней.

Магнитное квантовое число ( $m_l$ ) определяет ориентацию момента количества движения электрона, являющегося

вектором, относительно некоторого выбранного направления (например, внешнего магнитного поля), т.е. характеризует положение электронной орбитали в пространстве. Оно принимает целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая 0. Это означает, что для каждой формы орбитали существует  $(2l + 1)$  энергетически равноценных ориентаций в пространстве.

Для  $s$ -орбитали ( $l = 0$ ) такое положение одно и соответствует  $m_l = 0$ . Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве.

Для  $p$ -орбитали ( $l = 1$ ) — три равноценные ориентации в пространстве ( $2l + 1 = 3$ ):  $m_l = -1, 0, +1$ .

Для  $d$ -орбитали ( $l = 2$ ) — пять равноценных ориентаций в пространстве ( $2l + 1 = 5$ ):  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ .

Для  $f$ -орбитали ( $l = 3$ ) — семь равноценных ориентаций в пространстве ( $2l + 1 = 7$ ):  $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ .

Таким образом, *на  $s$ -подуровне — одна, на  $p$ -подуровне — три, на  $d$ -подуровне — пять и на  $f$ -подуровне — семь орбиталей.*

Каждая орбиталь (волновая функция) водородоподобной системы характеризуется набором трех квантовых чисел.

*Спиновое квантовое число* ( $m_s$  или  $s$ ) характеризует собственный механический момент движения электрона. Проекция этого момента количества движения электрона на избранное направление (например, ось  $z$ ) является спиновым квантовым числом или спином. Это число принимает только два значения  $+1/2$  и  $-1/2$ . Положительные и отрицательные значения спина связаны с его направлением.

Поскольку электрон является заряженной частицей, то при его движении должен создаваться электрический ток, который, в свою очередь, обуславливает появление у электрона собственного *магнитного момента* ( $\vec{\mu}_s$ ). Экспериментально было показано, что величина магнитного момента электрона составляет  $\sqrt{3}\mu_s$  ( $\mu_s = 9,2 \cdot 10^{-24}$  Дж/Тл — магнетон Бора). Отрицательный знак заряда электрона определяет антипараллельную ориентацию его векторов спина и магнитного момента.

Точное решение уравнения Шредингера возможно только для атома водорода и водородоподобных ионов. Для многоэлектронных атомов приходится прибегать к различного рода приближениям, в основном из-за необходимости учета сил межэлектронного отталкивания.

Полная внутренняя энергия ( $E_n$ ) многоэлектронного атома представляет собой сумму двух слагаемых:

$$E_n = E_{\text{я}} + E_{\text{э}},$$

где  $E_{\text{я}}$  — энергия притяжения электрона к ядру;  $E_{\text{э}}$  — энергия межэлектронного отталкивания.

При построении качественной модели электронной структуры многоэлектронных атомов учитывают, что  $|E_{\text{э}}| \ll |E_{\text{я}}|$ . В этом случае в приведенном выше уравнении можно пренебречь слагаемым межэлектронного отталкивания ( $E_{\text{э}}$ ) и представить  $E_{\text{я}}$  в виде суммы энергий ( $\varepsilon_i$ ) взаимодействия каждого отдельного  $i$ -го электрона с ядром:

$$E_n \approx E_{\text{я}} = \sum \varepsilon_i$$

где  $\varepsilon_i$  называются *одноэлектронными*, или *орбитальными энергиями*.

В рамках этого приближения, которое называется *одноэлектронным*, предполагается, что в многоэлектронном атоме каждый электрон движется независимо от других электронов в некотором эффективном поле, создаваемом ядром и остальными электронами. Учет же межэлектронного отталкивания осуществляется путем введения понятия *эффективного заряда ядра* ( $Z^*$ ). Его использование основано на том, что внешние валентные электроны не испытывают действия всей величины ядерного заряда ( $Z$ ), поскольку внутренние электроны частично экранируют ядро.

Одноэлектронные энергии ( $\varepsilon_i$ ), соответствующие кулоновскому притяжению  $i$ -го электрона к атомному ядру, могут быть записаны следующим образом:

$$\varepsilon_i = -\gamma \frac{(Z_{nl}^*)^2}{n_i^2},$$

где  $n_i$  — значение главного квантового числа атомной орбитали, на которой находится  $i$ -й электрон;  $\gamma$  — константа, определяющая размерность энергии ( $\approx 13,7$  эВ).

В этом выражении вместо реального заряда ядра ( $Z$ ) стоит эффективный заряд ( $Z^*$ ), значение которого зависит от типа  $nl$ -атомной орбитали  $i$ -го электрона.

Для данного значения главного квантового числа  $n$  степень экранирования валентных электронов увеличивается с возрастанием значения орбитального квантового числа ( $l$ ):  $f > d > p > s$ .



Различная степень экранирования внутренними электронами  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталей означает, что электрон, занимающий эти орбитали, испытывает на себе различную величину эффективного ядерного заряда:

$$Z_{ns}^* > Z_{np}^* > Z_{nd}^* > Z_{nf}^*.$$

Эффективный заряд ядра  $Z^*$  связан с реальным зарядом ядра  $Z$ , совпадающим, в свою очередь, с порядковым номером элемента в таблице Периодической системы элементов, следующим соотношением:

$$Z^* = Z - S,$$

где  $S$  – *константа экранирования*, значение которой зависит от электронной конфигурации атома и типа орбитали, на которой находится рассматриваемый электрон.

Дж. Слейтер предложил эмпирические правила, с помощью которых можно рассчитать константу экранирования ( $S$ ) для произвольной электронной конфигурации атома. Согласно этим правилам все электроны атома разбиваются на группы, причем  $ns$ - и  $np$ -электроны группируются вместе,  $nd$ - и  $nf$ -электроны выделяются в отдельные группы. Константа экранирования для электронов, принадлежащих конкретной группе, будет включать константы экранирования ( $S_i$ ) электронами той же группы (слабое экранирование) и экранирования электронами «внутренних» групп (находящихся на орбиталях более близких к ядру). Для нахождения  $S$  необходимо суммировать константы  $S_i$ , соответствующие экранированию каждым электроном, следуя при этом перечисленным ниже правилам:

- электрон, занимающий  $1s$ -орбиталь, экранируется другим  $1s$ -электроном с  $S_i = 0,30$ ;
- для электрона, занимающего  $ns$ - или  $np$ -орбиталь, экранирование другими электронами со значением главного квантового числа  $n'$  будет равно:

$$S_i = 1,00, \quad \text{если } n' < n - 1 \text{ (полное экранирование),}$$

$$S_i = 0,85, \quad \text{если } n' = n - 1 \text{ (сильное экранирование),}$$

$$S_i = 0,35, \quad \text{если } n' = n \text{ (слабое экранирование),}$$

$$S_i = 0,00, \quad \text{если } n' > n \text{ (отсутствие экранирования);}$$

- электрон, занимающий  $nd$ - или  $nf$ -орбиталь, экранируется электронами той же группы с  $S_i = 0,35$ . Экранирующее действие всех остальных «внутренних» групп ( $n' < n$ ) соответствует  $S_i = 1$ .

**Пример 2.1.** Используя правила Слэтера, рассчитаем эффективные заряды, действующие на различные электроны атома фосфора (Р), имеющего электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ .

*Решение.*

Разобьем все электроны атома фосфора на три группы: ( $1s^2$ ), ( $2s^2 2p^6$ ), ( $3s^2 3p^3$ ). Каждой группе будет соответствовать свое определенное значение константы экранирования ( $S$ ):

- каждый из двух  $1s$ -электронов экранируется  $s$ -электроном той же орбитали:

$$S_{1s} = 1 \cdot 0,30 = 0,30;$$

- $2s$ - или  $2p$ -электрон экранируется двумя внутренними  $1s$ -электронами и семью  $2s$ - и  $2p$ -электронами, принадлежащими той же группе:

$$S_{2s,2p} = (2 \cdot 0,85) + (7 \cdot 0,35) = 4,15;$$

- $3s$ - или  $3p$ -электрон экранируется двумя внутренними  $1s$ -электронами, восьмью  $2s$ - и  $2p$ -электронами, четырьмя  $3s$ - и  $3p$ -электронами той же группы:

$$S_{3s,3p} = (2 \cdot 1) + (8 \cdot 0,85) + (4 \cdot 0,35) = 10,20.$$

Так как заряд ядра атома фосфора равен 15 (порядковому номеру этого элемента в Периодической системе элементов), эффективные заряды, действующие на электроны его различных уровней, следующие:

$$Z_{1s}^* = 15 - 0,3 = 14,70,$$

$$Z_{2s,2p}^* = 15 - 4,15 = 10,85,$$

$$Z_{3s,3p}^* = 15 - 10,2 = 4,80.$$

### **Принципы заполнения атомных орбиталей**

**1. Принцип (запрет) В. Паули (1925 г.): в атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ ) были бы одинаковы**, т.е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами).

Таким образом, зная главное квантовое число  $n$ , легко рассчитать, сколько электронов может находиться на том или ином уровне и подуровне, а также оценить форму возможных орбиталей. В табл. 2.2 приведен расчет числа электронов для первых трех уровней атомов.

Таблица 2.2

**Максимальное количество электронов на каждом подуровне для первых трех уровней атома**

Уровень $N$	Подуро- вень $l = n - 1$	Орбитали $m_l = -l, 0, \dots, l$	Спин $m_s = \pm 1/2$	Максималь- ное число электронов подуровня	Максималь- ное число электронов уровня
$K (n = 1)$	$s (l = 0)$	0	$+1/2, -1/2$	2	2
$L (n = 2)$	$s (l = 0)$	0	$+1/2, -1/2$	2	8
	$p (l = 1)$	-1	$+1/2, -1/2$	6	
		0	$+1/2, -1/2$		
		1	$+1/2, -1/2$		
$M (n = 3)$	$s (l = 0)$	0	$+1/2, -1/2$	2	18
	$p (l = 1)$	-1	$+1/2, -1/2$	6	
		0	$+1/2, -1/2$		
		1	$+1/2, -1/2$		
		$d (l = 2)$	-2		
	-1		$+1/2, -1/2$		
	0		$+1/2, -1/2$		
	1		$+1/2, -1/2$		
	2		$+1/2, -1/2$		

Максимальное число электронов, способное находиться на данном энергетическом уровне, может быть определено как  $2n^2$ .

**2. Принцип наименьшей энергии и правило В. М. Клечковского.** Согласно этому принципу, электроны в атоме, находящемся в основном состоянии, заполняют орбитали в порядке увеличения их энергии, начиная с наименьшей. Орбитальные энергии многоэлектронных атомов ( $\epsilon_{nl}$ ), как было показано выше, зависят не только от главного, но и от орбитального квантового числа. Это обусловлено различной проникающей способностью атомных орбиталей и, как следствие, зависимостью действующего на электрон эффективного заряда  $Z^*$  от значений квантовых чисел  $n$  и  $l$ .

Поскольку орбитальная энергия электрона не зависит от значения магнитного квантового числа  $m_l$ , при заданных значениях  $n$  и  $l$  все атомные орбитали с различным значением  $m_l$  имеют одинаковую энергию и являются *вырожденными* (т.е. эквивалентными по энергии). *Кратность вырождения* определяется числом атомных орбиталей с одинаковой энергией, т.е. числом значений  $m_l$  при заданном значении  $l$ . Например,  $s$ -состояние электрона является *невырожденным*, так как в этом случае  $m_l$  принимает только одно значение ( $m_l = 0$ );  $p$ -состояние является *трехкратно-вырожденным* ( $m_l = -1, 0, 1$ );  $d$ -состояние — *пятикратно-вырожденным* ( $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ ) и т.д. Таким образом, в многоэлектронных атомах *кратность вырождения  $nl$ -орбитали равна  $(2l + 1)$* .

Зависимость энергии орбитали от заряда ядра атома  $\epsilon_{nl} = f(Z)$  носит сложный и в общем случае немонотонный характер. Наиболее важные особенности этой зависимости следующие:

- с увеличением порядкового номера элемента в Периодической системе элементов энергия всех его орбиталей понижается, что объясняется ростом эффективного заряда  $Z^*$  с увеличением заряда ядра  $Z$ ;
- в каждом периоде с увеличением заряда ядра атома происходит постепенное увеличение разности энергий  $ns$ - и  $np$ -орбиталей ( $\Delta\epsilon_{ns-np}$ ), проиллюстрированное на рис. 2.5 для элементов второго периода Периодической системы элементов;

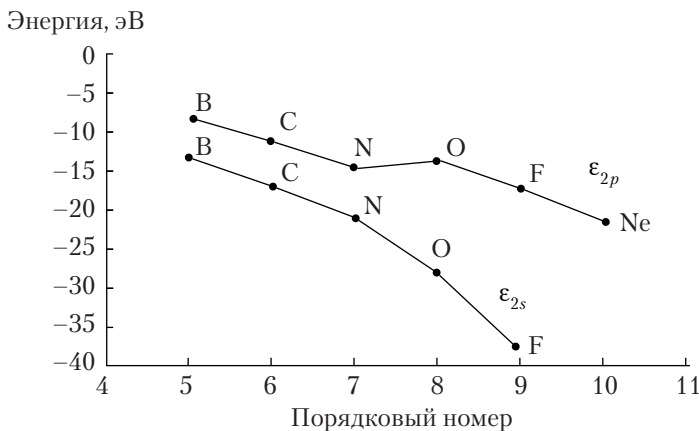


Рис. 2.5. Энергии  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей элементов второго периода Периодической системы элементов

- при увеличении числа занятых орбиталей изменяется эффективность их экранирования внутренними электронами.

Наиболее ярко последняя тенденция проявляется в периодах, содержащих  $d$ -элементы. На рис. 2.6 показано изменение относительного расположения одноэлектронных уровней энергии  $4s$ -,  $4p$ - и  $3d$ -орбиталей элементов четвертого периода Периодической системы элементов. В начале четвертого периода у калия (K) и кальция (Ca) (элементы № 19 и 20) энергии  $3d$ -орбиталей существенно превышают энергии  $4s$ - и  $4p$ -орбиталей:  $\varepsilon_{4s} < \varepsilon_{4p} < \varepsilon_{3d}$ . У скандия (Sc) (элемент № 21) энергии  $3d$ - и  $4s$ -орбиталей приблизительно равны друг другу:  $\varepsilon_{4s} \approx \varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4p}$ . И наконец, начиная с титана (Ti) (элемент № 22) энергии  $3d$ -орбиталей меньше энергий  $4s$ - и  $4p$ -орбиталей:  $\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s} < \varepsilon_{4p}$ .

Подобная инверсия энергий  $ns$ -,  $np$ - и  $(n-1)d$ -орбиталей наблюдается для всех периодов Периодической системы элементов, содержащих  $d$ -элементы.

Последовательность возрастания энергий орбиталей можно определить с помощью правила Клечковского: **увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел  $(n + l)$ , а при одинаковом значении  $(n + l)$**

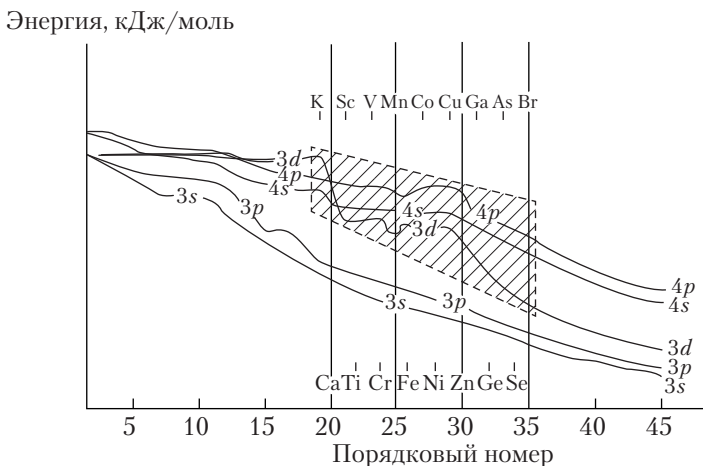


Рис. 2.6. Зависимость орбитальных энергий от порядкового номера элементов четвертого периода Периодической системы элементов

**в порядке возрастания числа  $n$ .** Соответственно этому правилу энергия орбиталей возрастает в ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < 7s \text{ и т.д.}$$

**3. Правило Ф. Гунда (1927 г.).** При построении электронных конфигураций многоэлектронных атомов приходится сталкиваться с неоднозначностью заполнения вырожденных одноэлектронных уровней. Например, в случае атома углерода ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) последние два  $p$ -электрона могут либо полностью заполнить одну из трех вакантных  $2p$ -орбиталей (вариант 1), либо разместиться на разных  $2p$ -орбиталях (варианты 2 и 3). В последнем случае спины электронов могут быть направлены в одну или разные стороны:

1)

2p-орбитали		
↑↓		

2)

2p-орбитали		
↑	↑	

3)

2p-орбитали		
↑	↓	

Ни одна из приведенных электронных структур не противоречит ни принципу Паули (число электронов на каждой орбитали не превышает двух), ни принципу наименьшей энергии в формулировке одноэлектронного приближения (все три  $p$ -орбитали энергетически равноценны). В подобных случаях для определения правильной электронной конфигурации атома пользуются правилом Гунда: **атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня, т.е. суммарное спиновое число по модулю должно быть максимальным.** В соответствии с этим правилом заполнение орбиталей одного подуровня в основном состоянии атома начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. После того как одиночные электроны займут все орбитали в данном подуровне, их заполнение продолжается вторыми электронами с противоположными спинами.

Из трех рассмотренных выше способов распределения валентных электронов следует отдать предпочтение второму способу, так как в этом случае суммарный спин валентных электронов по модулю составляет 1, тогда как в первом и третьем случаях — 0.

Подобная неэквивалентность в распределении электронов по вырожденным орбиталям не может быть объяснена в рамках модели одноэлектронного приближения. В данном случае при определении электронной конфигурации основного состояния атома необходимо учитывать энергию межэлектронного взаимодействия ( $E_{\text{ээ}}$ ). Эта энергия может быть представлена в виде суммы двух противоположных по знаку энергий:

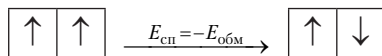
$$E_{\text{ээ}} = E_{\text{от}} + E_{\text{обм}},$$

где  $E_{\text{от}}$  – положительная энергия кулоновского отталкивания одноименно заряженных электронов;  $E_{\text{обм}}$  – отрицательная обменная энергия.

*Энергия кулоновского отталкивания электронов* ( $E_{\text{от}}$ ) всегда приводит к повышению общей энергии атома. Она быстро увеличивается по мере уменьшения среднего расстояния между электронами и достигает наибольшего значения для пары электронов, находящихся на одной атомной орбитали.

*Обменная энергия* ( $E_{\text{обм}}$ ), которая не имеет аналога в классической физике, принимает отличные от нуля отрицательные значения только для электронов с одинаковым направлением спинов. Она всегда уменьшает энергию отталкивания электронов и таким образом приводит к уменьшению полной энергии атома.

В случае, когда взаимодействуют только два электрона, обменная энергия ( $E_{\text{обм}}$ ) равна энергии спаривания ( $E_{\text{сп}}$ ), взятой с обратным знаком. *Энергия спаривания* – это энергия, которую нужно затратить, чтобы перевести электронную пару с одинаковым направлением спинов в пару электронов с противоположным направлением спинов.



Энергия спаривания ( $E_{\text{сп}}$ ) зависит от типа орбиталей, на которых находятся электроны. Согласно спектроскопическим данным, ее значения лежат в интервале 70–85 кДж/моль.

Если же в электронной  $nl$ -оболочке атома имеется более двух электронов, то для расчета  $E_{\text{обм}}$  необходимо первоначально определить общее число электронов  $N_i$  с одинаковыми направлениями спинов:

$$N_i = \sum_{j=1}^2 \frac{n_i(n_i - 1)}{2},$$

где  $n$  — число электронов, имеющих одинаковое направление спинов —  $i = 1(\uparrow)$  и  $i = 2(\downarrow)$ .

В этом случае обменная энергия электронов, находящихся на  $nl$ -оболочке атома, будет равна

$$E_{\text{обм}} = N_i \cdot E_{\text{сп}}.$$

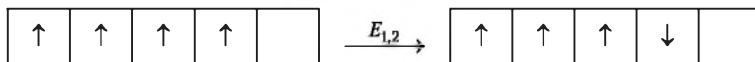
Для иллюстрации расчета  $E_{\text{обм}}$  рассмотрим конфигурацию  $d^4$ :

$$1) \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array} N_1 = [(4 \cdot 3) + (0 \cdot 0)] / 2 = 6 \Rightarrow E_{\text{обм}} = -6E_{\text{сп}};$$

$$2) \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \downarrow & \\ \hline \end{array} N_2 = [(3 \cdot 2) + (1 \cdot 0)] / 2 = 3 \Rightarrow E_{\text{обм}} = -3E_{\text{сп}};$$

$$3) \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow & \uparrow & \downarrow & \\ \hline \end{array} N_3 = [(2 \cdot 1) + (2 \cdot 1)] / 2 = 2 \Rightarrow E_{\text{обм}} = -2E_{\text{сп}}.$$

Например, переход из состояния (1) в состояние (2) требует затраты энергии  $E_{1,2}$ :



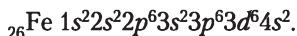
$$E_{1,2} = E_{\text{обм}2} - E_{\text{обм}1} = -3E_{\text{сп}} - (-6E_{\text{сп}}) = 3E_{\text{сп}} > 0.$$

Следует отметить, что конфигурации с наполовину заполненными электронными  $nl$ -оболочками ( $p^3$ ,  $d^5$ ,  $f^7$ ) характеризуются теми же значениями обменной энергии, что и конфигурации, в которых одна из  $nl$ -орбиталей полностью заполнена. Это означает, что переходы типа  $p^3 \rightarrow p^4$ ,  $d^5 \rightarrow d^6$ ,  $f^7 \rightarrow f^8$  не сопровождаются увеличением стабилизирующей обменной энергии, а, напротив, требуют преодоления значительной энергии отталкивания ( $E_{\text{отт}}$ ) за счет полного заполнения электронами одной из  $nl$ -орбиталей.

Запись, отражающая распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням, называется *электронной конфигурацией элемента*. Она может быть приведена как для основного (невозбужденного), так и возбужденного состояния атома. При записи электронной конфигурации указывают цифрами главное квантовое число ( $n$ ), буквами — подоболочки ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ - или  $f$ -), а число электронов в данной подоболочке — цифрами над буквенными обозначениями.



**Пример 2.2.** Элемент железо (Fe) находится в четвертом периоде Периодической системы элементов. Так как его порядковый номер 26, то он имеет 26 электронов, распределенных по четырем энергетическим уровням и их подуровням. Соблюдая последовательность заполнения электронами орбиталей, получим соответствующую атому железа электронную конфигурацию:



Структуру электронных оболочек часто изображают с помощью *энергетических* или *квантовых ячеек* — это так называемые *графические электронные формулы*. Каждая атомная орбиталь (АО) в данном случае условно обозначается в виде клеточки  $\square$ . Для *s*-подоболочки имеется одна АО  $\square$ , для *p*-подоболочки — три АО  $\square \square \square$ , для *d*-подоболочки — пять АО  $\square \square \square \square \square$ , для *f*-подоболочки — семь АО  $\square \square \square \square \square \square \square$ . Свободная клетка обозначает свободную орбиталь, которую могут занимать электроны при возбуждении атома.

Электроны обозначаются стрелками:  $\uparrow$  или  $\downarrow$ , направление стрелки указывает направление его спина. Электроны с разными спинами обозначаются противоположно направленными стрелками  $\uparrow\downarrow$ . На каждой орбитали не может быть двух электронов с одинаковыми спинами, т.е. допускается заполнение  $\uparrow\downarrow$  и не допускается заполнение  $\uparrow\uparrow$  или  $\downarrow\downarrow$ . Таким образом, при составлении электронных конфигураций элементов учитывают все вышеизложенные принципы заполнения орбиталей (принцип Паули, правила Клечковского и Гунда).

В зависимости от того, какой подуровень последним заполняется электронами, все элементы делятся на четыре типа:

- 1) *s-элементы*; заполняется электронами *s*-подуровень внешнего уровня;
- 2) *p-элементы*; заполняется электронами *p*-подуровень внешнего уровня;
- 3) *d-элементы*; заполняется электронами *d*-подуровень второго снаружи уровня, на внешнем *s*-подуровне остаются один или два электрона;
- 4) *f-элементы*; заполняется электронами *f*-подуровень третьего снаружи подуровня, на внешнем подуровне остаются два *s*-электрона.

## 2.2. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева и последовательность изменений основных характеристик атомов

Принято считать, что Периодическая система элементов появилась 17 февраля 1869 г. в виде таблицы, озаглавленной «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Через пять дней (22 февраля) Д. И. Менделеев закончил статью с изложением принятого им принципа систематизации химических элементов. Эта статья была представлена от имени автора секретарем Русского химического общества Н. А. Меншуткиным на заседании, проходившем 6 марта 1869 г., и опубликована в майском номере журнала указанного общества под названием «Соотношение свойств с атомным весом элементов».

### ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = 59	Pd = 106,6	Os = 199.
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
H = 1					
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
			? = 45	Ce = 92	
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

Рис. 2.7. Таблица Д. И. Менделеева 1869 г.

В 1871 г. Д. И. Менделеев опубликовал статью «Периодическая законность химических элементов» (см. рис. 2.7), в которой впервые была приведена формулировка Периодического закона:

**«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».**

В дальнейшем этот основополагающий закон химии получил подтверждение на базе современной квантово-механической теории на основе трудов Г. Мозли, Э. Резерфорда и Д. Чедвика, показавших, что *заряд ядра элемента (выраженный в единицах заряда электрона) численно равен порядковому номеру элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева.*

Поэтому современная формулировка Периодического закона химических элементов выглядит следующим образом: **«Свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов».**

В указанной выше статье Д. И. Менделеев впервые применил горизонтальную форму таблицы Периодической системы, в которой элементы располагались в порядке возрастания атомного веса слева направо (периоды) и сверху вниз (группы) и содержалось 18 химических элементов.

Рассматривая в порядке увеличения атомного веса хорошо известные к 1871 г. «типические элементы», Д. И. Менделеев уверенно выделил два периода, подразделенных на семь групп, начинающихся со щелочных металлов и заканчивающихся галогенами. Восьмая группа в сокращенном варианте таблицы появилась в связи с необходимостью размещения в таблице *d*-элементов.

При каждом главном квантовом числе  $n \geq 4$  имеются десять *d*-элементов. Семь из них можно расположить в виде дополнительного ряда в четвертом и последующих периодах, а оставшиеся три разместить в восьмой группе (Fe, Co, Ni — для *3d*-элементов). В шестом и седьмом периодах в связи с появлением в каждом из них 14 *f*-элементов (лантаниды и актиниды) их размещение в 8-групповой таблице усложняется. Тем не менее появившаяся 8-групповая таблица элементов Д. И. Менделеева с различными вариациями (иногда благородные газы выделяли в «нулевую группу») просуществовала вплоть до наших дней и только с начала 1980-х гг. по рекомендации ИЮПАК начался повсеместный переход к так называемой полудлинной форме таблицы, содержащей семь периодов и 18 групп.

Современная полудлинная форма таблицы с точки зрения квантовой химии — это графическое изображение последовательности, в которой выявлена периодическая повторяемость структуры атомов и свойств  $s$ -элементов (каждый период начинается с  $s$ -элемента). В таблице  $s$ -,  $d$ -,  $f$ - и  $p$ -элементы сгруппированы по отдельности в компактные блоки. Следуя порядку чередования этих блоков, данную таблицу можно охарактеризовать как  $sdfp$ -таблицу.

Итак, 8-групповую периодическую таблицу химических элементов, в которой элементы размещались по группам на основе их максимальной валентности (например, хлор и марганец попадали в одну седьмую группу, поэтому группы подразделялись на подгруппы А и В), сменила *18-групповая «квантово-химическая»  $sdfp$ -таблица, в которой в одну группу попадают элементы, имеющие одинаковый  $nl^k$ -подуровень с наибольшей энергией*. Например, у первой группы  $sdfp$ -таблицы все элементы характеризуются подуровнем  $ns^1$ , у восемнадцатой группы —  $ns^2np^6$ . Таким образом, и в этом варианте таблицы каждый период начинается с  $s$ -элемента (щелочного металла), а заканчивается  $p$ -элементом (благородным газом).  $s$ -Элементы расположены в группах 1 и 2, далее следуют  $d$ -элементы — группы 3–12 и, наконец,  $p$ -элементы — группы 13–18. Лантаниды и актиниды (по 14 элементов), относящиеся к  $f$ -элементам, ввиду близости их химических свойств размещены в отдельном блоке внизу таблицы без подразделения их на отдельные группы, что было сделано Д. И. Менделеевым ранее.

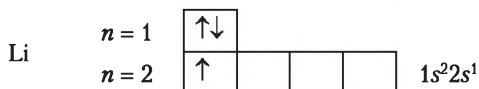
Первый период Периодической системы элементов начинается с *водорода* (H), единственный электрон которого находится на  $s$ -подуровне первого энергетического уровня.



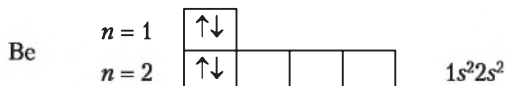
Поскольку согласно принципу Паули на любой электронной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными спинами, следующий за водородом благородный элемент *гелий* (He) имеет завершённую электронную оболочку. На этом первый период заканчивается.



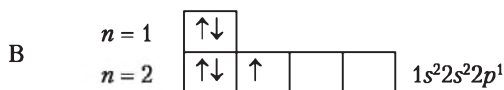
Третий электрон в атоме *лития* (Li) поступает на  $s$ -подуровень второго энергетического уровня, начиная второй период.



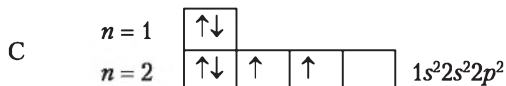
Застройка  $s$ -подуровня заканчивается в атоме *бериллия* (Be).



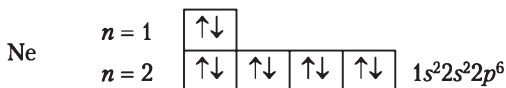
Пятый электрон атома *бора* (B) занимает первую из трех орбиталей  $2p$ -подуровня.



В пределах каждого подуровня электроны стремятся занять наибольшее число орбиталей. В соответствии с этим в электронной оболочке атома *углерода* (C) заняты две орбитали  $2p$ -подуровня (правило Гунда).



Атом *неона* (Ne) с  $Z = 10$  на втором энергетическом уровне содержит максимальное число электронов (8). Благодаря высокой устойчивости завершенной восьмиелектронной оболочки неон химически инертен.



В атомах третьего периода орбитали заполняются аналогично второму периоду.

Четвертый же период начинается не с заполнения  $3d$ -подуровня, а  $4s$ - (элементы калий (K) и кальций (Ca)) и только потом заполняется предшествующий свободный  $3d$ -подуровень, начиная со *скандия* (Sc) (Z21). После завершения построения  $3d$ - и  $4s$ -подуровней заполняется  $4p$ -подуровень внешнего слоя у шести последних элементов этого периода. В указанном периоде у элементов *хрома* (Cr) (Z 24) и *меди* (Cu) (Z 29) наблюдается самопроизвольный переход одного электрона с внешнего  $4s$ -подуровня на энергетически более выгодный  $3d$ -подуровень. Таким

образом, вместо ожидаемых конфигураций  $...3d^44s^2$  (Cr) и  $...3d^94s^2$  (Cu) осуществляются соответственно конфигурации  $...3d^54s^1$  и  $...3d^{10}4s^1$ . Это явление получило название «провала» или «проскока» электрона. Кроме хрома и меди «аномальные» электронные конфигурации наблюдаются у целого ряда других элементов, перечень которых представлен в табл. 2.3.

У элементов пятого периода происходит аналогичное заполнение электронами уровней и подуровней, как и в четвертом периоде. У *рубидия* (Rb) (Z 37) и *стронция* (Sr) (Z 38)  $5s$ -состояние оказывается энергетически более выгодным, чем  $4d$ -состояние. Заполнение  $4d$ -подоболочки начинается с *иттрия* (Y) (Z 39).  $d$ -Элементы названы переходными; они являются металлами.  $4f$ -Орбитали остаются свободными вплоть до *церия* (Ce) (Z 58), находящегося в шестом периоде после *лантана* (La) (Z 57), у которого последний электрон занимает  $5d$ -, а не  $4f$ -орбиталь. Начиная с *церия*, заполняются  $4f$ -орбитали (*лантаниды*), образующие две подгруппы по семь элементов.

Таблица 2.3

**Элементы с «аномальными» электронными конфигурациями**

Наименование элемента	Ожидаемая конфигурация	Наблюдаемая конфигурация
Молибден (Mo, Z42)	$[Kr]4d^45s^2$	$[Kr]4d^55s^1$
Рутений (Ru, Z44)	$[Kr]4d^65s^2$	$[Kr]4d^75s^1$
Родий (Rh, Z45)	$[Kr]4d^75s^2$	$[Kr]4d^85s^1$
Палладий (Pd, Z46)	$[Kr]4d^85s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^0$
Серебро (Ag, Z47)	$[Kr]4d^95s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^1$
Лантан (La, Z57)	$[Xe]4f^16s^2$	$[Xe]5d^16s^2$
Платина (Pt, Z78)	$[Xe]5d^86s^2$	$[Xe]5d^96s^1$
Золото (Au, Z79)	$[Xe]5d^96s^2$	$[Xe]5d^{10}6s^1$
Актиний (Ac, Z89)	$[Rn]5f^17s^2$	$[Rn]6d^17s^2$

Другая группа из 14 элементов (*актинидов*) с достраиваемыми  $5f$ -орбиталями располагается в седьмом периоде после *актиния* (Ac) (Z 89), у которого последний электрон занимает  $6d$ -, а не  $5f$ -орбиталь.

Все рассмотренные нарушения в последовательности заполнения орбиталей связаны с близостью энергий для  $ns$ -,  $(n-1)d$ - и  $(n-2)f$ -орбиталей. В этом случае решающее значение при формировании электронной конфигурации этих элементов имеют силы межэлектронного взаимодействия, рассмотренные ранее.

## Основные характеристики атомов

### Эффективный заряд ядра

Как указывалось ранее, в многоэлектронных атомах наблюдается уменьшение воздействия положительного заряда ядра на внешние валентные электроны за счет эффекта их экранирования внутренними электронами. Учет этого воздействия может быть проведен с помощью эмпирических правил Дж. Слэйтера. В табл. 2.4 представлены рассчитанные с помощью этих правил значения эффективных зарядов ( $Z^*$ ), действующих на валентные электроны  $s$ - и  $p$ -элементов.

Таблица 2.4

Значения эффективных зарядов непереходных элементов

H 1,00							He 1,70
Li 1,30	Be 1,95	B 2,60	C 3,25	N 3,90	O 4,55	F 5,20	Ne 5,85
Na 2,20	Mg 2,85	Al 3,50	Si 4,15	P 4,80	S 5,45	Cl 6,10	Ar 6,75
K 2,20	Ca 2,85	Ga 5,00	Ge 5,65	As 6,30	Se 6,95	Br 7,60	Kr 8,25
Rb 2,20	Sr 2,85	In 5,00	Sn 5,65	Sb 6,30	Te 6,95	I 7,60	Xe 8,25

Из данных таблицы следует, что **в пределах одного периода Периодической системы элементов эффективный заряд  $Z^*$ , действующий на валентные электроны, увеличивается с ростом заряда ядра атома  $Z$**  потому, что увеличение заряда ядра не компенсируется эффектами экранирования. **При переходе от элементов конца одного периода к элементам начала другого периода эффективный заряд  $Z^*$  резко уменьшается**, так как рост кон-



станты экранирования значительно превышает увеличение заряда ядра атома  $Z$ .

### ***Атомные и ионные радиусы***

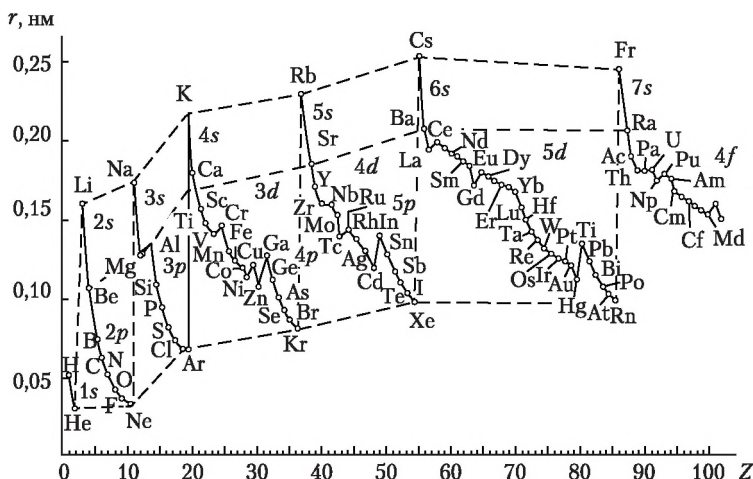
Электронное облако, а следовательно, и атом в целом не имеют точного размера, так как электронная плотность обращается в ноль только на очень больших расстояниях от ядра. Поэтому радиус атома — это условное понятие, зависящее от способа его определения. Например, если определение размера атомов основано на экспериментальных значениях межатомных расстояний в молекулах или кристаллах, полученных рентгенографическим или нейтронографическим методами, то условным оказывается способ деления межатомного расстояния. Существуют также теоретические способы определения радиусов атомов, основанные на расчетах атомных волновых функций. Так, квантово-механические расчеты показывают, что значение орбитального радиуса обратно пропорционально эффективному заряду ядра ( $Z^*$ ), действующему на электроны внешних орбиталей, и прямо пропорционально квадрату главного квантового числа ( $n$ ):

$$r_o = \frac{a_o n^2}{Z^*}.$$

На рис. 2.8 показана зависимость теоретически рассчитанных величин  $r_o$  от порядкового номера элементов в Периодической системе элементов.

Наиболее характерной чертой этой зависимости является *резкое уменьшение орбитальных радиусов атомов от начала к концу каждого периода*. Подобное изменение  $r_o$  обусловлено увеличением по периоду величины эффективного заряда ядра  $Z^*$ , стремящегося сжать атомные орбитали. В начале периода при переходе от щелочного ( $ns^1$ ) к щелочноземельному ( $ns^2$ ) металлу происходит наиболее резкое уменьшение орбитального радиуса. Это объясняется повышенной проникающей способностью  $ns$ -электронов, которые оказываются особенно чувствительными к увеличению заряда ядра. Переход к алюминию ( $\dots 3s^2 3p^1$ ), у которого начинается заполнение  $3p$ -орбитали, сопровождается появлением на кривой  $r_o = f(Z)$  внутреннего максимума. Небольшой рост  $r_o$  в этом случае вызван более эффективным экранированием  $3p$ -электрона, что приводит к понижению действующего на него эффективного





**Рис. 2.8. Изменение орбитальных радиусов в зависимости от порядкового номера элемента в Периодической системе элементов**

заряда ( $Z_{3p}^* < Z_{3s}^*$ ). При движении далее по периоду величина  $Z_{3p}^*$  монотонно увеличивается и, как следствие, уменьшается  $r_0$  вплоть до аргона (Ar).

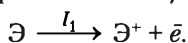
Для изменения орбитальных радиусов атомов элементов в группах Периодической системы элементов характерно их быстрое увеличение при переходе от второго периода к третьему, от третьего к четвертому, а затем более медленное, вплоть до некоторого уменьшения для наиболее тяжелых элементов ( $Cs \rightarrow Fr$ ,  $Ba \rightarrow Ra$  и т.д.). Это явление связано со значительным уменьшением орбитальных радиусов ( $\sim 0,025$  нм) при длительном заполнении 4f-орбиталей в группе редкоземельных элементов, называемым *лантанидным сжатием*. Из-за лантанидного сжатия орбитальные радиусы 5d-элементов (Lu — Pt) не больше, а несколько меньше орбитальных радиусов 4d-элементов (Y — Pd).

Аналогичная периодичность по периоду и группе отмечается и для изменения радиусов ионов. Причем *радиус катиона всегда меньше радиуса соответствующего атома, а аниона — больше*. Радиусы катионов одного элемента уменьшаются с увеличением заряда катиона, например  $r_{Fe^{2+}} > r_{Fe^{3+}}$ ;  $r_{Sn^{2+}} > r_{Sn^{4+}}$ . Если различные ионы имеют одинаковое число электронов, так называемые *изоэлектронные*

ионы, например  $S^{2-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $K^{+}$ ,  $Ca^{2+}$ , имеющие в электронной оболочке по 18 электронов, то радиус этих ионов также определяется их зарядом. С увеличением заряда радиус иона уменьшается.

### **Энергия (энтальпия) ионизации**

Поведение атомов в химических процессах в значительной мере зависит от того, насколько прочно удерживаются их электроны. Минимальная энергия (энтальпия), которую необходимо затратить, чтобы удалить 1 моль электронов от 1 моля атомов, находящихся в основном состоянии, называется *первой энергией ионизации* ( $I_1$ ).



Для отрыва второго, третьего и последующих электронов требуются вторая ( $I_2$ ), третья ( $I_3$ ) и т.д. энергии ионизации. Энергия ионизации всегда положительна и обычно выражается в электронвольтах ( $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ), при этом:  $I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$ .

В первую очередь от атома отрывается электрон, который имеет наибольшую орбитальную энергию ( $\epsilon_n$ ), т.е. наименее прочно связанный с ядром. Первая энергия ионизации атома равна разности между энергией уровня с  $n = \infty$  (отсутствует взаимодействие с ядром) и энергией уровня, с которого удаляется электрон, т.е. равна по величине и противоположна по знаку орбитальной энергии ( $\epsilon_n$ ):  $I_1 = -\epsilon_n$ .

Общие закономерности изменения первой энергии ионизации рассмотрим на примере элементов первых четырех периодов Периодической системы элементов (рис. 2.9).

Постепенный рост  $I_1$  при переходе от щелочного металла (Li, Na, K) к благородному газу (Ne, Ar, Kr) обусловлен увеличением в периоде эффективного заряда ядра атомов. Увеличение  $Z^*$  приводит к понижению орбитальных энергий валентных электронов и, как следствие, к увеличению энергии ионизации. Отклонение от монотонного увеличения  $I_1$  при переходе от Be ( $2s^2$ ) к B ( $2s^2 2p^1$ ) связано с заполнением у атома бора  $2p$ -подуровня, имеющего несколько большую энергию, чем  $2s$ -подуровень у атома бериллия. Подобный локальный максимум, вызванный сменой типа «ионизируемых» орбиталей ( $ns \rightarrow np$ ,  $(n-1)d \rightarrow np$ ), будет проявляться для элементов всех периодов.

Второй внутренний максимум на кривой  $I_1 = f(Z)$ , наблюдаемый при переходе от N ( $2s^2 2p^3$ ) к O ( $2s^2 2p^4$ ), вызван эффектами межэлектронного взаимодействия.

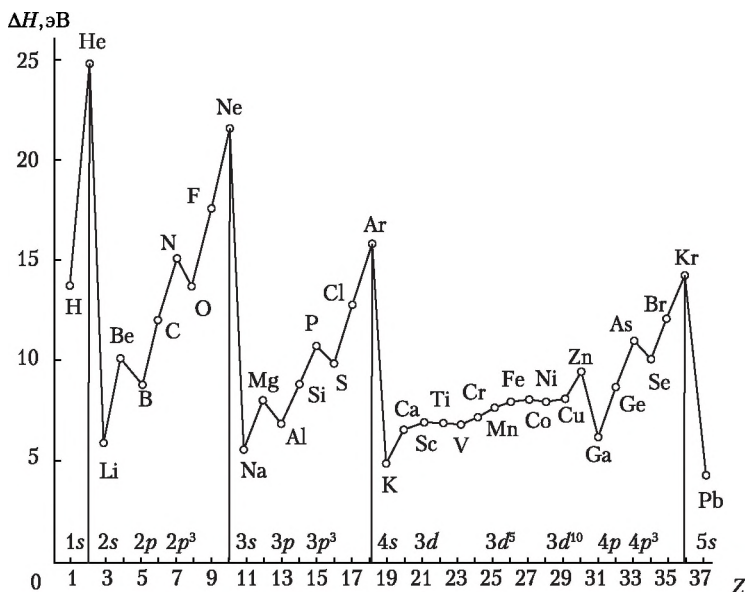


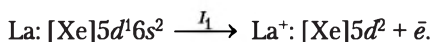
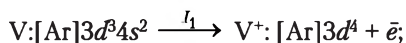
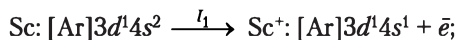
Рис. 2.9. Изменение первой энергии ионизации с ростом порядкового номера элементов

Так как добавление на одну из наполовину заполненных  $2p$ -орбиталей электрона с противоположным направлением спина, как было показано ранее, требует затраты значительной энергии  $E_{\text{отт}} (> 0)$ , значение которой превышает разницу энергий одноэлектронных уровней  $\epsilon_{2p}$  у атомов кислорода и азота. В результате этого полная внутренняя энергия атома кислорода повышается, а его энергия ионизации становится меньше, чем у атома азота. Аналогичный эффект при переходе от электронной структуры  $np^3$  к  $np^4$  также наблюдается для элементов всех периодов.

Процесс ионизации атомов  $d$ - и  $f$ -элементов существенно отличается от процесса ионизации  $s$ - и  $p$ -элементов. При потере атомами  $s$ - и  $p$ -элементов одного электрона образуется однозарядный катион с электронной конфигурацией, соответствующей основному состоянию атома предшествующего элемента, например:

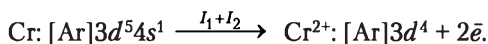
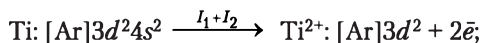


В случае  $d$ - и  $f$ -элементов электронная конфигурация образующихся в результате ионизации катионов отличается от электронной конфигурации любого нейтрального атома. Например:



Такое поведение в первую очередь связано с инверсией в атомах  $d$ - и  $f$ -элементов энергий  $ns$ - и  $(n - 1)d$ -электронов. Например, для элементов четвертого периода начиная со скандия Sc ( $3d^14s^2$ ) энергия  $3d$ -орбиталей становится ниже энергии  $4s$ -орбитали (см. рис. 2.6). В этом случае первыми будут покидать атом  $4s$ -электроны, которые испытывают наименьшее из всех электронов притяжение к ядру. Такое поведение характерно для  $d$ - и  $f$ -элементов всех периодов Периодической системы элементов. Следует также отметить, что практически у всех  $d$ -элементов в образующихся после ионизации их атомов однозарядных катионах оставшийся  $ns$ -электрон переходит на более низкие по энергии  $(n - 1)d$ -орбитали (исключение составляют лишь катионы скандия  $\text{Sc}^+$  ( $3d^14s^1$ ) и титана  $\text{Ti}^+$  ( $3d^24s^1$ )).

*При вторичной ионизации любого  $d$ - или  $f$ -элемента всегда образуется двухзарядный катион, для которого внешними являются только  $d$ -электроны, например:*

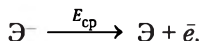


По сравнению с  $s$ - и  $p$ -элементами в рядах  $d$ - и  $f$ -элементов энергии ионизации ( $I_1$ ) увеличиваются очень слабо ( $\Delta I_1 \sim 6-9$  эВ). По-видимому, это связано с конкуренцией двух факторов: в то время как размер атома существенно не изменяется, притяжение внешних  $ns$ -электронов со стороны увеличивающегося заряда ядра ( $Z$ ) компенсируется экранирующим действием электронов, добавляемых в  $(n - 1)d$ - или  $(n - 2)f$ -оболочки.

*В пределах одной группы первая энергия ионизации при увеличении порядкового номера элемента уменьшается.*

### Сродство к электрону

Сродством к электрону ( $E_{\text{ср}}$ ) называется энергия ионизации 1 моля отрицательно заряженных ионов, которые находятся в основном состоянии, с образованием 1 моля нейтральных атомов, также находящихся в основном состоянии.



Положительный знак энергии сродства к электрону ( $E_{\text{ср}} > 0$ ) означает, что для ионизации аниона необходимо затратить энергию, т.е. данный анион *устойчив* в свободном состоянии; при  $E_{\text{ср}} < 0$  процесс ионизации  $\text{Э}^-$  идет самопроизвольно, т.е. данный анион в свободном состоянии *не существует*. По аналогии с энергией ионизации нейтральных атомов и катионов, вводятся первая энергия сродства к электрону  $E_{\text{ср},1}$  (ионизация аниона  $\text{Э}^-$ ), вторая энергия сродства к электрону  $E_{\text{ср},2}$  (ионизация аниона  $\text{Э}^{2-}$ ) и т.д.

Поскольку многие отрицательные ионы в свободных состояниях не существуют, определение энергии сродства к электрону сопряжено с большими экспериментальными трудностями. Поэтому обычно величину  $E_{\text{ср}}$  определяют из термодинамических данных (например, цикла Борна — Габера) либо используют прямые расчетные квантово-механические методы.

При присоединении электрона к атому образуется анион, который *изoeлектронен* следующему за данным атомом элементу, т.е. имеет такую же электронную конфигурацию. Поэтому общий вид зависимости  $E_{\text{ср}} = f(Z)$  в пределах одного периода будет повторять соответствующую зависимость  $I_1 = f(Z)$ . Отличия будут состоять лишь в том, что кривая  $E_{\text{ср}} = f(Z)$  сдвинута влево по отношению к кривой  $I_1 = f(Z)$ . Кроме того, соответствующая кривая  $E_{\text{ср}} = f(Z)$  будет проходить ниже кривой  $I_1 = f(Z)$ , поскольку электрон легче оторвать от аниона, чем от нейтрального атома.

В табл. 2.5 приведены значения энергии сродства к электрону для  $s$ - и  $p$ -элементов с первого по пятый периоды Периодической системы элементов.

Из приведенных данных можно выявить следующие основные закономерности в изменении значений энергии сродства к электрону у  $s$ - и  $p$ -элементов.

1. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов.

Таблица 2.5

**Значения энергии срoдства  
к электрону *s*- и *p*-элементов, эВ**

<b>H</b> 0,75							<b>He</b> ~ 0,0
<b>Li</b> 0,62	<b>Be</b> ~ -0,5	<b>B</b> 0,28	<b>C</b> 1,26	<b>N</b> -0,07	<b>O</b> 1,46	<b>F</b> 3,40	<b>Ne</b> ~ 0,0
<b>Na</b> 0,55	<b>Mg</b> ~ -0,4	<b>Al</b> 0,44	<b>Si</b> 1,38	<b>P</b> 0,75	<b>S</b> 2,08	<b>Cl</b> 3,62	<b>Ar</b> ~ 0,0
<b>K</b> 0,50	<b>Ca</b> ~ -0,3	<b>Ga</b> 0,30	<b>Ge</b> 1,20	<b>As</b> 0,81	<b>Se</b> 2,02	<b>Br</b> 3,36	<b>Kr</b> ~ 0,0
<b>Rb</b> 0,49	<b>Sr</b> ~ -0,3	<b>In</b> 0,30	<b>Sn</b> 1,20	<b>Sb</b> 1,07	<b>Te</b> 1,97	<b>I</b> 3,06	<b>Xe</b> ~ 0,0

2. Для всех благородных газов, а также *s*-элементов второй группы значения  $E_{\text{ср}} < 0$ . Отсюда можно сделать вывод о том, что все полностью заселенные электронные *nl*-оболочки ( $ns^2$  и  $np^6$ ) нейтральных атомов не только не способны присоединять дополнительный электрон, но даже отталкивают его. Подобное поведение также характерно для некоторых элементов с наполовину заполненными оболочками, например азота (N) ( $2p^3$ ).

3. Для элементов второго периода, обладающих высокими значениями  $I_1$ , сродство к электрону существенно меньше соответствующего значения  $E_{\text{ср}}$  для их соседей по подгруппе, например  $E_{\text{ср,N}} < E_{\text{ср,P}}$ ,  $E_{\text{ср,O}} < E_{\text{ср,S}}$ ,  $E_{\text{ср,F}} < E_{\text{ср,Cl}}$ . По-видимому, это связано с небольшими размерами атомов этих элементов, что приводит к очень высокой *электронной плотности* в соответствующих отрицательных ионах. Высокая электронная плотность существенно увеличивает энергию межэлектронного отталкивания ( $E_{\text{эз}}$ ) и, таким образом, понижает величину  $E_{\text{ср}}$ .

Следует также обратить внимание на то, что многозарядные одноатомные анионы ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $N^{3-}$  и т.д.) не существуют в свободном состоянии, поскольку ионы  $O^-$ ,  $S^-$ ,  $N^-$  имеют отрицательные значения  $E_{\text{ср,2}}$ , т.е. не способны присоединять дополнительные электроны. Есть основания полагать, что такие ионы не существуют и в молекулах, и в кристаллах, поэтому запись формул  $Ca^{2+}S^{2-}$ ,  $Cu^{2+}O^{2-}$  и т.п. следует рассматривать лишь как весьма грубое приближение.

### Магнитный момент

Количественной характеристикой магнитных свойств атомов (ионов) служит *эффективный магнитный момент* ( $\bar{\mu}_{\text{эф}}$ ). С достаточной степенью точности можно считать, что основной вклад в  $\bar{\mu}_{\text{эф}}$  обусловлен спиновой составляющей, связанной с собственным магнитным моментом электрона. В этом случае эффективный магнитный момент атома (иона) определяется его суммарным спином  $S = \sum m_s$ :

$$\bar{\mu}_{\text{эф}} = 2 \sqrt{S(S+1)} \bar{\mu}_s.$$

Учитывая, что суммарный спин двух электронов, находящихся на одной орбитали, равен нулю, суммарный спин атома (иона) будет определяться только числом неспаренных электронов ( $n$ ):

$$S = n / 2 \Rightarrow \bar{\mu}_{\text{эф}} = 2 \sqrt{\frac{n}{2}(\frac{n}{2} + 1)} \bar{\mu}_s = \sqrt{n(n+2)} \bar{\mu}_s.$$

Атомы (ионы), в которых все электроны спарены ( $S = 0$ ), т.е. собственный магнитный момент равен нулю, называются *диамагнитными*.

**Пример 2.3.** Атом бериллия (Be) и анион кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ):

$$\text{Be: } [\text{He}] 2s^2 S = 0 \ (n = 0) \Rightarrow \bar{\mu}_{\text{эф}} = 0;$$

$$\text{O}^{2-}: [\text{He}] 2s^2 2p^6 S = 0 \ (n = 0) \Rightarrow \bar{\mu}_{\text{эф}} = 0.$$

При помещении таких атомов или веществ, состоящих из диамагнитных атомов или ионов, во внешнее магнитное поле появляется наведенный магнитный момент, направленный против поля. В этом случае диамагнитная частица будет выталкиваться из поля.

Если атом (ион) обладает неспаренными электронами ( $S \neq 0$ ), т.е. его собственный магнитный момент отличен от нуля, он называется *парамагнитным*.

**Пример 2.4.** Атом азота (N) и катион кобальта(III) ( $\text{Co}^{3+}$ ):

$$\text{N: } [\text{He}] 2s^2 2p^3 S = 3 / 2 \ (n = 3) \Rightarrow \bar{\mu}_{\text{эф}} \approx 3,9 \bar{\mu}_s;$$

$$\text{Co}^{3+}: [\text{Ar}] 3d^6 S = 2 \ (n = 4) \Rightarrow \bar{\mu}_{\text{эф}} \approx 4,9 \bar{\mu}_s.$$

При помещении таких атомов или веществ, состоящих из парамагнитных атомов или ионов, во внешнее магнитное поле их собственный магнитный момент выстраивается по полю. В этом случае парамагнитная частица будет втягиваться в поле.



*Чем больше эффективный магнитный момент ( $\vec{\mu}_{\text{эф}}$ ) парамагнитной частицы, тем больше сила, с которой она вытягивается во внешнее магнитное поле.*

### **Электроотрицательность**

Понятие электроотрицательности (ЭО) атомов было впервые введено Л. Полингом (1932 г.), определившим ЭО как силу, с которой атом в молекуле притягивает к себе электроны. Описано множество методов, позволяющих количественно охарактеризовать ЭО. Рассмотрим три основных шкалы ЭО, которые наиболее часто используются в химической литературе.

*Электроотрицательность по Полингу.* При введении шкалы ЭО Полинг основывался на экспериментальном факте о том, что энергия гетерополярной связи  $A - B$  ( $E_{AB}$ ) в большинстве соединений больше среднеарифметического значения энергий гомополярных связей в простых молекулах  $A - A$  ( $E_{AA}$ ) и  $B - B$  ( $E_{BB}$ ):

$$E_{AB} - \frac{(E_{BB} + E_{AA})}{2} = \Delta_{AB} > 0.$$

Согласно Полингу, причина этого расхождения заключается в частичной поляризации гетерополярной связи  $A^{\delta+} - B^{\delta-}$ , в результате которой между атомами  $A$  и  $B$  возникает дополнительное электростатическое взаимодействие. Величина  $\Delta_{AB}$  характеризует степень этого взаимодействия. По мере того как различие в энергии сродства к электрону ( $E_{\text{ср}}$ ) у атомов  $A$  и  $B$  увеличивается, становится больше и разность  $\Delta_{AB}$ . Полинг выразил величину  $\Delta_{AB}$  разностью двух величин ЭО<sub>A</sub> и ЭО<sub>B</sub>, характеризующих атомы  $A$  и  $B$ , которые остаются неизменными при переходе от одной молекулы к другой:

$$|\text{ЭО}_A - \text{ЭО}_B| = 0,208 \sqrt{\Delta_{AB}},$$

где ЭО<sub>A</sub> и ЭО<sub>B</sub> — электроотрицательности атомов  $A$  и  $B$ .

Согласно приведенной формуле вклад в  $\Delta_{AB}$  определяется не абсолютными значениями ЭО<sub>A</sub> и ЭО<sub>B</sub>, а их разностью. Используя соответствующие термодинамические данные по энергиям связей различных молекул и произвольно приняв для водорода значение ЭО<sub>H</sub> = 2,1, Л. Полинг составил шкалу относительных электроотрицательностей атомов, которая представлена в табл. 2.6.



Таблица 2.6

**Относительные значения электроотрицательностей элементов по Полингу (без f-элементов)**

																H 2,1
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,8	Ac 1,1														

Шкала Полинга не является универсальной, особенно в тех случаях, когда в связи имеется значительная ионная составляющая.

*Электроотрицательность по Р. Малликену.* Р. Малликен предложил определять «абсолютную» электроотрицательность следующим образом:

$$\text{ЭО} = (I + E_{\text{ср}}) / 2.$$

Согласно этому выражению ЭО элемента равна полу-сумме его энергий ионизации ( $I$ ) и сродства к электрону ( $E_{\text{ср}}$ ) одного моля атомов. Поэтому ЭО атома в молекуле зависит от его валентного состояния. В качестве примера в табл. 2.7 приведены значения ЭО для атомов углерода и азота, находящихся в разных  $sp^n$ -гибридных состояниях.

Таблица 2.7

**Значения ЭО по Малликену для различных типов гибридизации атомов**

Тип гибридизации	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
C	2,50	2,74	3,20
N	3,51	3,74	4,40

Из данных табл. 2.7 следует, что ЭО по Малликену для углерода почти линейно зависит от типа гибридизации орбиталей. В  $sp^3$ -гибридизованном состоянии углерод проявляет более электроположительные свойства, чем в  $sp^2$ - и  $sp$ -состояниях. Кроме того, оказывается, что, будучи в  $sp$ -гибридизованном состоянии, атомы С и N имеют значения ЭО, близкие к ЭО по Малликену для кислорода (О) и фтора (F) соответственно.

Предложенное Малликеном определение ЭО отличается простотой и ясностью. Однако оно имеет существенное ограничение, обусловленное тем, что не всегда с высокой степенью надежности можно определить входящие в уравнение для расчета ЭО величины  $I$  и  $E_{\text{ср}}$ .

*Электроотрицательность по Оллреду — Рохову.* По данному методу абсолютная ЭО определяется как сила, с которой атом в молекуле действует на электрон, находящийся от него на расстоянии ковалентного радиуса:

$$\text{ЭО} = \frac{e^2 Z^*}{r_{\text{ков}}^2},$$

где  $Z^*$  — эффективный заряд ядра, рассчитанный по правилам Дж. Слэйтора, но с учетом экранирования всех валентных электронов;  $r_{\text{ков}}$  — ковалентный радиус, который равен половине расстояния между ядрами двух одинаковых атомов, связанных в молекуле одинарной связью.

Эта формула оказывается удовлетворительной даже в тех случаях, когда связь имеет ионный характер.

Между ЭО по Полингу ( $\text{ЭО}_{\text{П}}$ ) и Оллреду — Рохову ( $\text{ЭО}_{\text{О-Р}}$ ) существует следующее соотношение:

$$\text{Э}_{\text{П}} = 0,359 \text{ ЭО}_{\text{О-Р}} + 0,744.$$

Изменение ЭО элементов в зависимости от их положения в Периодической системе элементов  $\text{ЭО} = f(Z)$  в общих чертах напоминает зависимость  $I = f(Z)$ :

- в каждом периоде ЭО возрастает по мере увеличения числа электронов в атомах;
- в каждой группе ЭО убывает по мере увеличения числа электронных уровней в атомах.

Таким образом, наибольшей величиной ЭО обладают самые «маленькие» атомы с семью внешними электронами — атомы галогенов, а наименьшая ЭО наблюдается у самых «больших» атомов с одним внешним электроном — у атомов щелочных металлов.

## Глава 3

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

---

**Освоение изложенного материала позволит:**

**знать** главные отличительные черты химической связи и виды химических связей: ковалентную (неполярную и полярную, донорно-акцепторную), включая  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи. Знать виды гибридизации атомных орбиталей, ионный вид химических связей, структуру металлической связи (зонная структура диэлектриков, полупроводников и металлов). Два квантово-механических способа описания химической связи: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО);

**уметь** представить графически в обменных и донорно-акцепторных механизмах метода ВС спаренные и неспаренные электроны в основном и возбужденном состояниях;

**владеть** представленными методами МО при составлении диаграмм энергетических уровней атомов и двухатомных молекул элементов первого и второго периодов Периодической таблицы элементов. Владеть формой записи электронных конфигураций многоэлектронных атомов и молекул на основе связывающих и разрыхляющих МО, в том числе в сокращенной записи.

---

Под химической связью понимаются различные силы и виды взаимодействий, обусловленные перекрыванием электронных облаков связывающихся частиц, обеспечивающие устойчивое существование двух- и многоатомных соединений (молекул, ионов, радикалов, кристаллов и т.п.). *Химическая связь* между атомами осуществляется путем обмена электронами внешних уровней электронной оболочки (*валентными электронами*), в то время как внутренние законченные электронные уровни практически не участвуют в образовании связи. При этом атомы в соединениях стремятся приобрести устойчивую электронную конфигурацию, соответствующую строению атома ближайшего благородного (инертного) газа.

*К главным отличительным чертам химической связи можно отнести:*

- *понижение общей энергии многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией атомов, из которых эта система образована;*

- *существенное перераспределение электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов, приближенных на расстояние связи.*

- основными параметрами химической связи являются *энергия и длина связи* (расстояние между центрами ядер атомов в молекуле или кристалле).

Количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи, называется **энергией химической связи** ( $E_{\text{св}}$ ). Она имеет единицу измерения кДж/моль. *Энергию химической связи можно также измерить величиной энергии, необходимой для ее разрушения.*

*Длина химической связи зависит от размеров электронных оболочек атомов и степени их перекрывания. Обычно при уменьшении длины химической связи ее прочность увеличивается.*

В настоящее время теория химической связи далека от совершенства. Невозможность аналитического решения уравнения Шредингера для более сложной системы, чем  $\text{H}_2^+$ , привела к возникновению в 30-е гг. XX в. большого количества различных теорий химической связи. Из них теория валентных связей (ВС), теория кристаллического поля (КП) и теория молекулярных орбиталей (МО) оказались самыми жизнеспособными. Эти теории вполне адекватно, хотя и не всегда полно, описывают основные свойства соединений — молекулярную геометрию, электрические и магнитные свойства, электронные спектры и реакционную способность.

Имея определенные достоинства и недостатки, эти три теории химической связи развиваются параллельно. Такое параллельное развитие создает трудности при их изучении. Задача осложняется тем, что серьезное усвоение материала требует знания математики, особенно дифференциального и интегрального исчисления и линейной алгебры. В настоящем учебном пособии изложена теория химической связи на уровне, не требующем привлечения сложного математического аппарата. В то же время основы иных теорий и, что важно, возможности и ограничения их применения приведены в объеме, необходимом для понимания основных закономерностей молекулярного строения и реакционной способности соединений.

Различают следующие *основные виды химической связи*: *ковалентная* (неполярная и полярная), *ионная* и *металли-*

ческая. В твердых телах и жидкостях наблюдаются межмолекулярное взаимодействие за счет вандерваальсовых сил (см. далее), имеющих электростатическую природу, и водородная связь.

### 3.1. Ковалентная связь и метод валентных связей (ВС)

В основе метода ВС лежит принцип обобществления электронных пар. Суть его заключается в том, что связь между атомами осуществляется обобществлением одной или нескольких пар электронов, при этом электронная плотность между ядрами атомов увеличивается, а общая энергия молекулы как системы уменьшается. Такая связь получила название *ковалентной*. Она локализована между двумя атомами и поэтому является двухцентровой.

Метод ВС впервые был применен в 1927 г. немецкими учеными В. Гейтлером и Ф. Лондоном для квантово-механического расчета молекулы водорода ( $H_2$ ). Они получили уравнения, позволяющие найти зависимость потенциальной энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между ядрами этих атомов (рис. 3.1).

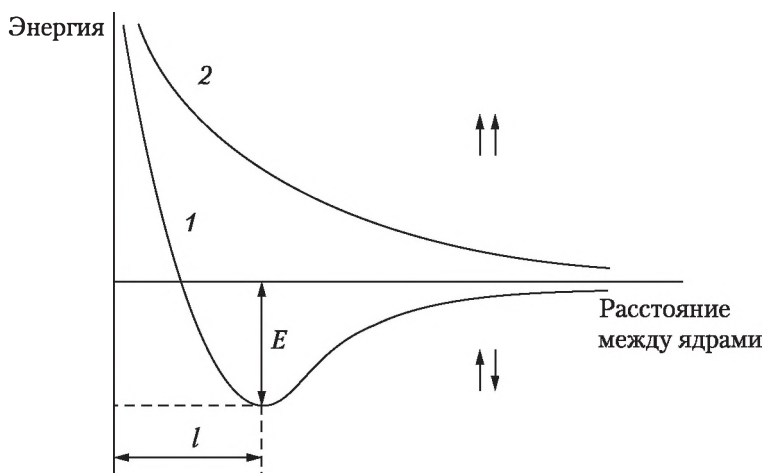


Рис. 3.1. Зависимость энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между их ядрами:

1 — при антипараллельных спинах; 2 — при совпадающем направлении спинов

Оказалось, что при антипараллельных спинах сближение атомов до некоторого расстояния ( $l$ ) сопровождается уменьшением энергии системы (кривая 1), что и служит доказательством образования устойчивой молекулы  $H_2$ . При совпадении направлений спинов сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы (кривая 2). В этом случае для сближения атомов требуется затрата энергии. Такой процесс является энергетически невыгодным, и химическая связь между атомами не возникает.

Позднее метод ВС получил дальнейшее развитие и был распространен на другие молекулы. Он базируется на следующих основных положениях:

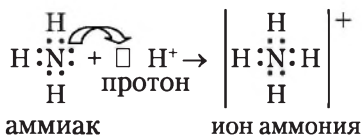
- ковалентная химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания АО с образованием электронных пар (обобществление двух электронов);
- в соответствии с принципом Паули химическая связь образуется лишь при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами;
- прочность химической связи усиливается с увеличением степени перекрывания взаимодействующих электронных облаков и поэтому ковалентная связь образуется в том направлении, при котором это перекрывание максимально.

Различают обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи.

1. **Обменный механизм:** каждый атом дает по одному неспаренному электрону с антипараллельными спинами в общую электронную пару.



2. **Донорно-акцепторный механизм:** один атом (донор) предоставляет электронную пару, а другой атом (акцептор) предоставляет для этой пары свободную орбиталь.



В данном примере донором является атом азота в аммиаке ( $NH_3$ ), а акцептором — ион водорода ( $H^+$ ).

Таким образом, ковалентная связь может образовываться за счет спаривания неспаренных электронов различных атомов, а также по донорно-акцепторному механизму.

Два атома могут обобществлять несколько пар электронов. В этом случае говорят о *кратных (двойных, тройных) ковалентных связях*.

Согласно обменному механизму метода ВС каждый атом отдает на образование общей электронной пары (ковалентной связи) по одному неспаренному электрону. Поэтому *количественной мерой валентности атома в обменном механизме метода ВС считают число его неспаренных электронов*. В связи с вышеуказанным валентности элементов второго периода Периодической системы элементов объясняются следующим образом (рис. 3.2). Так как электроны внутреннего заполненного первого энергетического уровня ( $1s^2$ ) у этих элементов не принимают участия в образовании химической связи, то на рис. 3.2 представлены только энергетические конфигурации второго (валентного) электронного подуровня.

По числу неспаренных электронов у рассматриваемых элементов можно сделать вывод о том, что литий (Li) одновалентен. Валентность бериллия (Be) равна нулю. Однако

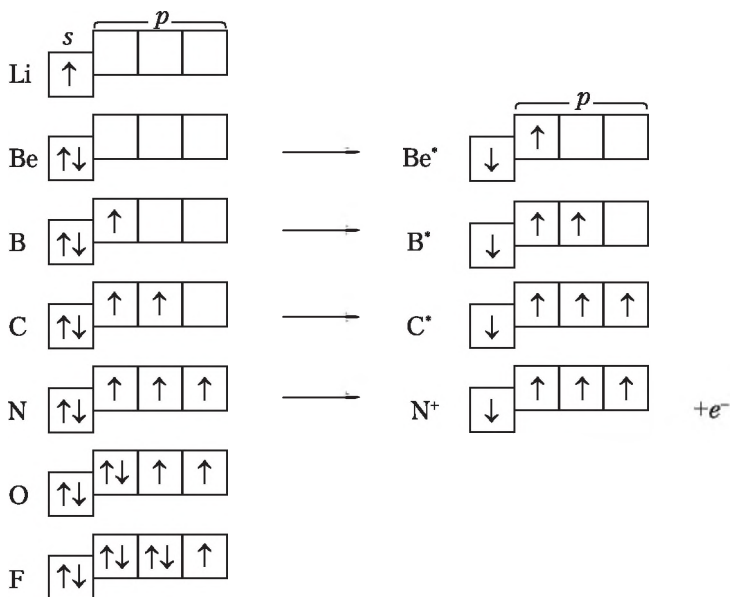


Рис. 3.2. Структуры второго внешнего подуровня элементов второго периода Периодической системы элементов

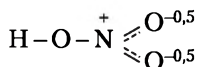


при возбуждении атома Ве происходит распаривание его электронной пары, находящейся на уровне  $2s$ , с переходом одного электрона на незаполненный более высокий энергетический подуровень  $2p$ . Таким образом, Ве в возбужденном состоянии становится способным проявить валентность равную 2 (по числу неспаренных электронов). Затраты энергии на распаривание электронной пары и перевод одного электрона на более высокий энергетический подуровень в данном случае достигают значения 324 кДж/моль.

Аналогичным образом изменяются валентности двух последующих элементов: бора (В) и углерода (С). Атом бора в нормальном состоянии одновалентен, а в возбужденном (минимальные энергетические затраты 531 кДж/моль) — трехвалентен. Атом углерода в нормальном состоянии двухвалентен, а в возбужденном (минимальные энергетические затраты 402 кДж/моль) — четырехвалентен.

Атом азота (N) не может иметь пять неспаренных электронов, так как у него нет незаполненных орбиталей и электрону некуда перемещаться при распаривании электронной пары с подуровня  $2s$ . При взаимодействии с другими атомами атом азота отдает им один электрон и превращается в четырехвалентный катион  $N^+$  ( $N \rightarrow N^+ + e^-$ , минимальные энергетические затраты 1405 кДж/моль). Атом элемента, реагирующего с азотом, присоединяет этот электрон и, заряжаясь отрицательно, притягивается к катиону  $N^+$ . На примере азотной кислоты можно представить четыре связи атома азота, образуемые им с атомами кислорода,

следующим образом:  $H-O-N^+ \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ . Однако два атома кислорода в химической связи равноценны, и поэтому между ними четвертая связь атома азота делится поровну, а перешедший от него электрон принадлежит им в равной степени. Таким образом, структурная формула азотной кислоты может быть представлена следующим образом:



Следовательно, в молекуле азотной кислоты связь между атомом азота и двумя атомами кислорода, не связанными с атомом водорода, в среднем полуторная. Таким образом, *валентность атома азота в  $HNO_3$  равна четырем*, а данная



процедура определения валентности в методе ВС получила наименование **способ валентных схем**. Согласно этому способу при рассмотрении связей в молекуле  $N_2O$  применяют наложение следующих двух валентных схем:

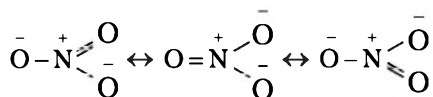


что приводит к указанному ниже распределению связей, называемому *мезомерным эффектом* (от μέσος, мезос — греч. средний, срединный):

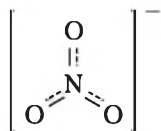


Отсюда в молекуле  $N_2O$  связь между атомами азота соответствует кратности 2,5, а между атомами азота и кислорода — полуторная.

Валентные схемы для нитратного аниона ( $NO_3^-$ ) имеют следующий вид:



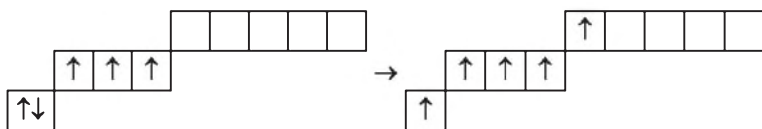
Их изучение показывает, что все связи атома азота с атомами кислорода одинаковы, поэтому анион геометрически имеет форму правильного треугольника с валентным углом  $120^\circ$ , с кратностью связей  $4/3$  или  $1\frac{1}{3}$ .



Атомы кислорода, фтора и следующего за ними элемента неона из-за отсутствия свободных орбиталей, на которые можно перевести распаренные электроны, имеют постоянные валентности, равные соответственно 2, 1 и 0.

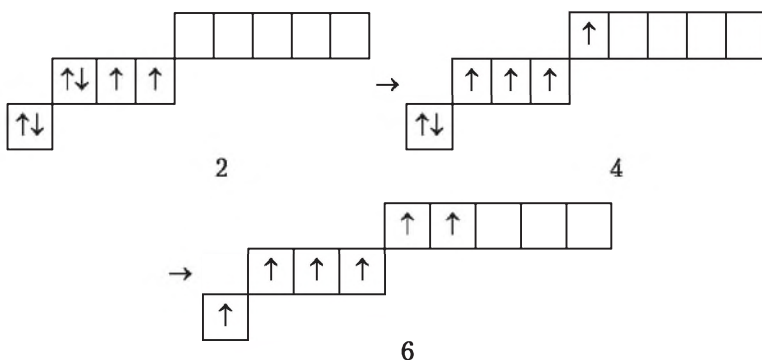
Принципиальное отличие атомов фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута (P, As, Sb, Bi) от атома азота, находящегося с ними в одной группе 15 Периодической системы элементов, заключается в том, что внешний электронный подуровень у этих элементов имеет вакантные *d*-орбитали, на которые могут быть переведены электроны при распаривании электронных пар. Это позволяет увеличить число

неспаренных электронов и валентность при возбуждении данных элементов до пяти:



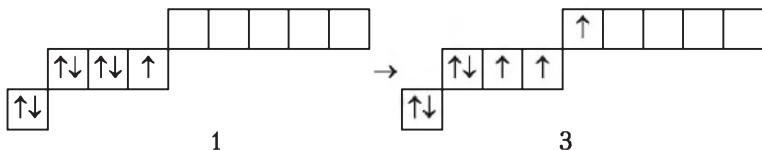
Таким образом, указанные элементы могут проявлять валентность 3 и 5. Именно поэтому существует соединение  $\text{PF}_5$ , но не существует молекулы  $\text{NF}_5$ , а только  $\text{NF}_3$ .

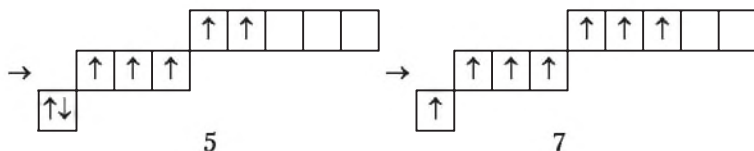
Аналогичным образом происходит процесс увеличения валентности у элементов группы 16 Периодической системы элементов: серы, селена, теллура и полония (S, Se, Te, Po), в которую входит, однако, и атом кислорода:



В отличие от атома кислорода, у которого валентность в основном постоянна и равна двум, указанные выше элементы группы 16 Периодической системы элементов (S, Se, Te, Po) могут иметь валентности 2, 4 и 6. Поэтому существуют, например, соединения  $\text{SF}_4$  и  $\text{SF}_6$ , но не существуют  $\text{OF}_4$  и  $\text{OF}_6$ .

Атомы хлора, брома, йода и астатина (Cl, Br, I, At) в отличие от одновалентного фтора, находящегося с ними в одной группе 17 Периодической системы элементов, могут иметь валентность 1, 3, 5 и 7:



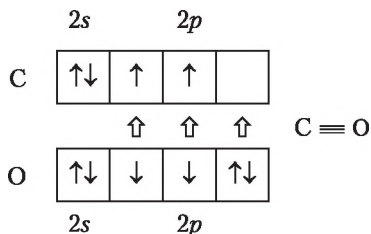


Поэтому, например, у йода со фтором имеются межгалогенные соединения  $\text{IF}$ ,  $\text{IF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ , а не наоборот.

Наконец, атомы благородных газов, теоретически начиная с аргона, согласно методу ВС, могут иметь валентности 2, 4, 6 и 8. В настоящее время получено сравнительно большое число соединений ксенона указанных валентностей и около десятка соединений криптона, проявляющего валентности 2, 4 и 6.

У атомов  $d$ -элементов валентными являются внешний  $ns$ -подуровень, на котором находятся один или два электрона, и внутренний  $(n - 1)d$ -подуровень. Таким образом, валентность  $d$ -элементов в соединениях может изменяться от 1 или 2 вплоть до величины, равной суммарному числу их внешних (валентных) электронов.

Однако ковалентная связь может образовываться не только по обменному, но и по донорно-акцепторному механизму. В этом случае связь образуется за счет занятия готовой электронной парой одного элемента (донора) вакантной орбитали другого элемента (акцептора). В одном соединении химические связи могут быть образованы как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизмам. Например, в молекуле оксида углерода(II)  $\text{CO}$  имеется прочная тройная связь, хотя атомы углерода и кислорода в невозбужденном состоянии имеют по два неспаренных электрона, перекрыванием которых образуется двойная химическая связь. Третья связь, согласно методу ВС, образуется по донорно-акцепторному механизму, при котором неподеленная пара электронов кислорода занимает вакантную орбиталь атома углерода.



Таким образом, *суммарная валентность элемента равна числу неспаренных электронов (обменный механизм) плюс число связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.*

Свою насыщаемость связями атом может увеличить за счет *дативной связи (D-связи)*, которая представляет собой обратную донорно-акцепторную связь, схематично изображенную на рис. 3.3.

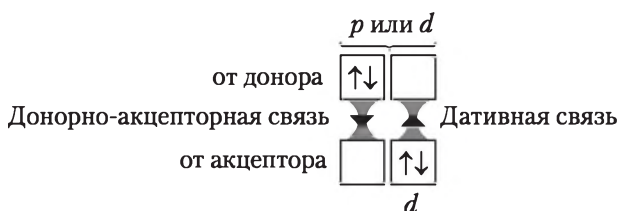


Рис. 3.3. Принципиальная схема образования дативных связей

На представленной схеме показано, что дативная связь может образоваться по крайней мере двумя путями — перенесением пары  $d$ -электронов акцептора на вакантные  $p$ - или  $d$ -орбитали атома донора. Первый тип дативной связи ( $d$ - $p$  взаимодействие) имеет место тогда, когда донором является атом элемента второго периода (N из  $\text{NO}_2^-$ , C из CO или из  $\text{CN}^-$  и т.п.). Второй тип связи ( $d$ - $d$  взаимодействие) может возникнуть, если донором является атом элемента третьего или последующих периодов (P, S и т.д.), которые имеют вакантные  $d$ -орбитали.

При использовании всех своих атомных орбиталей (АО) для образования химических связей, атом химически насыщается и становится не способным к образованию новых химических связей. Этим объясняется *одно из основных свойств ковалентной связи — ее насыщаемость.*

Так, атомы всех элементов второго периода имеют во внешнем электронном слое четыре орбитали (одну  $s$ - и три  $p$ -орбитали), на которых могут разместиться не более восьми электронов. Это означает, что *максимальная ковалентность элементов второго периода равна 4.*

У атомов элементов третьего и последующих периодов в образовании ковалентных связей могут участвовать не только  $s$ - и  $p$ -орбитали внешнего слоя, но также

и  $d$ -орбитали предшествующего слоя. *Максимальная ковалентность элементов третьего периода равна 6*, так как в образовании химической связи могут участвовать одна  $s$ -, три  $p$ - и только две  $d$ -орбитали по стерическим или пространственным причинам. *У элементов четвертого периода максимальная ковалентность достигает 9*, так как в образовании ковалентной связи могут участвовать одна  $s$ -, три  $p$ - и все пять  $d$ -орбиталей.

Другое важное свойство ковалентной связи — ее **направленность в пространстве**.

Так как атомные орбитали (АО) ориентированы в пространстве, то *при образовании молекулы перекрывание электронных облаков составляющих ее атомов происходит по определенным направлениям*, что и обуславливает *направленность ковалентной связи*.

Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется  **$\sigma$ -связью** (сигма-связью). Она может возникать при перекрывании двух  $s$ - (рис. 3.4, а),  $s$ - и  $p$ - (рис. 3.4, б), двух  $p$ - (рис. 3.4, в), двух  $d$ - (рис. 3.4, г),  $d$ - и  $s$ -,  $d$ - и  $p$ -, а также  $f$ -орбиталей друг с другом и другими орбиталями.

Связь, образованная перекрыванием АО по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов (боковое пере-

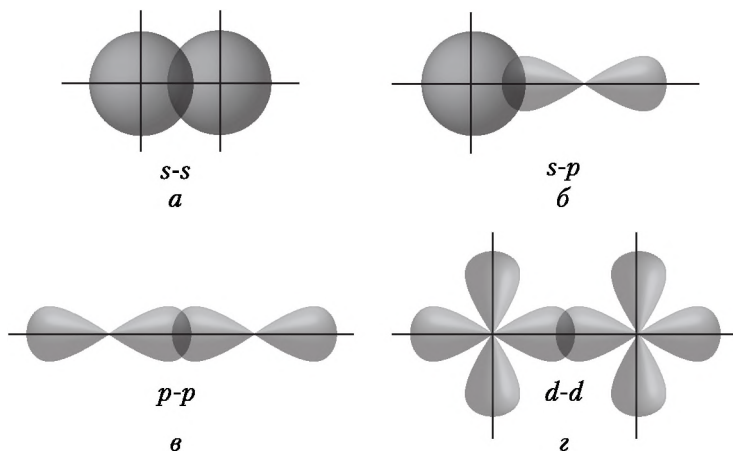


Рис. 3.4. Перекрывание атомных орбиталей при образовании  $\sigma$ -связей

крывание), называется  **$\pi$ -связью** (пи-связью). Она может образовываться при перекрывании двух  $p$ - (рис. 3.5, а),  $p$ - и  $d$ - (рис. 3.5, б), двух  $d$ - (рис. 3.5, в), двух  $f$ -, а также  $f$ - и  $p$ -,  $f$ - и  $d$ -орбиталей.

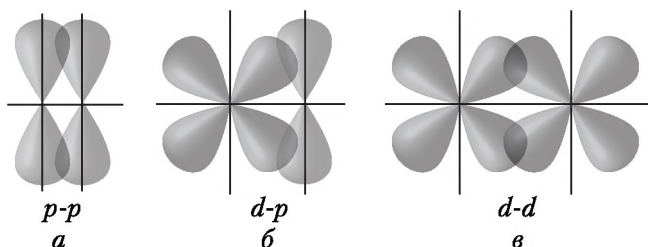


Рис. 3.5. Перекрывание атомных орбиталей при образовании  $\pi$ -связей

Связь, образованная перекрыванием  $d$ -орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется  **$\delta$ -связью** (дельта-связью).

Исходя из вышеизложенного,  $s$ -элементы могут образовывать только  $\sigma$ -связи,  $p$ -элементы —  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи,  $d$ -элементы —  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи,  $f$ -элементы —  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ - и еще более сложные химические связи.

Наибольшей прочностью обладают  $\sigma$ -связи, наименьшей —  $\delta$ -связи.

Кроме простых одинарных связей существуют **кратные** (двойные и тройные) связи, образующиеся при наложении  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связей. Они изображаются соответственно двумя или тремя черточками. При наложении одной  $\pi$ -связи на  $\sigma$ -связь образуется двойная связь (например, между атомами углерода в молекуле этена (этилена)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  и кислорода. В молекуле кислорода  $\text{O}=\text{O}$  имеется одна  $\sigma$ - и одна  $\pi$ -связь), а при наложении двух  $\pi$ -связей на  $\sigma$ -связь возникает тройная связь (например, между атомами углерода в молекуле этина (ацетилена)  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  и азота, в молекуле которого  $\text{N}\equiv\text{N}$  имеются одна  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи).

С увеличением кратности общая прочность связи возрастает, при этом длина  $\sigma$ -связи уменьшается, т.е. уменьшается межядерное расстояние между взаимодействующими атомами. Так, длина одинарной ковалентной связи  $\text{C}-\text{C}$  равна 0,154 нм, двойной связи — 0,134 нм, а длина тройной связи между атомами углерода — 0,122 нм.

Направленность ковалентных связей в пространстве придает многоатомным частицам (молекулам, ионам, радикалам и т.п.) определенную пространственную форму или конфигурацию.

### Гибридизация атомных орбиталей и форма многоатомных частиц

В некоторых случаях химическая связь между атомами, образующими молекулу, оказывается прочнее, чем можно было ожидать на основании расчета возможного перекрытия их орбиталей, формы которых находят из уравнения Шредингера. Чтобы объяснить такое расхождение экспериментальных данных с теорией, предположили, что атомная орбиталь принимает форму, позволяющую ей более полно перекрываться с орбиталью соседнего атома. Изменить свою форму атомная орбиталь может, лишь комбинируясь с другими атомными орбиталями иной симметрии этого же атома. В результате комбинации различных орбиталей ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  и т.д.) возникают новые атомные орбитали промежуточной формы, которые называются **гибридными**. Перестройка же различных атомных орбиталей в новые орбитали, усредненные по форме, называется **гибридизацией**. При этом число атомных орбиталей, несмотря на их видоизменение, сохраняется.

Гибридизация орбиталей осуществляется при возбуждении атома, т.е. требует затрат энергии. Поэтому *первое условие устойчивости гибридизации* можно сформулировать следующим образом: *по сравнению с исходными атомными орбиталями гибридная атомная орбиталь должна более полно перекрываться с орбиталью соседнего атома при образовании химической связи.*

*Второе условие* ограничивает участие атомных орбиталей в гибридизации в зависимости от характеризующих их энергетических уровней: *в гибридизации могут участвовать атомные орбитали, которым соответствуют близкие энергетические уровни.* Следовательно, в гибридизации могут участвовать  $s$ - и  $p$ -орбитали только одного внешнего подуровня и  $d$ - и  $f$ -орбитали внешнего или предвнешнего подуровня.

*Третье условие устойчивой гибридизации* ограничивает участие в ней атомных орбиталей по их удаленности от ядра. В гибридизации могут участвовать орбитали

с достаточно высокой электронной плотностью с тем, чтобы при перекрывании гибридных атомных орбиталей был заметен *выигрыш в энергии* по сравнению с перекрыванием исходных орбиталей. Так как при удалении атомных орбиталей от ядра, т.е. с ростом величины главного квантового числа  $n$ , атомные орбитали становятся более диффузными (расплывчатыми), то более устойчивая гибридизация осуществляется в атомах элементов, расположенных в начальных периодах Периодической системы элементов.

Строгие расчеты показывают, что перестройка обычных орбиталей в гибридные дает солидный выигрыш в энергии при  $n = 2$  (для элементов второго периода Периодической системы элементов), эффективна в большинстве случаев при  $n = 3$  (для элементов третьего периода Периодической системы элементов), а для атомов элементов, обладающих более высоким главным квантовым числом  $n > 4$ , гибридные представления применять нецелесообразно.

Рассмотрим возможные случаи гибридизации различных атомных орбиталей, участвующих в образовании химической связи.

***sp*-Гибридизация.** Одна  $s$ -орбиталь и одна  $p$ -орбиталь превращаются в две одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен  $180^\circ$ , т.е. молекулы, в которых осуществляется  $sp$ -гибридизация, имеют линейное строение (рис. 3.6). Доля  $s$ -состояния при этом уменьшена.

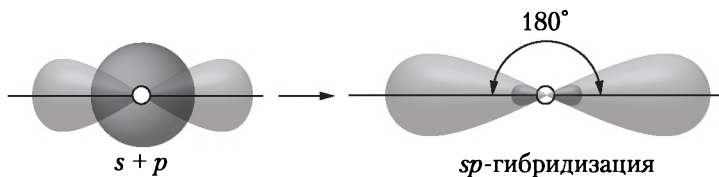


Рис. 3.6. Схема  $sp$ -гибридизации

Две  $sp$ -орбитали могут образовывать две  $\sigma$ -связи, например в молекулах  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ . Еще две ковалентные  $\pi$ -связи могут образоваться, если на двух  $p$ -орбиталях, не участвующих в гибридизации, находятся электроны (этин или ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ).

Для элементов второго периода  $sp$ -гибридизация происходит по схеме  $2s + 2p_x = 2 (2sp)$ .  $2p_y$  - и  $2p_z$ -АО не участвуют



в гибридизации. Так, углерод в  $sp$ -гибридизованном состоянии присутствует:

- в соединениях с тройной связью (например, в этине или ацетилене  $\text{HC} \equiv \text{CH}$ , см. рис. 3.7);

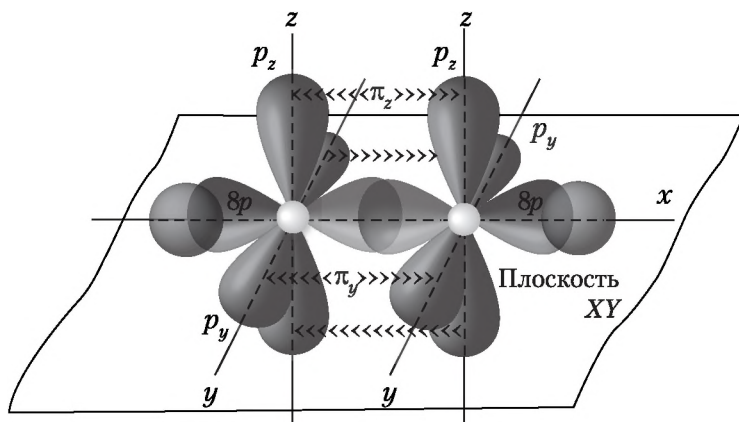


Рис. 3.7. Схема образования химических связей в молекуле этина или ацетилена

- в простом веществе — карбине, представляющем собой модификацию углерода с цепочным строением молекул.

**$sp^2$ -Гибридизация.** Одна  $s$ -орбиталь и две  $p$ -орбитали превращаются в три одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен  $120^\circ$  (рис 3.8), с уменьшением доли  $s$ -состояния.

Три  $sp^2$ -орбитали могут образовывать три  $\sigma$ -связи, например в молекулах  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Еще одна ковалентная

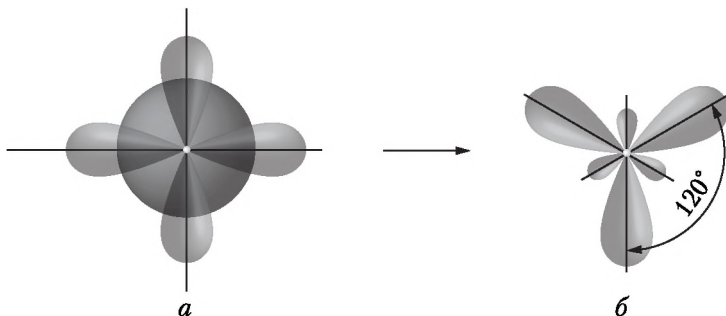


Рис. 3.8. Схема  $sp^2$ -гибридизации

связь ( $\pi$ -связь) может образоваться, если на  $p$ -орбитали, не участвующей в гибридизации, находится электрон (этен или этилен  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ , рис. 3.9).

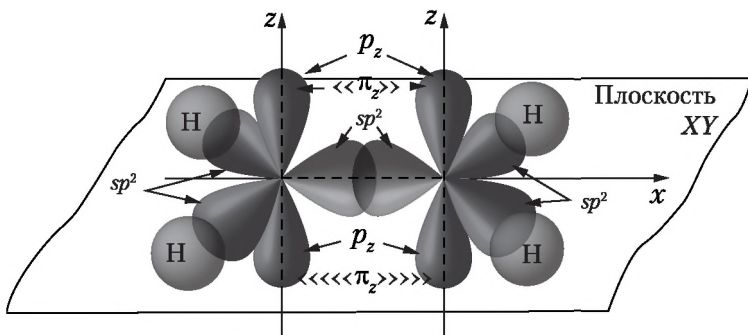


Рис. 3.9. Схема образования химических связей в молекуле этилена

Для элементов второго периода  $sp^2$ -гибридизация происходит по схеме  $2s + 2p_x + 2p_y = 3 (2sp^2)$ .  $2p_z$ -АО не участвует в гибридизации.

Молекулы, в которых осуществляется  $sp^2$ -гибридизация, обладают плоской конфигурацией (треугольник) атомов, так как имеют плоскость симметрии. Что касается  $\pi$ -связи при наличии двух одинаковых заместителей у атомов при двойной связи, то при ней возможно их расположение *по одну сторону* от двойной связи с образованием **цис-изомера** или *по разные стороны* от  $\pi$ -связи с образованием конфигурации **транс-изомера** (геометрическая изомерия). Цис-изомеры обладают большей энергией образования, расходуемой при «закручивании» структуры относительно  $\pi$ -связи при переходе в транс-изомер.

**$sp^3$ -Гибридизация.** Одна  $s$ -орбиталь и три  $p$ -орбитали превращаются в четыре одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен  $109^\circ 28'$ , что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов (рис. 3.10). Молекулы, в которых осуществляется  $sp^3$ -гибридизация, имеют тетраэдрическое строение (например,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ).

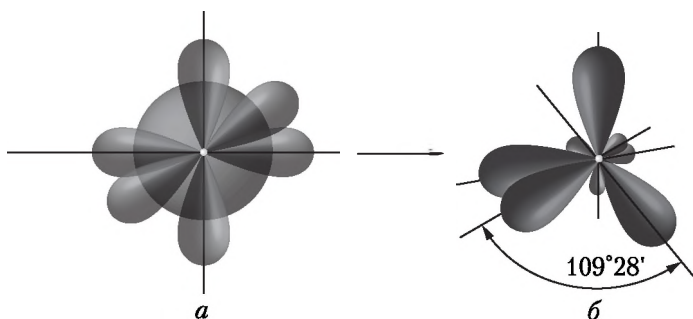
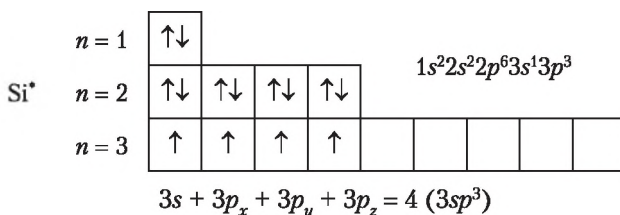


Рис. 3.10. Схема  $sp^3$ -гибридизации

Для возбужденного атома кремния и других элементов второго периода этот процесс происходит по схеме



$sp^3$ -Орбитали могут образовывать четыре  $\sigma$ -связи с другими атомами или заполняться неподеленными парами электронов.

Подобный тип гибридизации наблюдается у атома азота (в катионе аммония  $\text{NH}_4^+$ ), титана (в  $\text{TiCl}_4$ ), а также у всех атомов углерода в молекулах предельных углеводородов-алканов, например в этане  $\text{C}_2\text{H}_6$  (рис. 3.11).

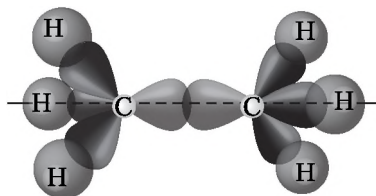


Рис. 3.11. Схема образования связей в молекуле этана

С участием  $d$ -орбиталей возникают следующие типы гибридизации.

**$sd$ -Гибридизация.** Одна  $s$ - и одна  $d$ -орбитали превращаются в две одинаковые гибридные орбитали, угол между осями которых составляет  $90^\circ$ .

**$sd^2$ -Гибридизация.** Данный тип гибридизации приводит к образованию трех гибридных орбиталей, расположенных в одной плоскости и направленных под углами в  $120^\circ$ .

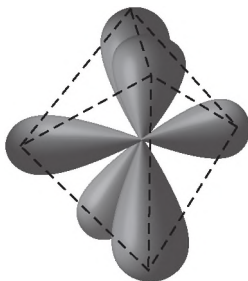
**$sd^3$ - и  $spd^2$ -Гибридизация.** Этот тип гибридизации объясняет образование тетраэдрических частиц, например  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  с углами между связями  $109^\circ$ , с участием либо одной  $s$ - и трех  $d$ -орбиталей, либо одной  $s$ -, одной  $p$ - и двух  $d$ -орбиталей.

**$dsp^2$ -Гибридизация.** Участие в гибридизации  $p$ - и  $d$ -орбиталей, расположенных в одной плоскости (например,  $\text{XY}$ ), позволяет образоваться в атоме системе орбиталей, имеющей плоскую конфигурацию. Комбинация из четырех атомных орбиталей ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) приводит к четырем гибридным атомным орбиталям, направленным под прямыми углами друг к другу в плоскости  $\text{XY}$ .

Четыре эквивалентные связи, направленные в одной плоскости к вершинам квадрата, образуют, например, никель в  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , золото в  $[\text{AuCl}_4]^-$ , платина в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

**$sp^3d^2$ -Гибридизация.** Наиболее часто частицы неорганических соединений имеют форму октаэдра. Она возникает при гибридизации одной  $s$ -, трех  $p$ - и двух  $d$ -орбиталей.

Расположение в пространстве получающихся шести  $sp^3d^2$ -гибридных орбиталей можно наглядно представить, вспомнив расположение четырех  $dsp^2$ -гибридных орбиталей. Если к ним добавляются еще две орбитали ( $p_z$  и  $d_{z^2}$ ), ориентированные вдоль оси  $z$ , то образуются дополнительные гибридные орбитали, направленные от центра атома в противоположные стороны перпендикулярно плоскости  $\text{XY}$  и эквивалентные остальным гибридным атомным орбиталям. Таким образом, все шесть гибридных  $sp^3d^2$ -орбиталей направлены от ядра атома к вершинам восьмигранника (октаэдра) под углом  $90^\circ$  относительно друг друга (рис. 3.12). Так, у  $d$ -элементов четвертого периода ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ti}$ ) октаэдрические орбитали образуются из  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -орбиталей, например в  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Кроме того, октаэдрические орбитали могут возникнуть из одной  $s$ -, трех  $p$ - и двух  $d$ -орбиталей одного уровня, как, например, у атома алюминия в комплексном катионе  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , атома серы в  $\text{SF}_6$ .



**Рис. 3.12. Относительное расположение шести гибридных атомных  $sp^3d^2$ -орбиталей**

Квантово-механические расчеты показывают, что в гибридизации могут участвовать из энергетических расчетов не более двух  $d$ -орбиталей. Поэтому наличие у веществ семи и восьми энергетически одинаковых связей (например, в комплексных соединениях) объясняется вступлением в гибридизацию  $f$ -орбиталей с образованием гибридных  $d^2sp^3f$  и  $d^2sp^3f^2$ -орбиталей.

Для нахождения типа гибридизации орбиталей атома следует просуммировать число его партнеров по химической связи и число свободных (неспаренных) электронных пар, так как они тоже могут принимать участие в гибридизации. Если эта сумма равна двум, то в веществе имеет место  $sp$ -гибридизация, трем —  $sp^2$ -гибридизация, четырем —  $sp^3$ -гибридизация, пяти —  $dsp^3$ -гибридизация и т.д. Так, для молекул воды ( $H_2O$ ) и аммиака ( $NH_3$ ) эта сумма равна четырем (для воды —  $2 + 2$ , для аммиака —  $3 + 1$ ). Поэтому описывать химическую связь в этих молекулах следует, исходя из модели  $sp^3$ -гибридизации. Из четырех гибридных орбиталей в молекуле воды две заняты свободными электронными парами, а в молекуле аммиака одна орбиталь занята свободной электронной парой. Поэтому молекула воды имеет плоскую угловую структуру с тетраэдрическим углом между связями  $H - O - H$ , равным  $109^\circ 28'$ , а молекула аммиака — форму неправильной тригональной пирамиды с атомом азота в одной из вершин и также тетраэдрическим углом ( $109^\circ 28'$ ) между связями  $H - N - H$ .

Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными показывает, что гибридные представления более точно описывают эти молекулы, чем классический метод ВС.

### Метод Р. Д. Гиллеспи

Простым и удобным методом предсказания геометрии молекул является модель отталкивания локализованных электронных пар или метод Р. Д. Гиллеспи, имеющий в своей основе метод ВС. Исходными данными для этого метода являются: число связанных с центральным атомом других атомов; валентные возможности всех связанных атомов; количество электронов на внешнем слое центрального атома.

Основные положения метода Гиллеспи сводятся к следующему.

Каждая электронная пара, как образующая связь, так и неподеленная, занимает определенное место в пространстве (локализованная электронная пара). Электронные пары за счет отталкивания располагаются таким образом, чтобы быть максимально удаленными друг от друга, причем неподеленные электронные пары занимают больший объем, чем поделенные. Двойные и тройные связи рассматриваются как одинарные, хотя и занимают больший объем.

Процедура работы по методу Гиллеспи примерно следующая. Обозначим атом структуры как А, любой связанный с ним другой атом — буквой В и т.д.; неподеленную электронную пару — Е, общее число партнеров центрального атома по химической связи —  $n$ , а число неподеленных электронных пар —  $m$ . Тогда рассматриваемая в простейшем случае молекула относительно центрального атома будет иметь вид  $AB_nE_m$ . Обычно в качестве центрального атома выбирается самый многовалентный атом. Сложные, громоздкие молекулы в рамках метода Гиллеспи рассматриваются по частям. В результате суммирования  $n$  и  $m$  по предложенному выше методу определяется исходная модель геометрии молекулы или иона, а затем и собственно геометрия частицы.

Пространственная конфигурация молекул в зависимости от числа электронных пар приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Конфигурация молекул по методу Гиллеспи

Число электронных пар	Расположение электронных пар	Тип молекулы	Геометрия молекулы	Примеры
2	Линейное	$AB_2$	Линейная	$BeH_2$
3	Треугольное	$AB_3$ $AB_2E_1$	Треугольник Угловая	$BCl_3$ $GeF_2$

Окончание табл. 3.1

Число электрон- ных пар	Расположение электронных пар	Тип моле- кулы	Геометрия молекулы	Примеры
4	Тетраэдриче- ское	$AB_4$ $AB_3E_1$ $AB_2E_2$	Тетраэдр Тригональная пирамида Угловая	$CH_4$ $NH_3$ $H_2O$
5	Тригонально- бипирамидаль- ное	$AB_5$ $AB_4E_1$ $AB_3E_2$ $AB_2E_3$	Тригональная бипирамида Дисфеноид Т-образная Линейная	$PF_5$ $SCl_4$ $ICl_3$ $XeF_2$
6	Октаэдриче- ское	$AB_6$ $AB_5E_1$ $AB_4E_2$	Октаэдр Квадратная пирамида Квадрат	$SF_6$ $IF_5$ $XeF_4$
7	Пентагонально- бипирами- дальное	$AB_7$ $AB_6E_1$	Пентагональная бипирамида Одношапоч- ный октаэдр	$IF_7$ $SbF_6^{3-}$

Продемонстрируем возможности метода Гиллеспи на примере нескольких молекул.

Аммиак ( $NH_3$ ): центральный атом — азот,  $m = (5 - 3 \cdot 1) / 2 = 1$ ; отсюда тип молекулы —  $AB_3E_1$ , исходная модель — тетраэдр, молекула — тригональная пирамида, угол между связями  $H - N - H$  меньше тетраэдрического ( $109^\circ 28'$ ) из-за неподеленной пары электронов, занимающей больший объем, и составляет около  $107,3^\circ$ .

Вода ( $H_2O$ ): центральный атом — кислород,  $m = (6 - 2 \cdot 1) / 2 = 2$ ; отсюда следует тип молекулы —  $AB_2E_2$ , исходная модель которой — тетраэдр, молекула — угловая, валентный угол между химическими связями  $H - O - H$  еще меньше из-за наличия двух неподеленных пар электронов на атоме кислорода и равен  $104,5^\circ$ .

Хлорид олова ( $SnCl_2$ ): центральный атом — олово,  $m = (4 - 2 \cdot 1) / 2 = 1$ ; тип молекулы —  $AB_2E_1$ , исходная модель — правильный треугольник, молекула — угловая, валентный угол между химическими связями  $Cl - Sn - Cl$  равен  $120^\circ$ .

Оксид углерода(IV) ( $CO_2$ ): центральный атом — углерод,  $m = (4 - 2 \cdot 2) / 2 = 0$ ; тип молекулы —  $AB_2$ , молекула — линейная, угол между связями  $O = C = O$  равен  $180^\circ$ .



Следует отметить, что метод Гиллеспи имеет существенные ограничения. Его основные недостатки:

- неприменимость к большинству соединений  $d$ - и  $s$ -элементов;
- неприменимость к соединениям со значительной ионностью химической связи. Так, молекула  $\text{Li}_2\text{O}$  линейна, но, как относящаяся к типу  $\text{AB}_2\text{E}_2$ , должна быть угловой;
- невозможность предсказания «инертности» (отсутствия направленности, стереоактивности) неподеленной электронной пары. Так, ионы  $\text{PbI}_6^{4-}$ ,  $\text{SbBr}_6^{3-}$  и  $\text{TeBr}_6^{2-}$  относятся к типу  $\text{AB}_6\text{E}_1$ , но в действительности оказываются правильными октаэдрическими структурами. Такое распределение электронной пары характерно для ионов и молекул комплексных соединений, образованных катионом комплексообразователя с большим радиусом и лигандами с относительно невысокой электроотрицательностью.

### Неполярная и полярная ковалентная связь

*Если молекула образована одинаковыми атомами, то электронная плотность химической связи расположена между ними симметрично и ковалентная связь неполярна ( $\text{H} - \text{H}$ ,  $\text{Cl} - \text{Cl}$  и т.д.).*

*Если молекула образована атомами с различной электроотрицательностью и сродством к электрону, то электронная плотность связи смещена в сторону атома, обладающего большей электроотрицательностью, и ковалентная связь является полярной ( $\text{H}^+\delta \rightarrow \text{Cl}^-\delta$ ,  $\text{H}^+\delta \rightarrow \text{I}^-\delta$  и т.д.). Стрелкой показывается направление смещения химической связи к более электроотрицательному атому, а символ  $\delta$  (греч. дельта) обозначает величину частичных (эффективных) зарядов, возникающих на атомах за счет такого смещения. Этот энергетический эффект называют *индукционным* или *индуктивным эффектом*. Вследствие этого возникает *диполь*, представляющий собой электрически нейтральную систему с двумя одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядами, находящимися на определенном расстоянии (длина диполя) друг от друга. Количественной мерой полярности молекулы является *электрический момент диполя* ( $\bar{\mu}$ ), который равен произведению абсолютной величины эффективного заряда ( $\delta$ ) на длину диполя ( $l$ ):*

$$\bar{\mu} = \delta \cdot l.$$



Электрические моменты диполя молекул измеряют в кулонах на метр (Кл · м) или в Дебаях ( $1 \text{ Д} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ). Молекула тем более полярна, чем выше эффективные заряды атомов и чем больше длина диполя, т.е. чем больше электрический момент диполя. Для многоатомных молекул при наличии нескольких полярных связей их электрические моменты диполей складываются как векторные величины по правилу параллелограмма. В молекуле  $\text{CO}_2$  каждая связь С – О полярна, но дипольные моменты равны по величине и направлены в противоположные стороны. Поэтому суммарный дипольный момент молекулы равен нулю. Молекулы  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  имеют угловое строение. Например, полярные ковалентные связи в молекуле воды располагаются под углом  $104,5^\circ$ , взаимно не компенсируя электрический момент диполя (1,85 Д). У  $\text{SO}_2$   $\bar{\mu} = 1,63 \text{ Д}$ ; у  $\text{H}_2\text{S}$   $\bar{\mu} = 0,97 \text{ Д}$ . Отметим, что полярная ковалентная связь является наиболее распространенным типом химической связи.

Величину наведенного (эффективного) заряда на взаимодействующих атомах как долю (%) от заряда электрона можно рассчитать по следующей формуле:

$$\frac{\delta}{e} \cdot 100\% = \frac{\bar{\mu}_{\text{эксп}}}{\bar{\mu}_{\text{ион}}} \cdot 100\%,$$

где  $\bar{\mu}_{\text{эксп}}$  и  $\bar{\mu}_{\text{ион}}$  — электрические моменты диполей, найденные у молекулы экспериментально и рассчитанные исходя из предположения о полном переходе обобществленной электронной пары к одному из атомов.

Например, для молекулы  $\text{HCl}$  расчет по данной формуле показывает, что эффективный заряд на атомах водорода и хлора, образующих полярную связь, составляет 17% от заряда электрона. Полученное значение, таким образом, характеризует степень ионности связи, которая, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей ( $\Delta \text{ЭО}$ ) атомов, участвующих в образовании связи.

### Ионная связь

Ионную связь следует рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, образуемой атомами с сильно различающимися значениями электроотрицательностей. При этом электронная пара, осуществляющая

связь, практически полностью смещается к одному из атомов, и оба атома превращаются в ионы.

Как было показано ранее, полярность связи характеризуется разностью электроотрицательностей, образующих связь атомов. Чем больше  $\Delta\text{ЭО}$ , тем больше степень ионности связи. Зависимость между этими параметрами приведена на рис. 3.13.

Экстраполируя приведенную зависимость до 100%-й степени ионности связи, находим, что полностью ионную связь образуют элементы, обладающие величинами  $\Delta\text{ЭО} \geq 3,5$ . Таким образом, даже в таком соединении, как CsF ( $\Delta\text{ЭО} = 3,3$ ), ионная связь выражена не на 100%, а только, как показали эксперименты, на 98%. В настоящее время за ионные принимаются полярные ковалентные связи, обладающая ионностью более 50%. Как следует из приведенной на рис. 3.13 зависимости это происходит при величинах  $\Delta\text{ЭО} \geq 1,9$ .

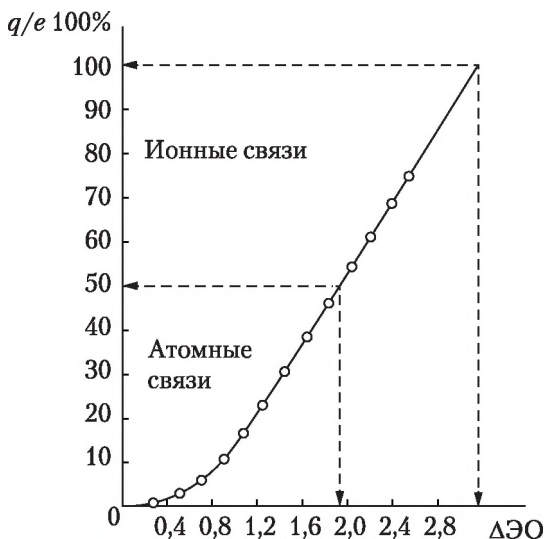
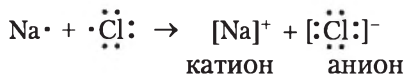


Рис. 3.13. Зависимость степени ионности связи от величины  $\Delta\text{ЭО}$  атомов, образующих химическую связь

Таким образом, соединения с ионной связью в основном образуются при взаимодействии элементов с ярко выраженными металлическими свойствами, легко отдающими свои электроны (находятся в начале периодов Периодиче-

ской системы элементов), и элементов-неметаллов, легко принимающих электроны (находятся в конце периодов Периодической системы элементов).

**Пример 3.1.**



Максимальный заряд ионов определяется максимальным числом присоединенных или отданных электронов. Ионы с различным знаком зарядов притягиваются друг к другу по закону Ш. Кулона. Таким образом, *ионная связь осуществляется за счет сил электростатического притяжения.*

В отличие от ковалентной связи, для ионной связи, вследствие ее электростатической природы, не характерны такие свойства, как направленность в пространстве и насыщенность из-за того, что ионы способны взаимодействовать с любым количеством других ионов, попавших в их электростатическое поле в разных направлениях. Только взаимное отталкивание противоположных ионов ограничивает их число в окружении каждого иона.

Устойчивость ионного соединения достигается в результате определенного взаимного расположения ионов, характеризующего их *координационным числом* (КЧ). КЧ иона показывает, сколько ближайших соседних ионов находится в его окружении, и не зависит от заряда. КЧ иона зависит от соотношения размеров ионов разного заряда. Если отношение их радиусов находится в пределах 0,41–0,73, то имеет место октаэдрическая координация ионов (КЧ = 6), при отношении 0,73–1,37 — кубическая (КЧ = 8).

Ионная химическая связь проявляется в твердых веществах с *ионной кристаллической решеткой*. Минимальный повторяющийся фрагмент ионной решетки называется *элементарной ячейкой*.

## 3.2. Метод молекулярных орбиталей (МО)

Метод ВС дал теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи, позволил понять строение большого числа молекул. Однако в ряде случаев данный метод оказался не в состоянии объяснить природу образующихся

химических связей и свойства некоторых молекул. Так, согласно методу ВС, все ковалентные связи осуществляются общей парой электронов. Между тем известно существование довольно прочного молекулярного иона водорода ( $H_2^+$ ), содержащего всего один электрон. Кроме того, метод ВС не может объяснить существование свободных радикалов и других соединений, имеющих неспаренные электроны, в частности кислорода ( $O_2$ ), обладающего парамагнитными свойствами. Для объяснения ряда явлений и фактов, непонятных с точки зрения метода ВС, используется более общий метод молекулярных орбиталей (МО).

Этот метод позволяет не только описывать, но и количественно рассчитывать характеристики связей. Основу метода МО составляет понятие о нелокализованных химических связях, под которым подразумевается то, что в многоатомных системах (молекулах, кристаллах и т.п.) валентные электроны одновременно принадлежат всем связываемым атомам.

Согласно методу МО при образовании многоатомной частицы электроны становятся общими для всех составляющих ее атомов. В результате атомные орбитали (АО) трансформируются в молекулярные орбитали (МО). *Молекулярной орбиталью называют волновую функцию, которая описывает состояние электрона в поле двух или нескольких атомов.*

Таким образом, в многоатомных частицах электроны распределены по МО, которые подобно АО характеризуются определенной энергией и формой, т.е. соответствующим набором *молекулярных квантовых чисел*. *Количество МО многоатомной частицы равно сумме АО составляющих ее атомов.*

Так как метод МО предусматривает образование молекулярных орбиталей, осуществляющих связь между атомами, из тех атомных орбиталей, которые взаимно перекрываются, то *неперекрывающиеся атомные орбитали* (сильно отличающиеся по энергии), становясь молекулярными орбиталями, не принимают участия в химической связи и называются *несвязывающими молекулярными орбиталями*.

В зависимости от симметрии связи МО относительно линии, связывающей ядра атомов, возможны либо  $\sigma$ -, либо  $\pi$ -, либо  $\delta$ -молекулярные орбитали молекулы, т.е. являются двух- (если молекула состоит из двух атомов) или многоцентровыми, поэтому по форме они сложнее атомных.

Чаще всего для расчета волновых функций, отвечающих молекулярным орбиталям, используют метод *линейной комбинации атомных орбиталей* (МО ЛКАО). При этом МО рассчитывают сложением или вычитанием волновых функций  $\psi$  атомов. Таким образом, волновая функция МО, обозначаемая через  $\phi$ , может быть представлена как комбинация волновых функций нескольких атомных орбиталей. Для двух атомов А и В волновая функция МО выражается следующим уравнением:

$$\phi = \psi_A \pm c \psi_B,$$

где  $c$  — коэффициент, учитывающий долю участия АО атома В в образовании МО, зависящий от электроотрицательности элемента В.

Чем больше потенциал ионизации, тем ниже уровень энергии  $\psi_B$ , тем больше времени электрон будет находиться вблизи атома В, и тогда форма МО будет больше соответствовать АО атома В.

При сложении волновых функций АО получается МО, обладающая увеличенной электронной плотностью между атомами, что вызывает их притяжение. Такая МО называется *связывающей*.

Если при вычитании волновых функций АО образуется МО с электронной плотностью между атомами, равной нулю, это вызывает их отталкивание. Такая МО называется *разрыхляющей*. Формы образующихся в данных случаях МО, приведенные на рис. 3.14 и 3.15, можно представить, ориентируясь на формы исходных АО.

Связывающие электронные орбитали обладают меньшей энергией, чем разрыхляющие. Поэтому электроны, в первую очередь, занимают в пределах одного подуровня вакантную связывающую МО. При этом энергия электронов при переходе с АО на связывающую МО понижается, а на разрыхляющую МО — повышается. По абсолютному значению повышение энергии электронов ( $\Delta E$ ) на разрыхляющих орбиталях несколько больше понижения энергии на связывающих орбиталях:  $\Delta E_{\text{разр}} > \Delta E_{\text{св}}$ . Поэтому электрон, находящийся на разрыхляющей орбитали, более энергично ослабляет связь, чем электрон, находящийся на связывающей орбитали, усиливает ее.

Графически МО принято изображать в виде ячеек (как атомные орбитали) или черточек, расстояние между которыми по вертикали характеризует относительные энерге-

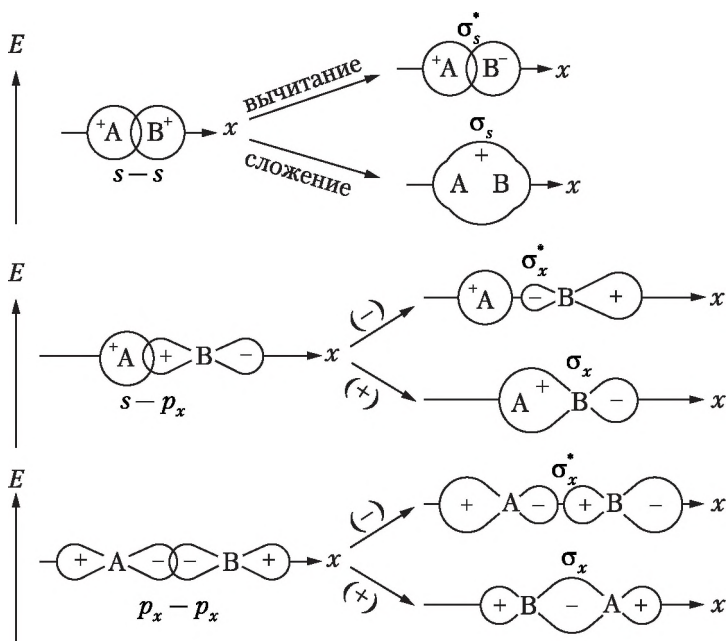


Рис. 3.14. Схема образования молекулярных  $\sigma$ -орбиталей

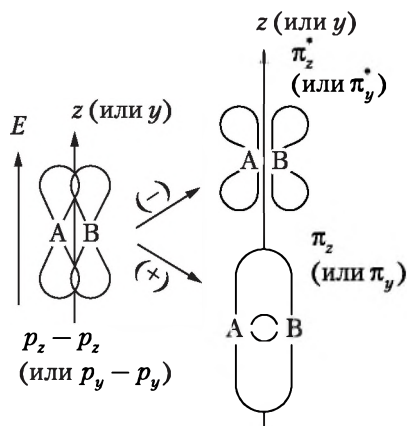


Рис. 3.15. Схема образования молекулярных  $\pi$ -орбиталей

тические уровни электронов. На примере молекул  $H_2$  и  $O_2$  систему молекулярных орбиталей и их заполнение электронами можно представить схемой, приведенной на рис. 3.16. На схеме показаны исходные атомные орбитали изолированных атомов водорода ( $AO_H$ ) и кислорода ( $AO_O$ ), содержащие соответственно один ( $1s^1$ ) и шесть ( $2s^2 2p^4$ ) электронов, а также результирующие молекулярные орбитали  $H_2$  и  $O_2$ , содержащие два и двенадцать электронов.

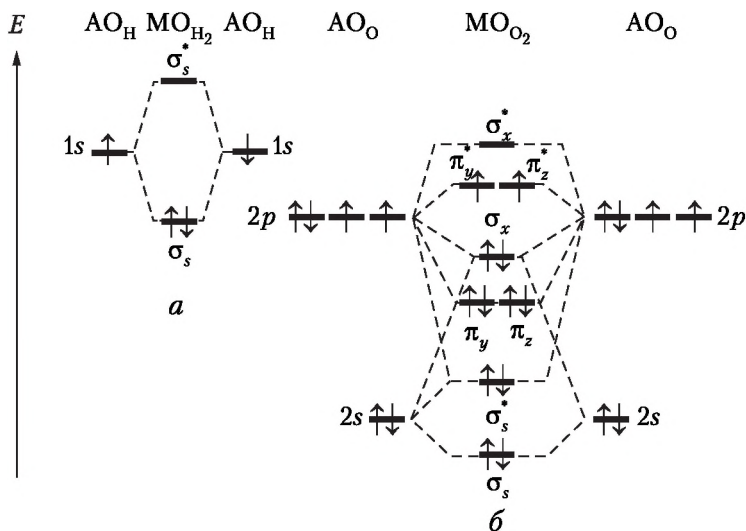


Рис. 3.16. Системы МО для молекул  $H_2$  (а) и  $O_2$  (б)

Несвязывающие молекулярные орбитали обозначаются  $MO^0$ , а связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали  $MO$  и  $MO^*$ . Соответствующие им  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи: связывающие —  $\sigma$  и  $\pi$ , а разрыхляющие —  $\sigma^*$  и  $\pi^*$ .

МО, как и АО, заполняются электронами в порядке возрастания отвечающих им энергетических уровней:

$$\sigma_s(1s) < \sigma_s^*(1s) < \sigma_s(2s) < \sigma_s^*(2s) < \pi_y(2p_y) = \pi_z(2p_z) < \sigma_x(2p_x) < \\ < \pi_y^*(2p_y) = \pi_z^*(2p_z) < \sigma_x^*(2p_x)$$

В соответствии с принципом Паули на каждой МО может размещаться не более двух электронов. Если несколько МО



характеризуются одинаковыми энергетическими уровнями ( $\pi$ -орбитали), то заполнение их электронами подчиняется правилу Гунда.

АО внутренних энергетических уровней, которые намного ниже внешних энергетических уровней, обычно в системе молекулярных орбиталей не указывают, так как эти орбитали практически не принимают участия в образовании химических связей.

В методе МО вместо кратности связи вводится понятие **порядок связи** ( $n$ ), который для двухатомных молекул равен половине разности числа электронов на связывающих ( $N_{\text{св}}$ ) и разрыхляющих ( $N_{\text{разр}}$ ) МО:

$$n = \frac{N_{\text{св}} - N_{\text{разр}}}{2}.$$

Если число  $N_{\text{св}} = N_{\text{разр}}$ , то  $n = 0$  и молекула не образуется. В молекуле  $\text{H}_2$  порядок связи равен 1, в молекуле  $\text{O}_2$  он равен  $(8 - 4) / 2 = 2$  (см. рис. 3.16). Если порядок связи равен единице, то связь считают *ординарной* (простой). Если порядок связи не равен единице, то связь называют *кратной*.

Если связывающая МО и разрыхляющая МО одного типа и одного уровня полностью заняты электронами, то считается, что они вносят нулевой вклад в порядок связи и поэтому в расчете такие МО не учитываются (например,  $\sigma_s$  и  $\sigma_s^*$  для  $\text{O}_2$ ).

В отличие от метода ВС в методе МО допускается, что химическая связь может быть образована не только парой, но и одним электроном и соответственно порядок связи может быть не только целым, но и дробным числом ( $n = 1/2; 1; 3/2; 2; 5/2; 3 \dots$ ). Если отнять один электрон у молекулы  $\text{O}_2$ , то в полученном молекулярном ионе  $\text{O}_2^+$  порядок связи будет 2,5, так как на разрыхляющих  $\pi$ -орбиталях на один электрон станет меньше. Напротив, при переходе  $\text{O}_2$  в отрицательно заряженные ионы  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_2^{2-}$  порядок связей соответственно понизится до 1,5 и 1, что отразится на прочности и длине связей.

Зависимость основных характеристик связи от заполнения МО для двухатомных молекул, образованных элементами второго периода, приведена в табл. 3.2.



Таблица 3.2  
Заполнение МО в молекулах элементов второго периода и основные характеристики связи

Тип МО	Li <sub>2</sub>	(Be <sub>2</sub> )	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	(Ne <sub>2</sub> )	CN <sup>-</sup>	CO	NO	NO <sup>+</sup>
$\sigma_x^*$	—	—	—	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	—	—	—	—
$\pi_y^*, \pi_z^*$	—	—	—	—	—	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—	$\uparrow$	—
$\sigma_x$	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_y, \pi_z$	—	—	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^*$	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	1	0	1	2	3	2	1	0	3	3	2,5	3
Длина связи, нм	0,27	—	0,16	0,13	0,11	0,12	0,14	—	0,11	0,13	0,12	0,11
Энергия связи, кДж/моль	107	—	288	627	940	494	159	—	940	1069	678	1048

Из приведенной таблицы следует, что, начиная с молекулы  $O_2$ , энергетический уровень  $\sigma_x$  опускается ниже уровней  $\pi_y$  и  $\pi_z$ . По мере заполнения связывающих МО прочность связи в ряду  $B_2 - C_2 - N_2$  повышается: увеличивается ее порядок, уменьшается длина и возрастает энергия. При переходе от атома азота к атому кислорода и далее к фтору по мере заполнения разрыхляющих МО прочность связи понижается: уменьшаются порядок и энергия, возрастает длина связи. Молекулы неона ( $Ne_2$ ) и бериллия ( $Be_2$ ) вообще не существуют, так как для них кратность связи равна нулю.

Приведенные схемы объясняют магнитные свойства веществ. Вещества делятся на *диамагнитные* и *парамагнитные*. Первые оказывают большее сопротивление прохождению магнитных силовых линий, чем вакуум, а вторые — меньшее. Поэтому внешнее магнитное поле выталкивает диамагнитные вещества и втягивает парамагнитные. Так как магнитный момент атома определяется, главным образом, суммарным спиновым моментом электронов, то вещества проявляют парамагнетизм, если на их орбиталях имеются неспаренные электроны. Так, парамагнитными являются молекулы бора, кислорода, а диамагнитными — водорода, азота, фтора, углерода и т.п. Вещества с аномально высокой магнитной восприимчивостью (например, железо) называются *ферромагнитными*. Чем больше ЭО элемента, тем относительно ниже уровни энергии, соответствующие орбиталям атома. Системы МО некоторых молекул, содержащих полярные связи, приведены на рис. 3.17.

При построении системы молекулярных орбиталей, образованных атомами разных элементов, следует руководствоваться значениями их электроотрицательностей (ЭО) при размещении исходных АО на различных уровнях.

Рассмотрим подробно систему МО молекулы HF (см. рис. 3.17). Так как  $I_F > I_H$ , то  $2p$ -орбитали атома фтора отвечают меньшему энергетическому уровню, чем  $1s$ -орбиталь атома водорода. Вследствие большого различия в энергиях  $1s$ -орбитали атома водорода и  $2s$ -орбитали атома фтора они не комбинируются. Также не комбинируются  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбитали атома фтора с  $1s$ -орбиталью атома водорода из-за их различной симметрии относительно оси связи. Таким образом,  $2s$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбитали атома фтора переносятся без изменения в молекулу HF и их считают несвязывающими МО. Тогда связывающая и разрыхляющая МО

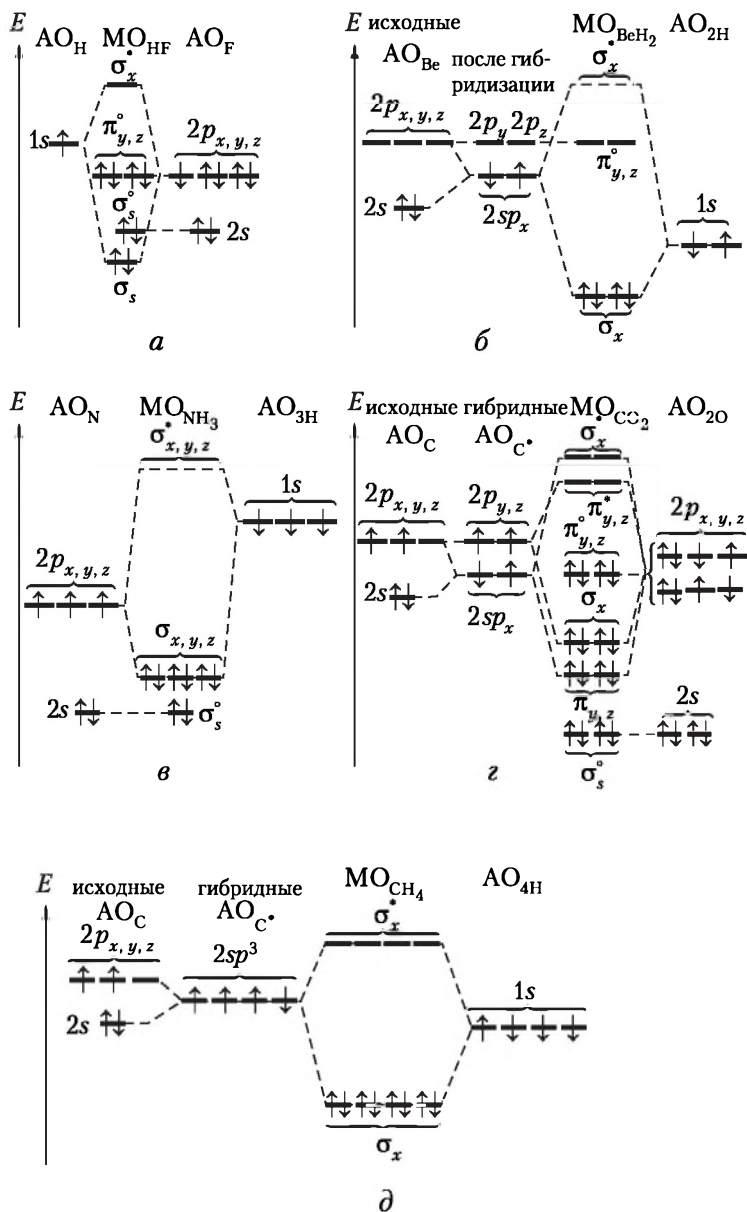
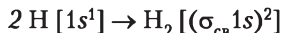


Рис. 3.17. Системы МО для молекул HF (*a*),  $BeH_2$  (*б*),  $NH_3$  (*в*),  $CO_2$  (*г*) и  $CH_4$  (*д*)

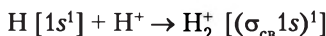
образуются из  $1s$ -орбитали атома водорода и  $2p_x$ -орбитали атома фтора. Помимо графического способа, образование химической связи в методе МО можно записать посредством применения электронных конфигураций атомов и молекул. Например, образование химической связи в двухатомной молекуле водорода ( $H_2$ ) может быть записано следующим образом:



В данном случае электроны каждого атома водорода перейдут с атомных  $1s$ -орбиталей на связывающую МО, а разрыхляющая МО остается свободной. Порядок связи будет составлять  $n = (N_{св} - N_p) / 2 = (2 - 0) / 2 = 1$ , т.е. больше 0, что свидетельствует об образовании молекулы  $H_2$ .

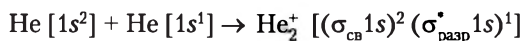
В отличие от метода ВС с помощью метода МО легко можно объяснить, почему существуют заряженные частицы  $H_2^+$ ,  $H_2^-$ ,  $He_2^+$ , но не образуются частицы  $H_2^{2+}$  и почему благородные газы (группа 18) не образуют двухатомных молекул.

При образовании молекулярного иона  $H_2^+$  единственный электрон переходит с атомной орбитали  $1s$  на связывающую МО, что может быть выражено следующей электронной конфигурацией:



При этом порядок связи будет составлять  $n = (N_{св} - N_p) / 2 = (1 - 0) / 2 = 0,5$ , т.е. больше 0, что свидетельствует об образовании молекулярного иона  $H_2^+$ .

При образовании молекулярного иона  $He_2^+$ , имеющего всего три электрона, на связывающей МО, согласно принципу Паули, могут разместиться только два электрона, поэтому третий электрон занимает разрыхляющую МО. При этом порядок связи будет составлять  $n = (N_{св} - N_p) / 2 = (2 - 1) / 2 = 0,5$ , т.е. больше 0, что свидетельствует об образовании молекулярного иона  $He_2^+$ . Электронная схема этого процесса выглядит следующим образом:



В предполагаемой системе из двух атомов гелия  $He_2$  имеются четыре электрона, два из которых находятся на связывающей МО, а два – на разрыхляющей. Поэтому порядок связи будет составлять  $n = (N_{св} - N_p) / 2 = (2 - 2) / 2 = 0$ ,

что свидетельствует о невозможности образования молекулы  $\text{He}_2$ .

При составлении электронных конфигураций многоэлектронных атомов и молекул энергии взаимно компенсирующих друг друга связывающих и разрыхляющих МО, не участвующих в образовании химической связи и называющихся внутренними несвязывающими МО, в сокращенной записи могут либо не записываться, либо иметь условное обозначение, например  $K$ . Соответственно сокращенная электронная конфигурация молекулы  $\text{Li}_2$  имеет формулу  $\text{Li}_2 [K_1 (\sigma 2s)^2]$ , молекулы  $\text{N}_2$  — формулу  $\text{N}_2 [K_1 K_2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2]$  и т.п.

### 3.3. Нелокализованные связи и металлическая связь

Химическая связь является *нелокализованной* или *делокализованной*, если электрон или электроны осуществляют связь более чем между двумя атомами. Делокализованная связь продемонстрирована ранее на примерах молекулы азотной кислоты и нитрат-иона, в которых пара электронов осуществляет связь между атомом азота и двумя атомами кислорода и атомом азота и тремя атомами кислорода соответственно.

Одной из иллюстраций нелокализованной связи может служить система *сопряженных* связей. Впервые понятие о сопряжении было введено в органической химии для соединений, молекулы которых содержат чередующиеся одинарные и двойные (или тройные) связи:



Сопряжение связей заключается в усилении простых (одинарных) связей, расположенных между двойными или тройными связями за счет частичного перекрывания  $p$ -орбиталей всех атомов углерода. В результате одинарные связи по своему характеру становятся частично похожими на двойные. На рис. 3.18 показано сопряжение двойных связей в молекулах бутадиена-1,3 (*а*) и бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  (*б*).

В результате перекрывания  $p$ -орбиталей второго и третьего атомов углерода в молекуле бутадиена-1,3 (а для бензола по всему шестиугольнику кольца) образуются по две

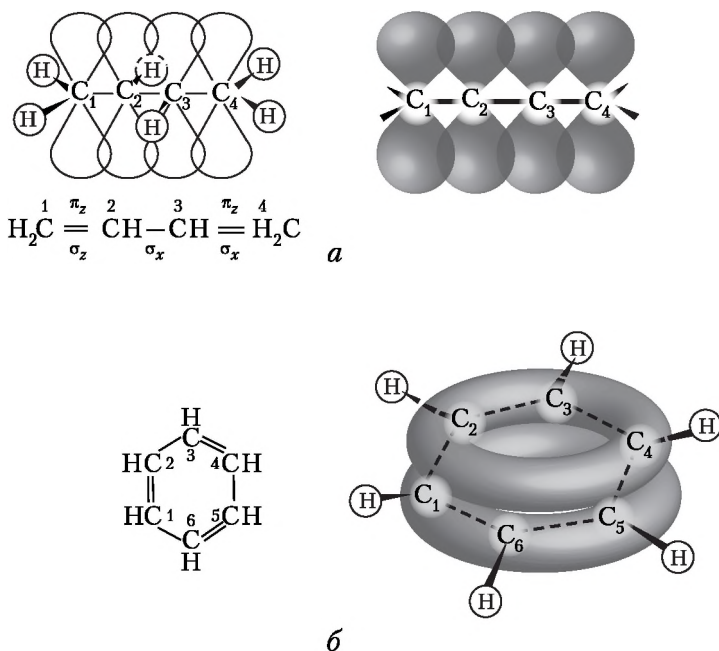
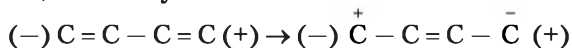


Рис. 3.18. Взаимное перекрывание  $p_x$ -АО (а) и делокализация  $\pi$ -связей в молекулах бутадиена-1,3 (а) и бензола  $C_6H_6$  (б)

связывающие и разрыхляющие  $\pi$ -орбитали (в молекуле бензола по три). Связывающие орбитали состоят из двух областей, вытянутых по обе стороны углеродной цепи вдоль всей молекулы. Поэтому пребывание всех четырех (для бутадиена-1,3) и шести (для бензола)  $p$ -электронов равновероятно в любой точке пространства, ограниченного этими орбиталями.

При попадании линейной молекулы, содержащей сопряженные связи, в электрическое поле  $p$ -электроны смещаются по «коридору» связывающей орбитали вдоль молекулы в сторону положительного полюса. Происходит поляризация молекулы:



Такой механизм поляризации молекулы называется *электромерным эффектом*. Этот эффект может проявиться

и у макромолекул, содержащих вдоль своей цепи непрерывную систему сопряженных связей, играющих роль молекулярных проводников электричества. В этом случае вещество обладает *внутримолекулярной электрической проводимостью*.

Нелокализованные  $\pi$ -связи имеются и в неорганических веществах с сопряженными связями. Обычно это кислород-, азот- и серосодержащие вещества, так как атомы O, N, S и некоторые другие способны к образованию кратных связей.

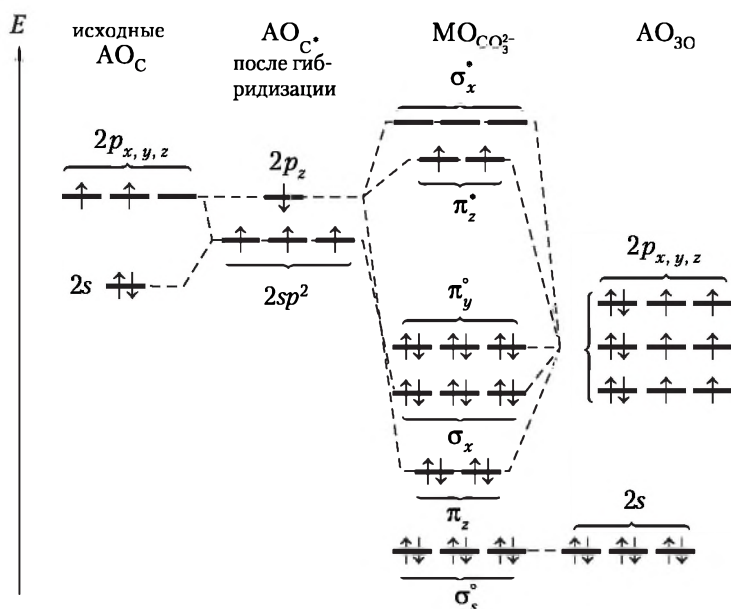


Рис. 3.19. Система МО для карбонат-иона ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

В карбонат-ионе ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) вследствие делокализации  $p$ -электронов и заряда ( $2-$ ) связи приобретают частично характер двойных связей. Из рассмотрения системы МО иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , представленной на рис. 3.19, следует, что десять электронов располагаются на  $\sigma_x$ - и  $\pi_z$ -МО, а два электрона — на  $\pi_z^*$ -орбиталях. В результате кратность связей становится равной  $(10 - 2) / (2 \cdot 3) = 1\frac{1}{3}$ . Подобную структуру имеет и нитрат-ион ( $\text{NO}_3^-$ ), в котором все три связи N — O равно-



ценны. При изображении подобных структур пользуются следующими схемами:



Наличие нелокализованных связей особенно характерно для металлических кристаллов. У атомов большинства металлов на внешней электронной оболочке имеется значительное число вакантных (свободных) орбиталей и малое число электронов, достаточно слабо связанных со своими ядрами и способных легко отрываться от них. Энергетически выгодно, чтобы электроны не были локализованы у одного атома, а принадлежали сразу всем атомам металла. Поэтому металл может содержать ряд положительных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки, и большое количество электронов, свободно перемещающихся по всему кристаллу (электронный «газ»), что было предложено ранее — модель металлической связи (теория Друде — Лоренца), и обеспечивающих за счет электростатических сил устойчивость всего вещества (металла). Такой тип химической связи был назван *металлической связью*.

Общий подход к рассмотрению кристаллов различных веществ, в том числе металлических кристаллов, дает *зонная теория*, которая рассматривает твердое тело как совокупность огромного числа взаимодействующих частиц. Эта теория представляет собой теорию МО для системы с очень большим числом ( $\sim 10^{23}$ ) атомов. *Зона* — группа МО, очень близких по энергии. Согласно представлениям этой теории при взаимодействии двух атомов происходит перекрывание атомных орбиталей с образованием связывающих (с низкой энергией) и разрыхляющих (с более высокой энергией) МО. Чем больше атомов в системе, тем больше молекулярных состояний и меньше разность энергий между ними. В результате образуются энергетические зоны, состоящие из огромного числа подуровней. Разность между энергиями верхней и нижней зоны называется шириной зоны. Энергетическое различие состояний электронов в зоне составляет всего лишь  $10^{-22}$  эВ или  $\sim 10^{-20}$  кДж. Орбитали энергетической зоны заполняются в порядке возрастания энергии и, в соответствии с принципом Паули, на каждой из них может быть не больше двух электронов с антипараллельными спинами. Следовательно, максимально возможное



число электронов в зонах, возникающих за счет перекрытия атомных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - и т.д. орбиталей, соответственно равно  $2N$  ( $s$ -зона),  $6N$  ( $p$ -зона),  $10N$  ( $d$ -зона),  $14N$  ( $f$ -зона) и т.д. (где  $N$  — количество взаимодействующих атомов).

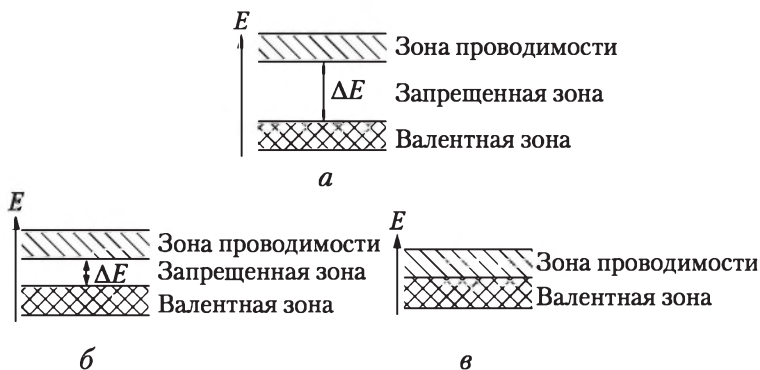


Рис. 3.20. Зонная структура диэлектриков (а), полупроводников (б) и металлов (в)

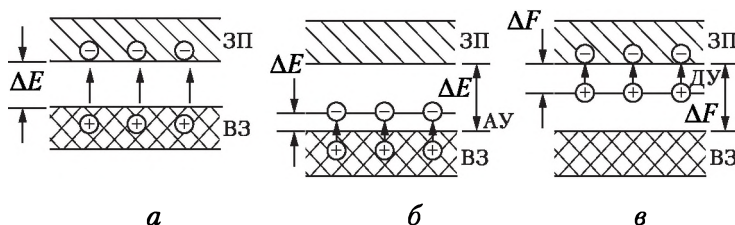
Зона, которую занимают электроны, осуществляющие связь, называется *валентной*. Зона с вакантными орбиталями, находящаяся по энергии выше валентной зоны, называется *зоной проводимости*. В зависимости от структуры атомов и симметрии кристаллической решетки валентная зона и зона проводимости могут перекрывать или не перекрывать друг друга. В последнем случае между зонами имеется энергетический разрыв, именуемый *запрещенной зоной*. В соответствии с характером расположения и заполнения зон, представленных на рис. 3.20, вещества являются диэлектриками (изоляторами), полупроводниками и проводниками (металлами).

Ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  диэлектриков составляет величину  $> 3$  эВ, полупроводников — от 0,1 до 3 эВ. У металлов запрещенная зона отсутствует ввиду перекрытия валентной зоны и зоны проводимости. Так, у металлов, относящихся к  $s$ - и  $p$ -элементам, перекрываются внешние  $s$ - и  $p$ -орбитали. Так как число электронов на этих орбиталях мало, то в зоне проводимости имеется большое число незанятых МО, энергии которых отличаются незначительно. Поэтому электроны при очень незначительных возбуждениях легко переходят с одной орбитали на дру-

гую, обеспечивая электрическую проводимость и теплопроводность этих металлов. При повышении температуры все большее число электронов переходит на вакантные орбитали в зоне проводимости, что приводит к уменьшению числа вакантных орбиталей и соответственно к снижению электрической проводимости.

У металлов, относящихся к  $d$ -элементам, происходит перекрывание  $ns$ -,  $np$ - и  $(n - 1)d$ -зон. Однако  $d$ -зона относительно неширокая, поэтому можно считать, что часть  $d$ -электронов локализована, т.е. образуются ковалентные связи между соседними атомами, обуславливающие повышение температуры плавления и механической прочности этих металлов. Это явление особенно выражено у металлов, находящихся в середине и в конце периодов.

В полупроводниках ширина запрещенной зоны значительно меньше, чем в диэлектриках (не проводят тока). При поглощении энергии электроны валентной зоны возбуждаются и переходят в зону проводимости. Кремний, германий и серое олово называют полупроводниками, и их электропроводность связывают с заселенностью зоны проводимости. В зоне проводимости появляются подвижные электроны, а в валентной зоне — вакансии или положительно заряженные «дырки». Наличие подвижных электронов и «дырок» обеспечивает собственную проводимость полупроводников. При внешнем электрическом поле появляется движение электронов в одном, а «дырок» — в противоположном направлении (рис. 3.21, *а*). Если к кремнию добавить примесь  $p$ -элемента группы 13, например индия (In), то в этом случае образуются три связи кремния



**Рис. 3.21. Схема проводимости полупроводников: собственной (а); примесной акцепторной АУ ( $p$ -типа) (б); примесной донорной ДУ ( $n$ -типа) (в):**

ЗП — зона проводимости; ВЗ — валентная зона;  
АУ — акцепторный уровень; ДУ — донорный уровень

с индием. Для полного октета (8 электронов) в атоме кремния необходим еще один электрон, который может перейти из валентной зоны кремния при небольшом возбуждении. В этом случае в валентной зоне появится положительно заряженная вакансия («дырка»). Появление «дырок» обеспечивает проводимость полупроводника. Примесь индия является акцепторной, а полупроводник называют *полупроводником p-типа* (рис. 3.21, б).

Проводимость полупроводников может появиться и в результате введения примесей в кристаллы с запрещенной зоной. Если в кремний ввести какой-либо элемент группы 15, например сурьму (Sb), у которой имеется пять валентных электронов, то четыре электрона образуют пары с четырьмя электронами кремния, а один остается свободным и при возбуждении переходит в зону проводимости (рис. 3.21, в), сообщая кристаллу электронную проводимость. Примесь сурьмы в этом случае называют донорной, а полупроводник — *полупроводником n-типа*.

У алмаза ширина запрещенной зоны составляет 520 кДж/моль, поэтому он является изолятором. Для кремния и германия (полупроводники) ширина запрещенной зоны существенно меньше (106 и 64 кДж/моль соответственно). В случае серого олова только 8 кДж/моль разделяют валентную зону и зону проводимости. В качестве полупроводников используют, например,  $\text{CdSnAs}_2$ ,  $\text{SnTe}$  и др.

### 3.4. Межмолекулярное взаимодействие

*Межмолекулярное взаимодействие* — это электромагнитное взаимодействие электронов и ядер одной молекулы с электронами и ядрами другой молекулы. Сила этого взаимодействия зависит от расстояния между молекулами и их взаимной ориентации. Различают три типа межмолекулярного взаимодействия, схематично представленные на рис. 3.22: *ориентационное*, *индукционное* и *дисперсионное*.

*Ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие* — это взаимодействие между полярными молекулами. При сближении полярные молекулы ориентируются относительно друг друга противоположно заряженными концами диполей с возникновением связи (рис. 3.22, а). Чем более полярны молекулы, тем прочнее химическая связь.

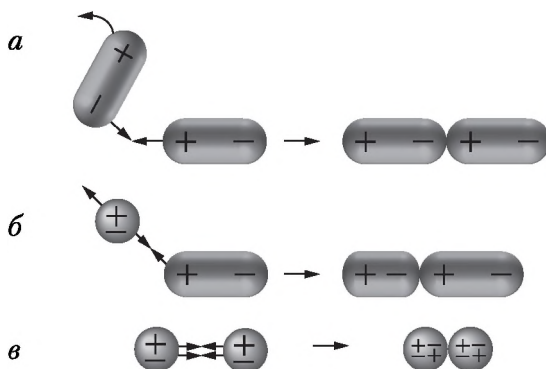


Рис. 3.22. Схематичное изображение ориентационного (а), индукционного (б) и дисперсионного (в) взаимодействия между молекулами

С повышением температуры ориентационное взаимодействие ослабляется, так как усиление теплового движения молекул нарушает их ориентацию. Энергия ориентационного (диполь-дипольного) взаимодействия ( $E_{\text{ор}}$ ) пропорциональна электрическому моменту диполя в четвертой степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами диполей в шестой степени и абсолютной температуре в первой степени:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2\bar{\mu}^4 N_A}{3r^6 RT},$$

где  $\bar{\mu}$  — постоянный электрический момент диполя молекулы;  $r$  — расстояние между центрами диполей.

**Индукционное взаимодействие** — это взаимодействие между полярными и неполярными молекулами. При этом полярные молекулы деформируют электронное облако неполярных молекул, вызывая возникновение у них временного (наведенного или индуцированного) электрического момента диполя. Способность молекул (и других химических частиц) к поляризации за счет смещения электронов и атомов под воздействием внешнего электрического поля определяется их *поляризуемостью* ( $\alpha$ ), которая измеряется относительной деформацией частицы, отнесенной к единице напряженности электрического поля.

Впоследствии молекулы взаимодействуют по механизму ориентационного взаимодействия как диполи (рис. 3.22, б). Энергия индукционного взаимодействия ( $E_{\text{инд}}$ ) пропорциональна электрическому моменту диполя во второй степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в шестой степени  $r^6$ :

$$E_{\text{инд}} = -2\alpha \bar{\mu}^2 / r^6.$$

Энергия этого взаимодействия значительно меньше энергии ориентационного (диполь-дипольного) взаимодействия.

*Дисперсионное взаимодействие* — это взаимодействие между неполярными молекулами. Механизм этого взаимодействия может быть описан следующим образом. Вследствие движения электронов у некоторых молекул может происходить небольшая мгновенная деформация электронного облака, создающая асимметрию в распределении зарядов. Возникает небольшой, существующий очень короткое время, диполь. Между этим диполем и соседней молекулой возникает взаимодействие, приводящее к появлению в ней мгновенного наведенного (индуцированного) диполя. Впоследствии образовавшиеся таким образом диполи взаимодействуют между собой (рис. 3.22, в). Энергия дисперсионного взаимодействия ( $E_{\text{дисп}}$ ) пропорциональна поляризуемости в квадрате молекул и обратно пропорциональна расстоянию между центрами частиц в шестой степени.

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3\alpha^2}{4r^6} h\nu_0,$$

где  $h\nu_0$  — энергия колебания атомов при 0 К с частотой  $\nu_0$ .

Для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является единственно возможным типом межмолекулярного взаимодействия. Силы дисперсионного взаимодействия легко нарушаются тепловым движением частиц. Поэтому вещества с таким типом взаимодействия имеют низкие температуры сжижения и кристаллизации.

Все три типа межмолекулярного взаимодействия часто называют *вандерваальсовыми силами* (по имени голландского ученого Я. Д. Ван-дер-Ваальса, который впервые принял их во внимание для объяснения свойств реальных газов). Энергия всех видов вандерваальсового взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию между цен-

трами молекул в шестой степени. При сильном сближении молекул проявляются силы отталкивания, которые обратно пропорциональны расстоянию между молекулами в двенадцатой степени. Поэтому зависимость результирующей энергии вандерваальсового взаимодействия  $E_B$  от расстояния между молекулами  $l_B$  выражается уравнением

$$E_B = -\frac{a}{l_B^6} + \frac{b}{l_B^{12}},$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные для данного вещества величины.

Вклад каждого типа межмолекулярного взаимодействия в суммарную величину вандерваальсовых сил для некоторых веществ приведен в табл. 3.3.

Из табл. 3.3 следует, что с увеличением размера молекул растет их поляризуемость и энергия дисперсионного притяжения. Ориентационное взаимодействие вносит значительный вклад в вандерваальсовы силы лишь в случае взаимодействия молекул с большим электрическим моментом диполя. С увеличением суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия возрастает температура кипения жидкостей, а также теплота их испарения. В целом *суммарная энергия вандерваальсового взаимодействия молекул на один-два порядка ниже энергии химических связей.*

Таблица 3.3

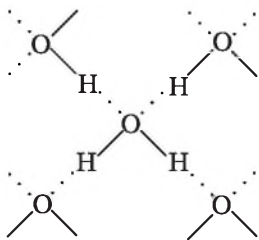
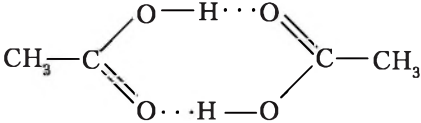
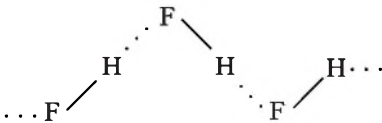
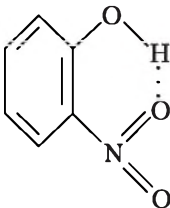
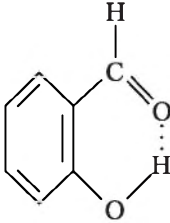
**Вклад различных составляющих в общую энергию межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль**

Молекула	$\mu \cdot 10^{29}$ , Кл · м	$E_{ор}$	$E_{инд}$	$E_{дисп}$	$\Sigma E$	$T_{кип}$ , К
H <sub>2</sub>	0	0	0	1,7	1,7	20
CH <sub>4</sub>	0	0	0	17,6	17,6	112
CO	0,12	0,4	0,8	8,8	10,0	81
HCl	1,03	2,8	0,8	15,8	19,4	188
NH <sub>3</sub>	1,46	12,6	1,5	14,0	28,1	239,6
H <sub>2</sub> O	1,84	36,3	1,9	8,8	47,0	373,1

### 3.5. Водородная связь

*Водородная связь* — это связь между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и атомом,

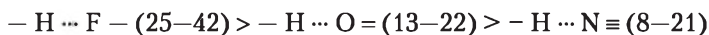
обладающим высокой электроотрицательностью и имеющим свободную пару электронов (например F, O, N) другой или той же молекулы. Водородная связь имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер и обладает направленностью и насыщенностью. Она образуется за счет диполь-дипольного взаимодействия, а также перекрывания орбиталей атомов с высокой электроотрицательностью, содержащих свободные пары электронов, с вакантными орбиталями другого атома. Если водородная связь образуется между атомами разных молекул, она называется *межмолекулярной*, а если между атомами одной молекулы — *внутримолекулярной*. В графическом виде водородная связь изображается тремя точками.

Примеры межмолекулярной водородной связи	Примеры внутримолекулярной водородной связи
<p>а) между молекулами воды</p>  <p>б) между молекулами уксусной кислоты</p>  <p>в) между молекулами фтороводородной кислоты</p> 	<p>а) в молекуле о-нитрофенола</p>  <p>б) в молекуле салицилового альдегида</p> 



Циклические структуры встречаются в органических молекулах, повышая температуру кипения веществ.

*Энергия водородной связи возрастает с увеличением электроотрицательности и уменьшением размера отрицательно поляризованного атома.* Поэтому наиболее прочные водородные связи между атомами возникают, когда в качестве последних выступают атомы F, O или N. Энергия водородной связи (кДж/моль) уменьшается в ряду:



При возникновении водородных связей образуются димеры, тримеры, полимерные, кольцевые и более сложные структуры. Соседство электроотрицательных атомов может также активировать образование водородных связей у атомов СН-групп (хотя электроотрицательности углерода и водорода почти одинаковы). Этим объясняется возникновение водородных связей между молекулами в жидких HCN, CF<sub>3</sub>N и др.

Аномальные свойства HF в водном растворе объясняются повышенной склонностью фтороводорода к полимеризации. Даже при T<sub>кип</sub> безводный фтороводород в парах полностью димеризован (HF)<sub>2</sub>. С понижением температуры степень полимеризации возрастает, а при температуре кипения фтороводород находится в виде (HF)<sub>4</sub>. По способности полимеризоваться HF напоминает воду, которая в конденсированной фазе существует в виде ассоциатов (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>.

Благодаря водородным связям фтороводородная (плавиковая) кислота, в отличие от ее аналогов HCl, HBr и HI, не является сильной кислотой и образует соли типа NaHF<sub>2</sub>, KHF<sub>2</sub>, в которых имеется ион FHF<sup>-</sup>.

Несмотря на высокую электроотрицательность у хлора, водородная связь — H...Cl — относительно слабая из-за большого размера атома хлора. Поэтому водный раствор хлороводорода (хлороводородная или соляная кислота) является сильной кислотой и сильным электролитом.

*Энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергией ковалентной связи и энергией вандерваальсовых сил.*

Наиболее удобным индикатором наличия водородной связи является температура кипения, так как ее легко измерить. В рядах сходных соединений температуры кипения и теплоты парообразования обычно увеличиваются с ростом молярной массы. Однако при переходе от HF



к  $\text{HCl}$ , от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{H}_2\text{S}$  и от  $\text{NH}_3$  к  $\text{PH}_3$  эти параметры наоборот резко уменьшаются (рис. 3.23), что свидетельствует об образовании между молекулами  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  сильных водородных связей.

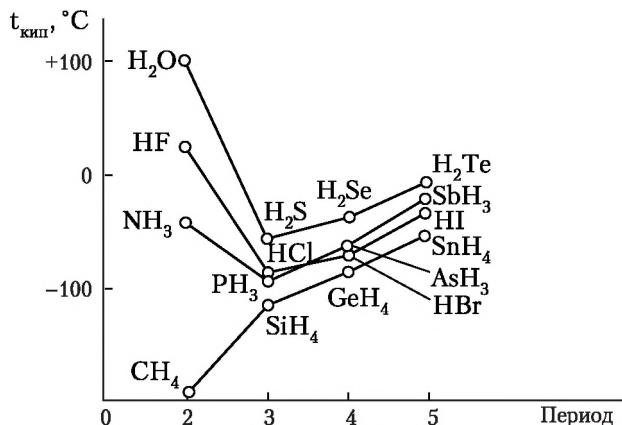


Рис. 3.23. Влияние водородных связей на температуру кипения соединений неметаллов с водородом

Важную роль водородные связи играют в структуре воды и льда. На рис. 3.24 показан фрагмент структуры льда. Каждый атом кислорода в этой структуре тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами кислорода. Между ними располагаются атомы водорода, два из которых соединены с атомом кислорода полярной ковалентной связью,

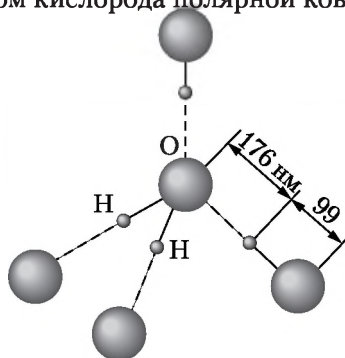


Рис. 3.24. Водородные связи между молекулами воды в структуре льда

два других — водородной связью, т.е. входят в состав двух других молекул воды. При этом создается ажурная структура, далекая от плотной упаковки. Поэтому плотность льда меньше плотности воды, так как при его плавлении водородные связи частично разрушаются (примерно на 10%), приводя к некоторому сближению молекул воды. Дальнейшее нагревание воды, с одной стороны, приводит к ее расширению, т.е. увеличению объема, а с другой — вызывает дальнейшее разрушение водородных связей и тем самым уменьшение объема. В результате зависимость плотности воды от температуры имеет максимум при 4°C.

### 3.6. Строение и химическая связь в комплексных соединениях

Если одна из двух молекул имеет атом со свободными орбиталями, а другая — атом с парой неподеленных электронов, то между ними происходит, в первом приближении, донорно-акцепторное взаимодействие, приводящее к образованию ковалентной связи. В результате такого взаимодействия могут образовываться комплексные соединения сложного состава. Например, при взаимодействии KF и PF<sub>5</sub> образуется соединение KPF<sub>6</sub>, которое может быть записано в виде K[PF<sub>6</sub>].

*Комплексными (координационными) соединениями называются молекулярные соединения, в узлах кристаллической решетки которых содержатся сложные (комплексные) ионы, способные к самостоятельному существованию в растворах.*

Теория комплексных соединений разрабатывалась А. Вернером. Основателем отечественной химической школы по всестороннему изучению комплексных соединений является Л. А. Чугаев.

В структуре комплексных соединений различают *внутреннюю (координационную) и внешнюю сферы*. Внутренняя сфера состоит из *комплексобразователя и лигандов* (от лат. *liganda* — то, что должно быть связано). При написании формулы комплексного соединения его внутренняя сфера (комплексный ион) заключается в квадратные скобки.

Комплексобразователем во всех случаях образования комплексов является *катион*. К наиболее распространенным комплексобразователям относятся катионы *d*-элементов

групп 3—12, например  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  и т.д.

При образовании комплекса центральный ион (комплексобразователь) может присоединять различное число атомов, ионов или молекул (*лигандов*). Например, в комплексном ионе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ :  $\text{Co}^{3+}$  — комплексобразователь;  $\text{NH}_3$  — лиганд (молекула аммиака).

Число лигандов, присоединяемых к центральному иону, зависит от индивидуальных свойств комплексобразователя и самих лигандов. Наивысшее число атомов, ионов или молекул, которое комплексобразователь может связать в комплекс, называют *максимальным координационным числом* этого комплексобразователя. Большинство комплексобразователей имеют координационное число, равное 4, 6 и 2. У одного и того же иона в разных соединениях могут быть различные координационные числа, однако в большинстве случаев координационное число равно удвоенному заряду комплексобразователя (см. ниже).

Заряд комплексобразователя	Координационное число
+1	2, 3
+2	4, 3, 6
+3	4, 5, 6
+4	6, 8

Характерные координационные числа выделены.

Электронейтральные лиганды обычно могут присоединяться к комплексобразователю в большем числе, чем ионы противоположного знака, например:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .

Чем меньше объем лиганда, тем больше координационное число комплексобразователя. Например, с ионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  алюминий (Al) проявляет координационное число 4, а с меньшим по размеру ионом  $\text{F}^-$  — 6, например  $\text{K}[\text{AlCl}_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ .

Число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса, называется *координационной емкостью лиганда*. Для большинства лигандов координационная емкость равна 1, реже 2. Анионы галогенов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ), ион  $\text{CN}^-$ , молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  занимают в комплексах одно координационное место и называются *монодентатными лигандами*. Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  занимают по два

координационных места и называются *бидентатными лигандами*. Лиганды с большей емкостью называются *полидентатными*.

*Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой положительных и отрицательных зарядов центрального иона и координирующихся вокруг него лигандов.*

**Пример 3.2.** Определите величину заряда ( $z$ ) комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{z\pm}$ , если заряд железа равен +3.

*Решение.*

Общий заряд цианогруппы ( $-\text{CN}$ ) как аниона циановодородной (синильной) кислоты  $\text{HCN}$  составляет  $-1$ . Тогда заряд данного комплексного иона будет равен

$$z = (+3) + 6 \cdot (-1) = -3,$$

т.е. можно написать формулу данного комплексного иона как  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

По структурной формуле комплексного соединения возможно также определить заряд комплексообразователя, учитывая тот факт, что вся молекула комплексного соединения электронейтральна.

**Пример 3.3.** Определим заряды ( $z$ ) железа ( $\text{Fe}$ ) и кремния ( $\text{Si}$ ) в следующих комплексных соединениях  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ .

*Решение.*

Известно, что заряды калия ( $\text{K}$ ) и водорода ( $\text{H}$ ) равны  $+1$ , фтора ( $\text{F}$ ) —  $-1$ , а общий заряд цианогруппы ( $-\text{CN}$ ) как аниона циановодородной (синильной) кислоты ( $\text{HCN}$ ) тоже  $-1$ . Обозначим буквой  $z$  заряд комплексообразователя — атома железа  $\text{Fe}$ . Тогда, учитывая, что молекула  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  электронейтральна, можно написать:

$$4 \cdot (+1) + z + 6 \cdot (-1) = 0; \quad z = +2,$$

т.е. заряд  $\text{Fe}$  в данном соединении равен  $+2$ .

Аналогичным образом можно определить заряд  $z$  атома кремния  $\text{Si}$  в  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ :

$$2 \cdot (+1) + z + 6 \cdot (-1) = 0; \quad z = +4,$$

т.е. заряд  $\text{Si}$  в данном соединении равен  $+4$ .

## Классификация комплексных соединений

### 1. Классификация по принадлежности к определенному классу соединений:

а) комплексные кислоты — во внешней сфере комплекса находятся ионы водорода:  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ;

б) комплексные основания — во внешней сфере комплекса находятся ионы гидроксида:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ;

в) комплексные соли — во внешней сфере комплекса находятся ионы металлов или кислотные остатки:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

### **2. Классификация по природе лигандов:**

а) аквакомплексы (гидраты) — соединения, в которых лигандами являются молекулы воды:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ ;

б) аммиакаты — соединения, в которых лигандами являются молекулы аммиака:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ;

в) карбонилы — соединения, в которых лигандами являются нейтральные молекулы оксида углерода(II) (CO):  $[\text{Ti}(\text{CO})_7]$ ,  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  и т.д.;

г) ацидокомплексы — соединения, содержащие в качестве лигандов анионы различных кислот:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — цианидный,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  — йодидный и т.д.;

д) гидроксокомплексы — соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксидные группы:  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ .

### **3. Классификация по заряду комплекса:**

а) катионные комплексы — соединения, в которых комплексный ион имеет положительный заряд: к ним относятся, например, аквакомплексы и аммиакаты  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}\text{Cl}_4^-$ ;

б) анионные комплексы — соединения, в которых комплексный ион имеет отрицательный заряд: к ним относятся, например, ацидокомплексы и гидроксокомплексы  $\text{H}_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $\text{K}_2^+[\text{HgI}_4]^{2-}$ ,  $\text{K}_3^+[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ;

в) катионно-анионные комплексы — соединения, содержащие одновременно комплексный катион и комплексный анион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ;

г) нейтральные комплексы (не имеют внешней сферы) — заряд комплекса равен нулю  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

Наименования комплексным соединениям дают по общему правилу: сначала называют анион, а затем — катион в родительном падеже. При наименовании комплексного катиона сначала указывают числа (используя греческие числительные: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.) и названия нейтральных лигандов, причем вода называется «аква», а аммиак — «аммин», затем указывают

числа и названия отрицательно заряженных лигандов с окончанием «о» ( $\text{Cl}$  — хлоро,  $\text{SO}_4^{2-}$  — сульфато,  $\text{OH}^-$  — гидроксо и т.д.); последним называют комплексообразователь, указывая в скобках римской цифрой степень его окисления. В случае комплексных анионов название комплексообразователя заканчивается суффиксом «ат». Названия нейтральных комплексных частиц образуют так же, как и катионов, но комплексообразователь называют в именительном падеже, а степень окисления его не указывают. Например:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  — хлорид диамминсеребра(I);  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — гексацианоферрат(III) калия;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — гексацианоферрат(II) калия;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  — триакватрифторхром.

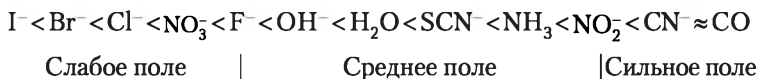
### Квантовомеханические представления о строении комплексных соединений

Теоретические объяснения природы химической связи в комплексных соединениях даются с позиций разнообразных современных квантово-механических теорий (таких, как теория кристаллического поля), метода молекулярных орбиталей и метода валентных связей.

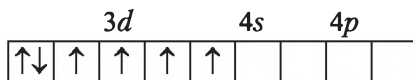
**Теория кристаллического поля** рассматривает комплексообразование с электростатической точки зрения как образование ионной связи в этих соединениях. Лиганды электростатически представляют собой дипольные структуры (аммиак, вода и др.), образующие с ионом-комплексообразователем ион-дипольную связь. Теория кристаллического поля объясняет комплексообразование как результат изменения электронного состояния комплексообразователя под влиянием лигандов. В комплексообразователе происходит расщепление энергетических подуровней  $d$ -орбитали и их энергии становятся неодинаковыми.

Вследствие этого может происходить перераспределение электронов, изменяется магнитный момент комплекса и т.д. Так, в октаэдрическом поле лигандов из-за своего пространственного расположения  $d_{z^2}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали взаимодействуют с ними сильнее, чем  $d_{xy}$ -,  $d_{zx}$ - и  $d_{yz}$ -орбитали. При этом пять изначально одинаковых по энергии  $d$ -орбиталей расщепляются на две группы:  $d_{z^2}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, имеющие большую энергию, и  $d_{xy}$ -,  $d_{zx}$ - и  $d_{yz}$ -орбитали, обладающие меньшей энергией. Разность в энергии между этими уровнями называется *энергией расщепления* ( $\Delta_{\text{окт}}$ ). Если

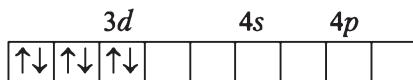
величина энергии спаривания электронов ( $E_{\text{сп}}$ ) больше энергии расщепления ( $E_{\text{сп}} > \Delta_{\text{окт}}$ ), то спаривания электронов не происходит и сохраняется высокоспиновое состояние комплексного соединения. Если же  $E_{\text{сп}} < \Delta_{\text{окт}}$ , то идет процесс спаривания электронов и образуется низкоспиновое комплексное соединение. По влиянию на величину энергии расщепления у 3d-элементов лиганды располагаются в ряд, получивший название спектрохимического:



Под действием лигандов с сильным полем при образовании комплексных соединений происходит перераспределение электронов на d-подуровнях комплексообразователя с образованием электронных пар. Например, в октаэдрическом поле лигандов  $\text{CN}^-$  электронная конфигурация иона  $\text{Fe}^{2+}$



перестраивается в конфигурацию



Теория кристаллического поля позволяет находить количественную характеристику выигрыша в энергии связи за счет электростатического взаимодействия — *энергию стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП), которую можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\text{ЭСКП} = \left(\frac{2}{5} \cdot n - \frac{3}{5} \cdot m\right) \cdot \Delta_{\text{окт}},$$

где  $n$  и  $m$  — числа электронов на расщепленных d-орбиталях с меньшей и большей энергией соответственно.

Чем выше величина ЭСКП, тем большей прочностью обладает образовавшееся комплексное соединение.

Расщепление d-орбиталей комплексообразователя в тетраэдрическом поле лигандов приводит к противоположному результату, а именно к понижению энергий  $d_{z^2}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей и к повышению энергий  $d_{zy}$ -,  $d_{zx}$ -



и  $d_{xy}$ -орбиталей. Энергия расщепления  $\Delta_{\text{тетр}}$  меньше  $\Delta_{\text{окт}}$ . Из геометрических соображений следует, что  $\Delta_{\text{тетр}} = \frac{4}{9} \cdot \Delta_{\text{окт}}$ . Очевидно, что энергия стабилизации кристаллическим полем в этом случае составит следующую величину:

$$\text{ЭСКП} = \left( \frac{3}{5} \cdot n - \frac{2}{5} \cdot m \right) \cdot \Delta_{\text{окт}}.$$

Теория кристаллического поля позволяет довольно просто объяснить факт наличия или отсутствия окраски у комплексных соединений. Если возможны переходы электронов между расщепленными  $d$ -орбиталями, то комплексные соединения окрашены. Это явление будет наблюдаться при электронной конфигурации иона комплекссообразователя от  $d^1$  до  $d^9$ . Если же такие переходы невозможны, то комплексные соединения бесцветны, что наблюдается при электронной конфигурации иона комплекссообразователя  $d^0$  или  $d^{10}$ .

Теория кристаллического поля позволила объяснить магнитные, оптические и другие свойства комплексных соединений. Однако она оказалась неприменимой к комплексам  $s$ - и  $p$ -элементов. Комплексные соединения щелочных элементов реально существуют ( $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ,  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]\text{I}$  и др.). Комплексные соединения элементов группы 2 Периодической системы элементов максимально прочны в случае бериллия (Be) (гидроксокомплексы) за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия центрального атома и лигандов. В ряду катионов группы 13 Периодической системы элементов самым сильным комплексообразователем является  $\text{Al}^{3+}$ , поскольку его ионный радиус достаточно мал и потому плотность положительного заряда велика, с координацией также за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия.

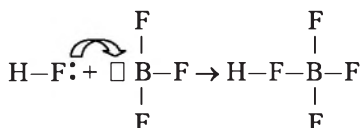
*Теория молекулярных орбиталей* основывает объяснение строения комплексных соединений на представлении об образовании молекулярных орбиталей, каждая из которых распространена на все ядра системы. Например, в ионе  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , согласно этой теории, образуются молекулярные орбитали вокруг ядра атома железа (Fe), ядер шести атомов углерода (C) и ядер шести атомов азота (N), в поле которых движутся электроны. Сложность теоретических расчетов молекулярных орбиталей препятствует дальнейшему развитию этой теории применительно к комплексным соединениям.



Наиболее просто и вместе с тем обоснованно строение комплексных соединений объясняется *теорией валентных связей*. В основе этой теории лежат представления о донорно-акцепторном характере образования ковалентной связи между комплексообразователем и лигандами.

Комплексообразователь, как правило, предоставляет свободные орбитали, а лиганды — электронные пары. Например, при образовании комплексного соединения  $\text{H}[\text{BF}_4]$  из молекул фтороводорода (HF) и фторида бора ( $\text{BF}_3$ ) донором электронной пары служит анион  $\text{F}^-$  (молекулы HF), а акцептором — атом бора (B) (молекулы  $\text{BF}_3$ ), обладающий незанятой орбиталью внешнего электронного подуровня, который при комплексообразовании переходит в состояние  $sp^3$ -гибридизации.

При этом образуется комплексный ион  $[\text{BF}_4]^-$  с  $sp^3$ -гибридизацией и тетраэдрической конфигурацией. Такую же геометрическую конфигурацию (тетраэдр)



имеют некоторые комплексы элементов группы 12 цинка, например  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Ионы этих металлов, в соответствии со своей электронной конфигурацией (у  $\text{Zn}^{2+}$  —  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^04p^0$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  —  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^05p^0$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  —  $[\text{Xe}]5d^{10}6s^06p^0$ ), предоставляют для электронных пар лигандов одну  $s$ - и три  $p$ -орбитали, причем осуществляется  $sp^3$ -гибридизация, отвечающая размещению лигандов в вершинах тетраэдра.

В общем случае донорно-акцепторные гибридные связи образуются за счет неподеленных пар электронов лигандов. Они возникают при перекрывании вакантных орбиталей центрального атома заполненными орбиталями лигандов.

Пара неподеленных электронов лигандов образует координационную связь с центральным атомом, т.е. простую  $\sigma$ -связь.

**Пример 3.4.** Рассмотрим образование химических связей в комплексных ионах  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

1. Распределение валентных электронов атома никеля (Ni) с электронной конфигурацией  $[\text{Ar}]3d^84s^2$  по уровням выглядит следующим образом:

3d					4s	4p			4d			
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓							

При потере двух электронов с подуровня 4s образуется соответствующая электронная конфигурация иона никеля ( $\text{Ni}^{2+}$ ):

3d					4s	4p			4d			
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑								

Таким образом, у иона  $\text{Ni}^{2+}$  на внешней оболочке имеются вакантные 4s-, 4p- и 4d-орбитали. При взаимодействии аммиака ( $\text{NH}_3$ ) и иона  $\text{Ni}^{2+}$  образуется комплексный ион  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , в котором шесть лигандов среднего поля  $\text{NH}_3$  образуют шесть ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму. Общая электронная конфигурация образовавшегося комплексного иона выглядит следующим образом:

3d					4s	4p			4d			
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		
$\text{NH}_3 \text{ NH}_3 \text{ NH}_3 \text{ NH}_3 \text{ NH}_3 \text{ NH}_3$												

Для него характерна  $sp^3d^2$ -гибридизация за счет участия внешних d-орбиталей (4d) (октаэдрическое строение). Образованный комплекс содержит два неспаренных электрона (парамагнитен).

2. Распределение валентных электронов атома кобальта (Co) с электронной структурой  $[\text{Ar}]3d^74s^2$  по уровням выглядит следующим образом:

3d					4s	4p			4d			
↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓							

При потере трех электронов (двух с подуровня 4s и одного с подуровня 3d) образуется соответствующая электронная конфигурация иона кобальта ( $\text{Co}^{3+}$ ):

3d					4s	4p			4d			
↑↓	↑	↑	↑	↑								

Таким образом, у иона  $\text{Co}^{3+}$ , так же как и у  $\text{Ni}^{2+}$ , на внешней оболочке имеются вакантные 4s-, 4p- и 4d-орбитали. Однако в этом случае под действием сильного поля лиганда ( $\text{CN}^-$ ) в ионе  $\text{Co}^{3+}$  происходит перераспределение электронов подуровня 3d с образованием следующей структуры:

3d				4s	4p			4d			
↑↓	↑↓	↑↓									

При такой перегруппировке освобождается еще две  $d$ -орбитали ( $3d$ ), имеющие более низкую энергию. Поэтому в образовании комплекса  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  принимают участие внутренние  $d$ -орбитали ( $3d$ ), а не внешние, и соответствующий комплексный ион имеет строение:

3d					4s	4p				4d			
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
CN CN CN CN CN CN CN													

Здесь орбитали гибридизованы по типу  $sp^3d^2$ . Они полностью заполнены электронами, поэтому образовавшийся комплекс  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  диамагнитен.

*Диамагнитные и парамагнитные свойства частиц и молекул связаны с отсутствием или наличием неспаренных электронов в их структурах.*

### Стереохимия и изомерия комплексных соединений

Расположение лигандов в пространстве вокруг комплексообразователя, определяющее форму комплексных соединений, зависит от многих факторов, главными из которых являются: число и направленность орбиталей комплексообразователя (принимающих участие в образовании  $\sigma$ -связей), симметрия заполнения  $d$ -орбиталей электронами, размеры и взаимовлияние лигандов.

При величине координационного числа равного двум ( $KЧ = 2$ ) оба лиганда обычно располагаются на одной прямой с комплексообразователем, но по разные стороны от него, что объясняется направленностью его двух  $sp$ -гибридизованных атомных орбиталей. Этому способствует и взаимное отталкивание анионных лигандов или полярных молекул, направленных своими отрицательными полюсами в сторону комплексообразователя. Так построены, например, комплексные соединения  $[\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Cu} \leftarrow \text{NH}_3]^+$ ,  $[\text{NC} \rightarrow \text{Ag} \leftarrow \text{CN}]^-$ , а также многие другие аналогичные комплексы. В редких случаях, если со стороны комплексообразователя в связях участвуют только  $p$ -орбитали, комплексное соединение приобретает угловую форму, близкую к  $90^\circ$ , например  $[\text{TiCl}_2]^-$ .

При величине КЧ = 4 четыре лиганда могут располагаться либо в вершинах квадрата, центр которого занят комплексообразователем, т.е. копланарно (в одной плоскости с ним), либо в вершинах тетраэдра (четырёхгранника), в центре которого находится комплексообразователь. Расположение лигандов в вершинах квадрата соответствует  $dsp^2$ -гибридизации четырех валентных орбиталей комплексообразователя, а в вершинах тетраэдра —  $sp^3$ - и  $d^3s$ -гибридизации. Чаще встречаются тетраэдрически построенные комплексы. К ним относятся анионные комплексы оксокислот, комплексы элементов группы 11 (Cu, Ag, Au) Периодической системы элементов со степенью окисления +1, комплексы элементов группы 12 (Zn, Cd, Hg) со степенью окисления +2, комплексы элементов группы 13 (Al, Ga, In, Tl) со степенью окисления +3, а также  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^0$  и др. Квадратные комплексы менее характерны, в частности из-за того, что лиганды в них взаимно отталкиваются сильнее (~ на 5%), чем в тетраэдрических комплексах. Такие комплексы образуют  $Pt^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$  и  $Au^{3+}$ . Однако большинство из них следует рассматривать как тетрагональные, в которых имеются пятый и шестой лиганды, расположенные по обе стороны от плоскости квадрата и на большем расстоянии, чем первые четыре лиганда. Такими «дополнительными» лигандами могут быть молекулы растворителя или другие анионы, содержащиеся в растворе.

При КЧ = 6 все шесть лигандов располагаются в вершинах октаэдра (восьмигранника), в центре которого находится комплексообразователь. При различных лигандах форма октаэдра несколько искажается. Искажение октаэдрической структуры наблюдается и при одинаковых лигандах, если комплексообразователь содержит на своих  $d$ -орбиталях несвязывающие электроны, несимметрично расположенные относительно лигандов, то есть комплекс обладает внутренней асимметрией. Лиганды и  $d$ -электроны испытывают взаимное отталкивание, поэтому те лиганды, которые расположены по осям  $d$ -орбиталей, удаляются от комплексообразователя и искажают конфигурацию всей системы. Форму вытянутого октаэдра имеют комплексы меди(II), хрома(II), марганца(III), кобальта(II), никеля(II) и (III), платины(II) и т.д., например,  $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ ,  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ . Возможные геометрические конфигурации комплексных соединений в зависимости от КЧ и типа гибридизации орбиталей приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Геометрические конфигурации комплексных соединений

Тип гибридизации	Координационное число	Геометрическая форма	Примеры
$sp$	2	Линейная	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
$sp^2, d^2s$	3	Треугольная	$[\text{HgI}_3]^-$
$sp^3, d^3s$	4	Тетраэдрическая	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$dsp^2$	4	Квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
$sp^3d, d^3sp$	5	Тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$dsp^3, d^2sp^3, d^4s$	5	Квадратная бипирамида	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
$d^2sp^3, dsp^3d, sp^3d^2$	6	Октаэдр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$d^3pd^3$	7	Пентагональная бипирамида	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$

Следует отметить, что комплексные соединения с КЧ > 6 встречаются довольно редко. Так, КЧ = 8 характерно для лантанидов, актининов и некоторых других элементов, образующих крупный катион. При этом координационный многогранник (полиэдр) представляет собой додекаэдр ( $d^4sp^3$ -гибридизация) или квадратную антипризму ( $d^4sp^3$ -или  $d^5p^3$ -гибридизация). Примерами соединений с более высокими КЧ являются  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  (КЧ = 9),  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  (КЧ = 10),  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  (КЧ = 12). В двух последних примерах лиганд является бидентатным.

В зависимости от расположения неодинаковых лигандов в комплексном соединении возможно проявление такого явления, как изомерия.

**Изомерия** — это явление существования изомеров, т.е. веществ, имеющих одинаковый состав, но разное строение и за счет этого отличающихся по свойствам.

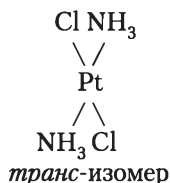
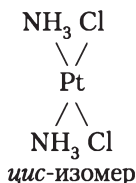
Известно несколько видов изомерии комплексных соединений:

1) **гидратная (сольватная) изомерия** характеризуется различным расположением молекул воды (растворителя) и внешнесферных ионов между внутренней и внешней

сферами комплексного соединения, например  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

2) *ионизационная изомерия* характеризуется различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами, например  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ ;

3) *геометрическая (цис-, транс-) изомерия* характеризуется различным пространственным расположением лигандов вокруг комплексообразователя и возможна для квадратноплоскостных ( $\text{КЧ} = 4$ ) и октаэдрических ( $\text{КЧ} = 6$ ) комплексов, содержащих не менее двух одинаковых лигандов. Например,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  существует в виде *цис*-изомера (одинаковые лиганды находятся по одну сторону от комплексообразователя) и *транс*-изомера (одинаковые лиганды находятся по разные стороны комплексообразователя):



Геометрическая изомерия невозможна при тетраэдрическом расположении лигандов вследствие равноценности всех четырех вершин тетраэдра;

4) *оптическая (зеркальная) изомерия* возможна для асимметричных комплексов, которые не имеют ни одной плоскости симметрии. Такие комплексы являются оптически активными веществами, так как они способны вращать плоскость поляризации света. Оптические изомеры отличаются тем, что один из них вращает плоскость поляризации света вправо (правый, или *D*-изомер), а другой — влево (левый, или *L*-изомер). Для комплексов с  $\text{КЧ} = 4$  оптические изомеры образуются лишь при их тетраэдрическом строении в случае, если все лиганды разные. В октаэдрических комплексах для возникновения оптической изомерии необходимо наличие не менее четырех типов различных монодентатных или двух-, трех типов бидентатных лигандов, например  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ;

5) *координационная изомерия* возможна для соединений, состоящих из комплексных катионов и комплексных анио-

нов, каждый из которых способен содержать любой из двух комплексообразователей, например  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

### Внутрикомплексные соединения

При взаимодействии некоторых органических соединений с катионами комплексообразователя (Ni, Co, Fe, Cu, Hg, Pb, Cd, Au и т.д.) получают своеобразные комплексные соединения, называемые *внутрикомплексными соединениями*. Атом комплексообразователя в таких соединениях оказывается внутри молекулы.

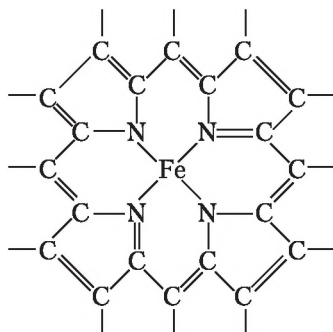
Для образования внутрикомплексных соединений требуется участие органических веществ, которые одновременно содержат функциональные группы, водород которых способен вытесняться ионами комплексообразователя, а также функциональные группы, способные координационно связываться с центральным ионом.

К числу функциональных групп, содержащих ионы водорода, способные вытесняться ионами комплексообразователя, относятся: карбоксильная ( $-\text{COOH}$ ), гидроксидная ( $-\text{OH}$ ), оксимная ( $=\text{NOH}$ ), сульфоновая или сульфогруппа ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), первичная аминогруппа ( $-\text{NH}_2$ ), вторичная аминогруппа ( $=\text{NH}$ ), гидросульфидная группа ( $-\text{SH}$ ).

К числу функциональных групп, с которыми атомы комплексообразователя способны связываться координационно, относятся:  $\equiv\text{N}$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $=\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{S}-$ ,  $=\text{NOH}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ .

Внутрикомплексные соединения характеризуются наличием циклических группировок, представляющих преимущественно пяти- и шестичленные циклы. Центральные атомы металла-комплексообразователя в них зажаты лигандами как бы в «клещи». Поэтому внутрикомплексные соединения представляют собой частный случай так называемых *хелатных соединений*, важнейшим из которых является гем — комплекс порфирина с Fe(II). Гем входит в состав гемоглобина, выполняющего в организме человека функцию переносчика кислорода. Активным центром в процессе связывания кислорода является атом железа(II) гема. Процесс присоединения кислорода обратим: в легких, где парциальное давление кислорода высокое, молекула  $\text{O}_2$  присоединяется к атому железа(II), а в тканях, где парциальное давление кислорода низкое, кислород высвобождается. Почти аналогичный порфири-

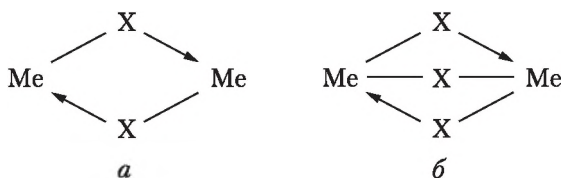




новый комплекс с комплексообразователем магнием вместо железа Fe(II) входит в состав хлорофилла — зеленого вещества растений.

### Многоядерные комплексы

Лиганды, обладающие несколькими неподеленными электронными парами, могут образовывать связи с двумя комплексообразователями, играя роль мостиковой группы ( $-X-$ ) между ними.



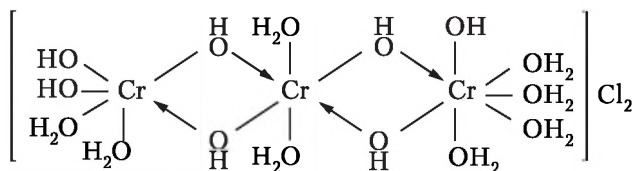
При одной мостиковой группе  $Me - X - Me$  два комплекса имеют одну общую вершину, при двух мостиковых группах (а) — две общие вершины (общее ребро), а при трех мостиковых группах (б) — три общие вершины (общую грань).

По стерическим (пространственным) причинам между двумя комплексообразователями не может быть более трех мостиковых групп. Функции мостиковых групп могут выполнять все полидентатные лиганды (за исключением тех, которые занимают все координационные места комплексообразователя с образованием внутрикомплексных соединений), а также монодентатные лиганды, обладающие более чем одной неподеленной парой электронов:  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $CO$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $N_3^-$ ,  $NH_2^-$  и т.д.

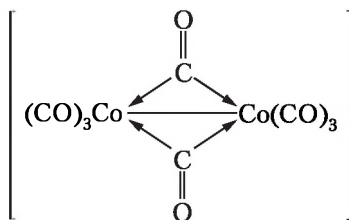


Обычно процесс не заканчивается на образовании двух-ядерного комплекса — к нему присоединяется третий, четвертый и т.д., в результате чего получаются многоядерные комплексы. Такие комплексы называются иногда *мостиковыми*. При образовании многоядерных комплексов за счет гидроксогрупп говорят о *процессе олификации*.

Мостиковым лигандам дают их обычные названия с добавлением перед ними греческой буквы  $\mu$  (мю); названия сложных лигандов, особенно содержащих числительные-приставки (моно-, би- и т.д.), заключают в скобки. Для указания числа таких лигандов используют приставки *бис-*, *трис-*, *тетракс-* и т.д.:



(ди)хлорид тетраолтригидроксо-  
гептаакватрихрома(III)



(ди)- $\mu$ -карбонилгекса-  
карбонилдикоальт(0)

## Глава 4

# АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

---

**Освоение изложенного материала позволит:**

**знать** структуру агрегатного состояния вещества — газового, жидкого и твердого, которое определяется характером взаимодействия частиц (атомов, молекул, ионов). В газообразном состоянии структура не упорядочена, в жидком состоянии наблюдается ближний порядок, в твердом состоянии существует высокая упорядоченность структур. Знать следует уравнение Клапейрона — Менделеева, расчеты парциального давления газов, уравнение распределения Максвелла — Больцмана, отличие так называемых идеальных газов от реальных по поведению в химических процессах (уравнение Ван-дер-Ваальса с определенными поправками) для газовых смесей, иметь понятие о коэффициенте сжимаемости, образовании кластерных соединений, или ассоциатов, иметь представление о процессах конденсации паров и о природе жидкого состояния вещества. Знать определение критических точек и критические параметры, современную теорию жидкого состояния (уравнение Камерлинг — Оннеса);

**уметь** определять текучесть и вязкость жидкостей, иметь представление о стеклообразном состоянии, температуре кристаллизации веществ, в том числе ситаллов;

**владеть** применением теоретических воззрений при создании кристаллических фазовых структур (стекол, ситаллов, стеклянных волокон для средств связи и т.д.). Применительно к твердым кристаллам владеть законами кристаллографии, зная координационное число, постоянную решетки, энергию кристаллической решетки и ее параметры, геометрию кристаллов, в том числе приводить примеры гексагональной, кубической, гранецентрированной и кубической объемно-центрированной решеток кристаллов. Иметь примеры полиморфного состояния кристаллов. По типам кристаллических структур различать молекулярные, атомно-ковалентные, ионные и металлические химические связи.

---

Природа химической связи между атомами вещества определяет его химические свойства, но не объясняет причин его агрегатного состояния — газового, жидкого или твердого, а при очень высоких температурах — плазменного.

Состояние вещества определяется структурой и характером взаимодействия между его частицами (атомами, моле-

кулами, ионами), что позволяет объяснить все механические, многие физические и некоторые физико-химические свойства реально существующих материалов.

При газообразном состоянии вещества молекулы находятся друг от друга на значительных расстояниях и поэтому при обычных давлениях и температурах практически не взаимодействуют друг с другом. Таким образом, структура вещества в газообразном состоянии не упорядочена.

При жидком состоянии вещества расстояния между частицами значительно меньше, чем у веществ в газообразном состоянии. Частицы соприкасаются между собой, испытывают постоянное взаимное воздействие, т.е. наблюдается некоторая упорядоченность их расположения (*ближний порядок*), хотя частицы и подвижны относительно друг друга.

При твердом состоянии вещества частицы настолько сближены друг с другом, что между ними могут возникать прочные связи. В твердых веществах практически отсутствует движение частиц относительно друг друга и существует высокая упорядоченность структур.

В связи с этим свойства веществ в различных агрегатных состояниях, некоторые из которых представлены в табл. 4.1, существенно различаются.

Таблица 4.1

**Основные свойства веществ в различных агрегатных состояниях**

Свойства	Агрегатное состояние		
	Газообразное	Жидкое	Твердое
Объем	Собственный объем отсутствует	Фиксированный	Фиксированный
Форма	Собственная форма отсутствует (принимает форму сосуда)	Собственная форма отсутствует (принимает форму сосуда)	Фиксированная
Сжимаемость	Высокая	Незначительная	Практически отсутствует
Текучесть	Очень высокая	Высокая	При обычных температурах отсутствует

Окончание табл. 4.1

Свойства	Агрегатное состояние		
	Газообразное	Жидкое	Твердое
Диффузия	Быстрая	Медленная	Очень медленная
Плотность	Низкая	От умеренной до большой	Большая

Рассмотрим более подробно характерные особенности веществ в указанных агрегатных состояниях.

### 4.1. Газообразное состояние вещества

Газ заполняет занимаемое им пространство равномерно. Он состоит из частиц, перемещающихся прямолинейно в отведенном ему объеме от одного до другого столкновения с иной частицей или со стенками сосуда. Удары частиц газа о стенки сосуда в сумме представляют собой силу, действующую на эти стенки. Отношение этой силы к величине поверхности стенок, т.е. сила, действующая на единицу поверхности, называется *давлением газа* на стенки сосуда.

Расстояние между частицами вещества в газообразном состоянии значительно превышает их размеры. Следовательно, во-первых, суммарный объем частиц газа по сравнению с емкостью занимаемого ими сосуда очень мал; во-вторых, силы взаимодействия между частицами в газе незначительны.

Очевидно, что при давлении, стремящемся к нулю ( $p \rightarrow 0$ ), и объеме, занимаемом газом, стремящемся к бесконечности ( $V \rightarrow \infty$ ), взаимодействие между частицами в газе будет пренебрежимо мало. Такое воображаемое состояние вещества называется *идеальным газом*.

Для идеального газа взаимосвязь между давлением, температурой и объемом данного количества вещества описывается уравнением Клапейрона — Менделеева:

$$pV = nRT,$$

где  $p$  — давление газа, кПа;  $V$  — объем, занимаемый  $n$  молями данного газа, л;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/К·моль;  $T$  — абсолютная температура, К.

Уравнению Клапейрона — Менделеева можно придать и следующий вид:

$$p = cRT,$$

где  $c = n / V$  — концентрация газа, выражаемая в единице объема (моль/л).

В случае смеси газов указанное уравнение применимо к каждому газу:

$$p_1 = c_1 RT, \quad p_2 = c_2 RT, \quad \dots, \quad p_n = c_n RT.$$

Общее давление смеси газов будет выражаться суммой давлений каждого газа:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n,$$

где  $p_1, p_2, \dots, p_n$  — парциальные (индивидуальные) давления составляющих смесь газов.

*Парциальное давление* — это давление, которое производил бы каждый газ смеси, если бы он, находясь в том же количестве и при той же температуре, занимал один весь общий объем (закон Дж. Дальтона, 1803 г.). Таким образом, *общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений*. Другой вариант формулировки закона Дальтона: *парциальное давление газа в смеси равно его мольной доле, умноженной на общее давление*.

Для определения скорости молекул газа используют выводы кинетической теории газов, основы которой были заложены в XVIII в. работами М. В. Ломоносова и Д. Бернулли. Согласно этой теории давление  $p$ , которое оказывает газ на стенки сосуда, зависит от силы удара его частиц. В свою очередь сила удара зависит от кинетической энергии ( $E_{\text{кин}}$ ) частиц, заключенных в данном объеме ( $V$ ) газа:

$$p = \frac{2}{3} E_{\text{кин}} \frac{N}{V} \quad \text{или} \quad pV = \frac{2}{3} \frac{m \bar{v}^2}{2} N,$$

где  $N$  — число частиц в данном объеме  $V$ ;  $m$  — масса частицы;  $\bar{v}$  — среднеквадратичная скорость частиц, равная

$$\sqrt{(\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2 + \dots + \bar{v}_n^2) : N}.$$

Для 1 моля газа можно записать:

$$RT = \frac{2}{3} \frac{m \bar{v}^2}{2} N_A.$$

Заменяя произведение  $mN_A$  на молярную массу газа  $M$ , получим:

$$\bar{v} = \sqrt{3RT / M}.$$

Следовательно, *среднеквадратичная скорость частиц газа прямо пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры и обратно пропорциональна корню квадратному из их молярной массы.*

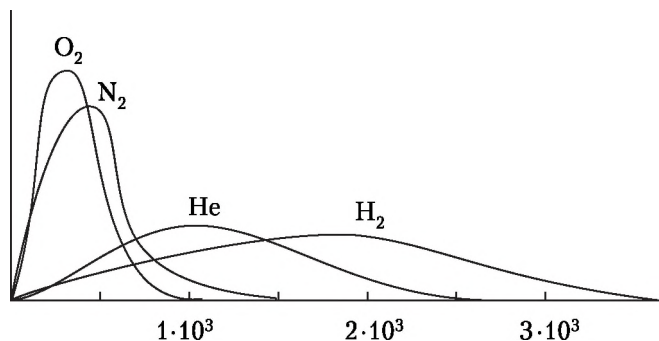
При 293 К и 101,325 кПа среднеквадратичная скорость молекул  $H_2$  составляет 1757 м/с,  $NH_3$ —603 м/с,  $O_2$ —441 м/с,  $HCl$  — 412 м/с,  $CO_2$ —376 м/с и т.д. Однако скорости отдельных молекул значительно различаются. Распределение молекул газа по скоростям называется *распределением Максвелла — Больцмана*. Оно зависит как от типа газов (рис. 4.1), так и от температуры (рис. 4.2).

Подобно распределению по скоростям существует распределение Максвелла — Больцмана по энергиям частиц.

Вследствие непрерывного движения молекулы газа стремятся распространиться по всему объему. Этот процесс называется *диффузией*. Согласно закону Т. Грэхема скорость диффузии молекул газа ( $\bar{v}_d$ ) через пористую перегородку обратно пропорциональна корню квадратному из плотности газа  $\bar{v}_d \approx \sqrt{1/\rho}$ . Соответственно соотношение скоростей диффузии двух газов определяется соотношением их плотностей или молярных масс:

$$\bar{v}_{d1} / \bar{v}_{d2} = \sqrt{\rho_2 / \rho_1} \quad \text{или} \quad \bar{v}_{d1} / \bar{v}_{d2} = \sqrt{M_2 / M_1} .$$

Для молекул



**Рис. 4.1. Распределение молекул по скоростям Максвелла — Больцмана при температуре 298 К**

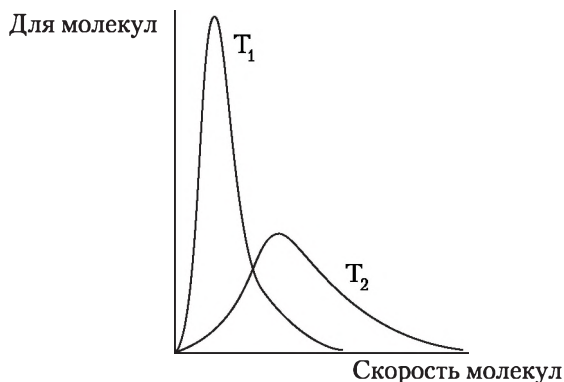


Рис. 4.2. Влияние температуры на распределение молекул по скоростям ( $T_2 > T_1$ )

Однако поведение реальных газов сходно с поведением идеальных газов лишь при очень низком давлении или высокой температуре. Это объясняется тем, что газовыми законами не учитываются взаимодействие между отдельными молекулами газа и их собственный объем.

Законы идеальных газов наиболее применимы к газам, которые трудно сжижаются (водород, гелий, неон). При условиях, близких к нормальным, эти законы довольно хорошо описывают поведение и таких газов, как азот, кислород, аргон, оксид углерода(II), метан, температуры кипения которых не особенно отличаются от температуры кипения воздуха. Значение величины  $pV$  для этих газов отклоняются от значения  $RT$  не более чем на 5% даже при повышении давления до 5 МПа. Для легко сжижаемых газов — оксида углерода(IV), аммиака, хлора, оксида серы(IV), пропилена и др. — уже при атмосферном давлении реальное значение  $pV$  отличается от теоретического на 2–3%. Эти отклонения растут с увеличением давления (рис. 4.3) и понижением температуры.

Поэтому в уравнение состояния идеального газа вводятся две поправки: одна из них ( $b$ ) учитывает объем частиц (и их взаимное отталкивание при малых расстояниях), а другая — взаимное притяжение частиц (*внутреннее давление  $p_{\text{вн}}$* ), приводящее к тому, что *давление реальных газов ниже, чем давление идеального газа*. Обе поправки зависят от природы данного газа. Таким образом, уравнение состо-

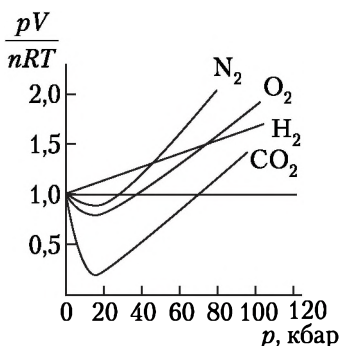


Рис. 4.3. Отклонение свойств реальных газов от свойств идеальных газов (при 273 К)

яния реального газа может быть представлено в следующем виде:

$$(p + p_{\text{вн}})(V - nb) = nRT.$$

Можно считать, что поправка  $p_{\text{вн}}$  пропорциональна квадрату плотности газа, т.е. обратно пропорциональна объему. Отсюда приведенное выше уравнение принимает вид

$$\left(p + \frac{a n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

Это уравнение получило наименование *уравнения Я. Д. Ван-дер-Ваальса*, предложившего его в 1873 г. Постоянные  $a$  и  $b$  называются *постоянными Ван-дер-Ваальса*. Их величины для некоторых газов приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Постоянные Ван-дер-Ваальса для некоторых газов

Газ	$a$ , л <sup>2</sup> ·кПа/моль <sup>2</sup>	$b$ , л/моль	Газ	$a$ , л <sup>2</sup> ·кПа/моль <sup>2</sup>	$b$ , л/моль
H <sub>2</sub>	24,9	0,0266	N <sub>2</sub>	140,8	0,0391
Ne	21,4	0,0171	CH <sub>4</sub>	227,9	0,0428
Ar	32,6	0,0322	CO <sub>2</sub>	363,7	0,0427
He	42,4	0,0510	Cl <sub>2</sub>	657,4	0,0562
O <sub>2</sub>	137,8	0,3180	CCl <sub>4</sub>	2066,0	0,1383

Сравнение данных табл. 4.2 показывает, что постоянная  $a$  растет с увеличением энергии вандерваальсовского взаимодействия, а постоянная  $b$  растет с увеличением размера молекул газа.

Однако константы  $a$  и  $b$  в действительности зависят не только от природы вещества, но и от температуры и плотности газа, т.е. уравнение Ван-дер-Ваальса является приближенным и лишь качественно передает характер отличия реального газа от идеального. Иными словами, уравнение Ван-дер-Ваальса не приводит к количественному согласо-



ванию теоретических и экспериментальных результатов, однако оно, во-первых, дает представление о поведении газов, плотность которых не очень велика, а во-вторых, дает качественную картину явлений конденсации, а также критического состояния веществ (см. раздел диаграммы фазового состояния веществ). *Отклонения от уравнения Ван-дер-Ваальса*, зависящие при прочих равных условиях от природы газов, *более значительны для сильно полярных веществ, чем для неполярных.*

Предложено множество уравнений состояния более точных, чем уравнение Ван-дер-Ваальса. Часть из них основана на его уточнении, другие получены иным путем. Их обилие свидетельствует о сложности проблемы получения уравнения состояния реального газа и о том, что ни одно из этих уравнений не является универсальным, т.е. не позволяет строго количественно определить  $p$ - $V$ - $T$ -зависимость в любых условиях для любых газов.

Аналогично следует рассуждать и относительно смеси газов. Закон Дж. Дальтона для нее не применим — введение новых частиц в сосуд, наполненный данным газом, может существенно повлиять на взаимодействие различных частиц и тем самым на давление, которое они оказывают.

Часто на практике полезно применять уравнение состояния в виде

$$pV = zRT,$$

где  $z$  — *коэффициент сжимаемости*; безразмерный параметр, который зависит от температуры, давления и вида газа.

Законы идеального газа можно рассматривать как частный случай данного уравнения (когда  $z = 1$ ). Анализ экспериментальных данных показывает, что при достаточно высокой температуре  $z$  непрерывно возрастает с давлением, а при достаточно низкой температуре проходит через минимум. Последнее обусловлено тем, что взаимное притяжение приводит к уменьшению объема — большему, чем увеличение давления; но при значительном сближении частиц начинает сказываться влияние собственного объема частиц и тогда уменьшение  $V$  проявляется меньше, чем у идеального газа.

Высокие давления изменяют структуру вещества в том же направлении, что и низкие температуры. При этом объем газа сильно уменьшается, во столько же раз возрастает его плотность, и по своей внутренней структуре газ становится

более похож на жидкость. Смешиваемость газов между собой ограничивается, появляется способность к растворению многих веществ. Кроме того, некоторые газы способны переходить в *газокристаллическое состояние*, в котором их молекулы располагаются относительно друг друга в определенном порядке, «упаковываясь» в кристаллические структуры, но не вследствие большого взаимодействия между ними (как в твердом веществе), а из-за недостатка свободного пространства. Например, гелий, оксид углерода(IV), хлорид фосфония ( $\text{PH}_4\text{Cl}$ ) при очень высоких давлениях переходят в указанное выше состояние. Оказалось также, что при высоких давлениях вещества могут переходить в твердое состояние без промежуточного перехода в жидкое состояние, как, например, оксид углерода(IV).

## 4.2. Жидкое состояние вещества

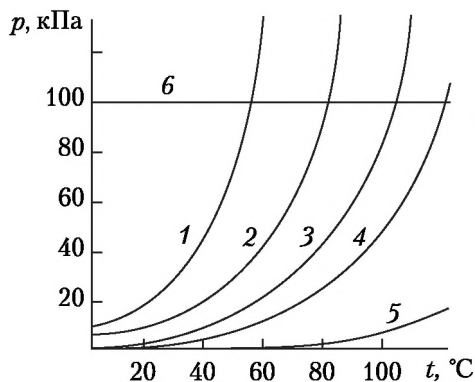
Жидкое и твердое состояния вещества называют *конденсированным состоянием*, так как процесс превращения газа (пара) в жидкость или в твердое тело обозначается термином «конденсация». При повышении давления расстояние между частицами газа уменьшается и все больше проявляются силы притяжения молекул. При некотором давлении (величина которого зависит от природы вещества и температуры) происходит превращение газа в жидкость — конденсация газа. Жидкое состояние вещества — это состояние, промежуточное между твердым (кристаллическим) и газообразным. При определенном давлении жидкое состояние конкретного вещества термодинамически устойчиво в определенном интервале температур, который зависит от величины давления и от природы жидкости. Верхний температурный предел устойчивого жидкого состояния — *температура кипения*, выше которой жидкость при постоянном давлении находится в газообразном состоянии (в виде пара). Нижний предел устойчивого существования жидкости — *температура кристаллизации*. *Температура кипения и температура плавления, измеренные при давлении, равном 101,3 кПа, называются нормальными.*

В жидком состоянии расстояния между частицами значительно меньше, чем в газах, поэтому между ними возникают вандерваальсовы взаимодействия: дисперсионные, диполь-дипольные и индукционные. Эти взаимодействия удерживают молекулы около друг друга и приводят к некоторому

их упорядочению или объединению частиц. Относительно небольшие группы частиц, объединенных теми или иными силами, получили название *кластеров*. В случае объединения одинаковых частиц кластеры в жидкости называются *ассоциатами*. Так как упорядочение происходит на уровне относительно небольших групп частиц, то говорят о существовании в жидкости ближнего порядка. Степень упорядоченности повышается с увеличением полярности молекул, так как при этом растут вандерваальсовы силы. Особенно значительно упорядочение при образовании водородных связей между молекулами. У жидкостей с водородными связями между молекулами (например, у воды, фтороводорода, аммиака) проявляются аномальные свойства.

Однако даже водородные связи и тем более вандерваальсовы силы относительно непрочны, поэтому молекулы в жидком состоянии находятся в непрерывном движении. Непрерывное хаотическое движение частиц в жидкости получило название *броуновского движения*, по имени английского ученого К. Броуна, который впервые наблюдал это явление. Скорость движения и энергия отдельных молекул в жидкости различаются. Для жидкого состояния также применимо распределение молекул по скоростям и энергиям Максвелла — Больцмана (см. рис. 4.1 и 4.2). Вследствие непрерывного движения отдельные молекулы, обладающие относительно высокой энергией, могут вырываться из жидкости и переходить в газообразное состояние. Этот процесс называется *испарением* жидкости. Склонность жидкости к испарению называют *летучестью*. Чем меньше силы межмолекулярного взаимодействия, тем выше летучесть жидкости. Вследствие испарения растет соответственно давление пара данной жидкости в газовой фазе над жидкостью. При повышении давления пара ускоряется обратный процесс — захват молекул жидкостью, т.е. *конденсация* пара. При некотором давлении скорости испарения и конденсации пара становятся равными. Такое давление получило название *давления насыщенных паров жидкости*. С увеличением энергии взаимодействия между молекулами при одной и той же температуре давление насыщенных паров уменьшается (рис. 4.4).

Особенно заметно снижение давления насыщенных паров у жидкостей, у которых между молекулами возникают водородные связи. Давление насыщенных паров *p*



**Рис. 4.4. Давление насыщенных паров некоторых жидкостей:**

ацетона (1), этанола (2), воды (3), уксусной кислоты (4) и этиленгликоля (5). Температура кипения жидкостей при нормальном давлении (6)

растет с увеличением абсолютной температуры по экспоненциальному закону:

$$p = A \exp\left(-\frac{B}{RT}\right),$$

где  $A$  и  $B$  — константы.

При парциальном давлении насыщенных паров жидкости, равных атмосферному давлению, образуются пузырьки газа жидкости и начинается кипение. Температура кипения возрастает с увеличением энергии взаимодействия между молекулами (см. табл. 3.3, рис. 4.4) и с увеличением давления. Поэтому, например, в закрытых сосудах скорость приготовления пищи выше, чем в открытых, а в горах ниже, чем на равнине.

Большую роль в формировании взглядов на природу жидкого состояния сыграло открытие Д. И. Менделеевым критического состояния вещества (1860 г.), экспериментально изученного Т. Эндрюсом (1869 г.). Критическим называется такое состояние, при котором жидкая фаза и ее насыщенный пар в состоянии равновесия имеют одинаковые физические свойства. В критическом состоянии становятся равными плотности, а также удельные объемы жидкости и ее насыщенного пара. Теплота испарения в критическом состоянии равна нулю. На диаграммах состояния

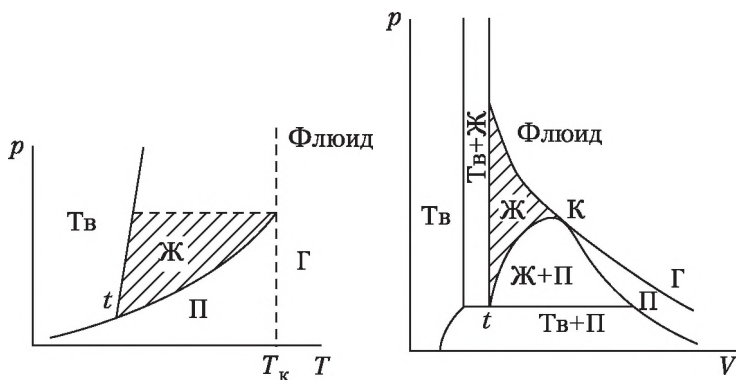


Рис. 4.5.  $p$ - $T$ - и  $p$ - $V$ -проекции трехмерной фазовой диаграммы состояния вещества:

К — критическая точка;  $t$  — тройная точка; заштрихованы области существования жидкости

однокомпонентных систем (рис. 4.5) критическое состояние описывается так называемой *критической точкой*, координаты которой представляют собой важные константы вещества, называемые *критическими параметрами*, зависящими от природы вещества. Значения критических температур ( $T_K$ ), давлений ( $p_K$ ) и удельных объемов для некоторых веществ приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

**Критические параметры некоторых веществ**

Вещество	Формула	Температура $T_K$ , К	Давление, $p_K$		Плотность $\rho_K$ , г/см <sup>3</sup>
			кПа/м <sup>2</sup>	атм.	
Водород	H <sub>2</sub>	33,2	1297	12,8	0,031
Гелий	He <sub>2</sub>	5,2	229	2,25	0,07
Азот	N <sub>2</sub>	123,2	3905	38,54	0,311
Кислород	O <sub>2</sub>	154,8	5075	50,1	0,41
Хлор	Cl <sub>2</sub>	417,1	7700	76,1	0,573
Бром	Br <sub>2</sub>	584,2	10330	102	1,18
Фтороводород	HF	461	6490	63	0,29
Хлороводород	HCl	327,5	8258	81,5	0,42

Окончание табл. 4.3

Вещество	Формула	Температура $T_k$ , К	Давление, $p_k$		Плотность $\rho_k$ , г/см <sup>3</sup>
			кПа/м <sup>2</sup>	атм.	
Бромоводород	HBr	363,1	8507	84	0,84
Вода	H <sub>2</sub> O	647,3	22100	218,3	0,32
Сероводород	H <sub>2</sub> S	373,5	9010	88,9	0,319
Аммиак	NH <sub>3</sub>	405,5	11260	111,3	0,235
Метан	CH <sub>4</sub>	190,7	4710	45,6	0,16
Серовуглерод	CS <sub>2</sub>	552,1	7900	78	0,44

Открытие критического состояния способствовало выяснению различий между парами и истинными газами, а также разработке научных основ сжижения газов.

В работах Д. И. Менделеева показан условный характер этих различий. Оказалось, что любое вещество можно перевести из газообразного состояния в жидкое посредством сжатия, если только вещество находится при температуре ниже критической. При температурах выше критической нет различий между жидким и газообразным состояниями — существует единое аморфное состояние, называемое *флюидным* или *флюидом*, а также *мезоморфным*. Взаимосвязь жидкого состояния с другими агрегатными состояниями поясняет рис. 4.5.

Структура жидкости очень чувствительна к изменениям температуры. При температурах, близких к температуре плавления, строение жидкости приближается к строению твердого тела, так как содержит зачатки кристаллической структуры, и наоборот, при температурах, близких к температуре кипения, упорядоченность в расположении частиц жидкости сводится к минимуму и начинается интенсивное испарение. С точки зрения строения вещества жидкое состояние является самым переменчивым и многообразным, а поэтому и наименее изученным.

Первая количественная теория жидкого состояния, принадлежавшая Я. Д. Ван-дер-Ваальсу, относится к середине 70-х гг. XIX в. Согласно этой теории для жидкости и газа характерна полная хаотичность движения и расположе-

ния молекул и возможен непрерывный переход из жидкого в газообразное состояние при любых температурах ниже критической. Теория Ван-дер-Ваальса не указывала принципиальных различий между жидким и газообразным состояниями. Ван-дер-Ваальс вывел универсальное уравнение для жидкого и газообразного состояний, которое предсказывало для области температур ниже критической определенную зону давлений, где может иметь место непрерывный переход из газообразного состояния в жидкость.

Первые рентгенографические исследования жидкостей внесли изменения в представления о природе жидкостей. Впервые рентгенограммы жидкостей были получены русским физиком А. А. Лебедевым. На основании полученных рентгенограмм возникли новые представления о природе жидкого состояния: жидкость состоит из множества агрегатов молекул, внутри которых частицы расположены в определенном порядке, подобно порядку в кристаллах. Такие агрегаты часто называют *сиботаксическими группами*. Идея о существовании сиботаксических групп впервые была выдвинута в 1927 г. американским физиком Г. Стюартом, который предположил, что существование этих групп весьма кратковременно: в результате теплового движения одни из них распадаются, другие образуются в новых местах. Наличие таких упорядоченных агрегатов молекул является причиной существования ближнего и отсутствия дальнего порядка в жидкости. Хаотичность в образовании и распаде сиботаксических групп обуславливает отсутствие в жидкости анизотропности свойств, которая характерна для твердого состояния, т.е. свойства жидкостей одинаковы по всем направлениям. Ближний порядок усиливается с понижением температуры и особенно отчетливо обнаруживается в жидкостях, охлажденных ниже температуры кристаллизации. Сопоставление рентгенограмм кристаллов, жидкостей и стекол показало, что рентгенограммы стекла аналогичны рентгенограммам жидкостей. Поэтому *стекло можно рассматривать как сильно переохлажденную жидкость*.

Тепловое движение молекул веществ в жидком состоянии имеет сходство с движением молекул веществ в кристаллическом и газообразном состояниях. В кристаллах тепловое движение молекул выражается в основном в колебаниях молекул относительно положений равновесия, которые во времени практически не изменяются. Тепловое движение молекул в газах — это в основном их поступательное



перемещение и вращение, направления которых изменяются при соударениях. Движение молекул в жидком состоянии — это сочетание колебательного движения с поступательным перемещением. Колебательные процессы молекул в жидкости, как и в кристаллах, состоят в отклонениях от их положений равновесия. Но в жидком состоянии положения равновесия не фиксированы, а изменяются во времени. Если по соседству с молекулой имеется полость молекулярных размеров, то происходит переход из одного положения равновесия в другое и он осуществляется скачком. Скачкообразное перемещение молекул обычно называют *трансляционным движением*. Оно является причиной текучести жидкости. Количественная теория трансляционного движения разработана Я. И. Френкелем. Основное уравнение этой теории выражает зависимость продолжительности пребывания ( $\tau$ ) молекулы в состоянии равновесия от температуры ( $T$ ):

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT},$$

где  $\tau_0$  — период колебаний молекулы;  $E$  — энергия активации, равная высоте потенциального барьера в процессах перехода молекулы из одного состояния равновесия в другое;  $k$  — постоянная Больцмана.

Для воды  $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$  с, а  $\tau = 1,7 \cdot 10^{-9}$  с. В одном положении равновесия молекула воды совершает в среднем около 1000 колебаний, после чего происходит перескок в другое положение равновесия. Продолжительность пребывания молекулы в одном положении равновесия, т.е. между двумя последовательными перескоками, иногда называют *временем «оседлой» жизни*. Из приведенного примера видно, что большую часть времени молекулы жидкости проводят в положениях равновесия, т.е. ведут «оседлый» образ жизни. При отсутствии внешних воздействий перескоки молекул из одного положения равновесия в другое происходят хаотично во всех направлениях, что приводит к самопроизвольному перемешиванию молекул. Если на жидкость производится внешнее воздействие, то в направлении этого воздействия перескоки становятся более частыми, что и приводит к течению жидкости. В соответствии с вышеуказанным соотношением продолжительность «оседлой» жизни уменьшается с увеличением температуры и зависит от природы жидкости. На основе теории трансляционного движения Френкель объяснил зависимость вязкости и молекулярной диффузии от температуры.



Свойства жидкостей зависят от природы структурных единиц и от природы межчастичного взаимодействия. Различают жидкости: *моноатомные* (сжиженные благородные газы), *молекулярные*, *ионные* (расплавленные соли), *металлические* (расплавленные металлы), *жидкие полупроводники*. Некоторые из перечисленных классов имеют разновидности. Так, молекулярные жидкости могут быть с водородными связями и без них (апротонные жидкости). Наиболее хорошо изучены моноатомные жидкости, а также расплавленные металлы. Из молекулярных жидкостей наибольшее внимание исследователей было уделено воде.

**Современная теория жидкого состояния** базируется на статистической термодинамике. Она одновременно является и теорией реальных газов. В ней в модифицированном виде используются как идеи Я. Д. Ван-дер-Ваальса, так и идеи Я. И. Френкеля и П. Дебая. Большой вклад в создание расчетного аппарата важнейших свойств жидкости внесен Н. Н. Боголюбовым, М. Борном, Х. Грином, Дж. Кирквудом, И. З. Фишером, А. Ф. Скрышевским и др. Статистическая теория использует представления о наличии ближнего порядка как в жидком, так и в газообразном состояниях, т.е. она на новой основе возродила идею Я. Д. Ван-дер-Ваальса. Теория устанавливает связь между важнейшими термодинамическими характеристиками и микроструктурой жидкости путем применения радиальной функции распределения, а также выводит универсальное уравнение состояния, которое выражает связь основных параметров (давления, объема, температуры) с радиальной функцией и межмолекулярным потенциалом, который представляет собой сложную функцию расстояний между молекулами и зависит от их расположения, строения и состава.

Современная теория межмолекулярного взаимодействия не завершена и не обеспечивает получения строгих количественных соотношений, выражающих зависимость энергии взаимодействия от молекулярных характеристик и строения жидкости. Поэтому при расчете межмолекулярного потенциала используют эмпирические и полумпирические уравнения. Межмолекулярное взаимодействие рассматривается как сумма эффектов взаимодействий двух, трех, четырех, пяти и шести молекул. Для парных взаимодействий межмолекулярный потенциал ( $\Phi$ ) наиболее часто выражают уравнением Ленард-Джонса:

$$\Phi = 4\epsilon \left[ \left( \frac{d}{r} \right)^{12} - \left( \frac{d}{r} \right)^6 \right],$$

где  $d$  — диаметр частицы;  $\epsilon$  — потенциал в минимуме кривой, выражающей зависимость  $\Phi$  от межмолекулярного расстояния  $r$ .

Уравнение состояния жидкости, вытекающее из статистической теории, по своему виду напоминает уравнение Камерлинг — Оннеса:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + A(T)p + B(T)p^2 + \dots,$$

где  $A(T)$ ,  $B(T)$  — первый и второй вириальные коэффициенты, которые вычисляются с помощью сложных уравнений.

Ввиду сложности математических вычислений статистической суммы (суммы состояний — интеграла по состояниям) с помощью строгой статистической теории получены практически важные результаты лишь для некоторых наиболее простых случаев жидкого состояния. В связи с этим наряду со строгой теорией развиваются также приближенные варианты теории: теория свободного объема и дырочная теория, которые используют более простой математический аппарат.

В теории свободного объема реальный объем жидкости рассматривается как совокупность ячеек, число которых равно числу молекул. Каждая молекула движется в своей ячейке под действием усредненной силы, создаваемой всеми остальными молекулами. Так как силы межмолекулярного взаимодействия являются быстроубывающими, то реальный расчет межмолекулярного взаимодействия сводится к учету взаимодействия молекул лишь с их ближайшим окружением. Объем, в котором движется молекула,  $V_f$  в этой теории называется *свободным объемом*. Его величина меньше среднего объема ячейки, так как область ячейки вблизи ее границ недоступна для движения молекулы из-за наличия сил отталкивания. Понятие свободного объема является центральным в этой теории. С ним связано и название самой теории. Теория дает расчетные уравнения, связывающие свободный объем со средним объемом, с температурой и с усредненным потенциалом взаимодей-

ствия молекулы со всем ее окружением  $\chi(0)$ . В частности, молярная энергия Гиббса определяется соотношением:

$$G = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V_f}{h^3} - R \ln \sigma - \frac{\chi(0)N}{2},$$

где  $m$  — масса молекулы;  $\sigma$  — параметр, зависящий от природы жидкости, численное значение которого лежит в интервале от 1 (для кристалла) до  $e$  (идеальный газ);  $\chi(0)$  — средняя энергия взаимодействия молекулы, находящейся в центре ячейки, со своим окружением;  $N$  — постоянная Авогадро.

Величина  $RT \ln \sigma$  получила название *коллективной энергии Гиббса*.

Из этого соотношения методом формальной термодинамики могут быть получены уравнения для расчета энтропии, энтальпии и других термодинамических характеристик жидкости.

*Дырочная теория жидкости* также рассматривает движение молекул в ячейках. Допускается, что число ячеек значительно больше числа молекул. В связи с этим часть ячеек не заполнена молекулами. Такие ячейки называются дырками. С этим понятием связано и название самой теории. Число ячеек определяется из анализа основного термодинамического условия равновесия — минимального значения энергии Гиббса. Для расчета основных термодинамических характеристик используются, как и в теории свободного объема, понятия и уравнения статистической термодинамики. Результаты, полученные с помощью теории свободного объема и дырочной теории, во многих случаях согласуются с опытными данными. Методами статистической механики удалось также получить уравнения для расчетов ряда неравновесных процессов: вязкое течение жидкости, теплопроводность и др. Уравнения связывают характерные константы процессов (коэффициенты теплопроводности, вязкости) со свойствами молекул и с межмолекулярным взаимодействием.

Таким образом, с помощью статистической теории достигнуто более глубокое понимание природы жидкого состояния, но к настоящему времени универсальная статистическая теория жидкого состояния еще не завершена и продолжает интенсивно развиваться.

Как показывает эксперимент, частицы жидкости совершают в секунду  $10^{12}$ — $10^{13}$  колебаний, находясь в определен-

ном месте в течение  $10^{-11}$ — $10^{-10}$  с. Следовательно, до перехода в новое положение или до перестройки структуры вокруг нее частица успевает совершить от 10 до 1000 колебаний. Иными словами, только от 0,1 до 10% колебательных движений частицы приводят к ее перемещению в пространстве. В этом проявляются черты сходства жидкого тела с твердым, в котором почти ни одно колебание молекулы (или атома) не сопровождается ее переходом на другое место. Но если твердое тело характеризуется практически неизменным относительным расположением частиц, то в жидкости в результате теплового движения частиц структура в отдельных местах уплотняется за счет других мест, где она становится более рыхлой. Такие постоянные кратковременные местные изменения в структуре жидкости получили названия *флуктуаций*, из-за чего сама структура становится «размытой», искаженной.

Под действием внешних сил (например, силы тяжести) перемещение отдельных скоплений частиц в жидкости, т.е. флуктуация ее плотности, становится направленной. В результате жидкость течет, т.е. перемещается, с изменением своей формы, но с сохранением общего объема (при отсутствии испарения) в сторону приложенной силы. Таким образом, *текучесть* — это специфическое свойство жидкого тела, вызванное ограниченной подвижностью его структурных единиц.

Обычно текучесть жидкости характеризуют обратной ей величиной, называемой *вязкостью* или *внутренним трением* и обозначается  $\eta$  (греч. — эта). Физический смысл вязкости заключается в сопротивлении жидкости передвижению одного ее слоя относительно другого. Количественно вязкость может быть определена силой трения  $F$ , необходимой для смещения одного слоя вещества относительно другого, отстоящего от него на расстояние  $\Delta l$  (м), со скоростью  $\Delta \bar{v}$  (м/с), если площадь соприкосновения слоев равна  $S$  (м<sup>2</sup>):

$$F = \eta S \frac{\Delta \bar{v}}{\Delta l},$$

где  $\eta$  — коэффициент пропорциональности (или вязкость), величина которого зависит от природы вещества (Па·с).

Вязкости разных жидкостей сильно различаются между собой. Для бензола, воды и этанола вязкости при 20°С равны соответственно  $6,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,05 \cdot 10^{-4}$  и  $1,2 \cdot 10^{-4}$  Па·с.

Для глицерина, молекулы которого способны к образованию трех и более *H*-связей, вязкость значительно выше (1,5 Па·с).

*Вязкость жидкостей уменьшается с ростом температуры*, что связано с уменьшением сил взаимодействия между частицами. Например, вязкость воды при ее нагревании от 0 до 90°C падает в 5 раз. Поэтому горячие растворы фильтруются быстрее, чем холодные.

*У газов с повышением температуры вязкость увеличивается*. Это говорит об иных причинах внутреннего трения в газах, заключающихся в диффузии молекул (или атомов) газа из одного слоя в другой при взаимном перемещении этих слоев. Диффузия вносит свой вклад и в вязкость жидкости, но гораздо меньший, чем межмолекулярное взаимодействие. Тепловое движение молекул вещества обуславливает его способность к диффузии, т.е. к самопроизвольному переходу вещества в те области пространства, где его концентрация приближается к нулю. Способность к диффузии объясняет стремление веществ к взаимному смешению, что проявляется в самых различных природных и искусственных процессах испарении, растворении, осмосе и т.п.

Молекулы или атомы, находящиеся в глубине вещества и на его поверхности, испытывают неодинаковое притяжение со стороны соседних частиц. «Глубинная» частица со всех сторон окружена своими партнерами, и силы притяжения, действующие на нее, взаимно уравновешиваются. Частицы поверхностного слоя испытывают притяжение со стороны частиц внутренних слоев вещества и стремятся втянуться внутрь. Поэтому и вся поверхность находится в состоянии натяжения. Особенно отчетливо это состояние проявляется для поверхностей раздела жидкость — газ и жидкость — жидкость, когда жидкость в силу своей текучести стремится принять форму шара, обладающего, как известно, минимальной *удельной поверхностью* (поверхность, отнесенная к единице массы тела). Этому препятствует сила тяжести, и в среде газа лишь маленькие капли жидкости являются сферическими. Однако по мере увеличения плотности среды объем капли с сохранением ее шарообразности может быть увеличен.

Для увеличения поверхности вещества (его дробления) требуется совершить работу. Величиной этой работы, отнесенной к единице поверхности, характеризуют *поверхностное натяжение* ( $\sigma$ ). Поверхностное натяжение различных

жидкостей неодинаково, так как оно зависит в первую очередь от энергии взаимодействия между молекулами (или атомами) в жидкости. При 20°C для этанола  $\sigma = 2,2$  Н/м, для бензола — 2,89, для воды — 7,26, для ртути — 47,16 Н/м. Поэтому разные жидкости при равных условиях образуют капли различного диаметра.

При нагревании жидкости энергия теплового движения ее частиц начинает превышать энергию взаимодействия между ними, и поверхностное натяжение уменьшается по следующему уравнению:

$$\sigma = \sigma_0 - K_\sigma T,$$

где  $\sigma_0$  и  $K_\sigma$  — константы.

### Стеклообразное состояние

Стеклообразное состояние возникает при охлаждении жидкости в том случае, если очень мала скорость образования центров кристаллизации и если очень сильно увеличивается вязкость с понижением температуры. Стекла — это изотропные твердые материалы, получаемые переохлаждением расплавленных неорганических и органических соединений. В отличие от твердых кристаллических тел стекла при нагревании постепенно размягчаются и переходят в жидкое состояние в некотором интервале температур без скачкообразного изменения свойств и поглощения тепла.

Рентгенографические исследования стекла показали наличие в нем ближнего порядка, который наблюдается в обычных жидкостях, и отсутствие дальнего порядка, характерного для кристаллов. Это означает, что *стекло по своей природе является переохлажденной жидкостью*, т.е. жидкостью, существующей ниже ее нормальной температуры кристаллизации.

Наиболее легко стеклообразное состояние получают у высокомолекулярных, полимерных веществ, молекулы которых имеют малые коэффициенты диффузии и пониженную способность к вращению. Стекло обладает слабо выраженной текучестью, которая обнаруживается только при длительных наблюдениях. Так, замечено, что старое оконное стекло несколько толще в нижней части по сравнению с верхней вследствие течения стекла. Если стекло нагревается, то в зоне температур, где имеет место переход в нормальную жидкость, наблюдается прохождение теплоты через максимум. Если после образования стекла



прошло небольшое время (несколько часов), то обратный переход в обычную жидкость в процессе нагревания протекает обратимо.

Стекло термодинамически неустойчиво. При длительном хранении, а также при наличии благоприятных условий для образования центров кристаллизации, оно частично или полностью переходит в кристаллическое состояние.

Известно много жидкостей, которые при охлаждении переходят в стеклообразное состояние. К их числу относятся расплавленные смеси силикатов кальция и натрия. Эта смесь образует обычное стекло, широко используемое в быту и технике. Расплавленная смола при охлаждении дает стеклообразный продукт. Расплавленный сахар и многие полиспирты часто можно получить при охлаждении в стеклообразном состоянии. В стеклообразном состоянии получают многие оксиды, в том числе оксиды кремния, бора, фосфора, циркония, лития, натрия, калия, кальция, свинца и других элементов путем охлаждения их расплавов. Многие органические полимеры (полиметилакрилат, поликарбонаты, полистирол, поливинилхлорид и др.) также могут быть получены в стеклообразном состоянии.

Частично закристаллизованные стекла называют *ситаллами*. Их получают введением в стекла катализаторов, ускоряющих образование центров кристаллизации. При этом размер микрокристаллов составляет менее 1 мкм, а содержание кристаллической фазы в стекле может изменяться от 25 до 95%. Путем введения в стекло различных катализаторов можно получать различные кристаллические фазы и таким путем получать ситаллы с различными заданными свойствами. Ситаллы обладают более высокими механическими и термическими свойствами по сравнению с исходным стеклом. В настоящее время ситаллы находят широкое применение в качестве материалов для изготовления жаростойкой небьющейся посуды, а также аппаратуры для космической и других областей техники.

Стекло широко и издавна используется в качестве прозрачного материала для зданий, различных автомашин и т.п., а также в качестве важнейшего материала при изготовлении оптических приборов: микроскопов, телескопов, перископов, оптических прицелов и др. Применение таких приборов во многом обусловило прогресс в развитии ряда естественных наук (биологии, астрономии) и различных областей техники, в том числе военной. На основе приме-

нения тонких стеклянных волокон создаются новые, более эффективные средства связи.

### 4.3. Твердое состояние вещества

Твердые тела, в отличие от жидких и газообразных, характеризуются самостоятельной формой и большим сопротивлением сдвигу, что определяется их внутренним строением. Частицы твердого тела так прочно связаны друг с другом, что их средняя потенциальная энергия больше средней кинетической энергии. Поэтому движение частиц весьма ограничено: частицы в твердом теле не могут перемещаться с места на место, а лишь совершают небольшие колебания относительно некоторых положений, в которых силы взаимодействия между всеми соседями уравнивают друг друга.

Твердые тела, для которых характерно строго упорядоченное расположение частиц, являются *кристаллами*. Твердые тела, не имеющие строго упорядоченного расположения частиц, называются *аморфными*; их можно уподобить по внутреннему строению жидкостям, обладающим большой вязкостью. Характерной особенностью кристалла является *анизотропия* свойств, т.е. неодинаковость его механических, электрических и некоторых других свойств по различным направлениям в пространстве. В отличие от кристаллов аморфные тела подобно жидкостям *изотропны*, т.е. имеют одинаковое значение данного свойства при измерении в любом направлении внутри вещества. Другое отличие кристаллов от аморфных тел связано с их плавлением. При нагревании кристалла его температура постепенно повышается до температуры плавления. В дальнейшем процессе температура не меняется до тех пор, пока весь кристалл не расплавится. При нагревании аморфного тела, например куска стекла, происходит его постепенное размягчение, так что можно указать только интервал температур, в котором произошло изменение агрегатного состояния. Аморфные тела обнаруживают текучесть, т.е. меняют свою форму в результате длительного воздействия небольших нагрузок.

Внешняя форма кристалла отличается наличием плоских *граней*, которые самопроизвольно возникают в процессе его роста. Линия пересечения двух граней называется *ребром*, а точка, в которой сходятся три или более грани,



называется *вершиной*. Определенное сочетание этих геометрических элементов и создает неповторимое многообразие существующих кристаллических форм. Условия роста кристалла оказывают значительное влияние на его форму, поэтому кристаллы одного и того же вещества могут иногда выглядеть по-разному. Несмотря на то что форма граней может сильно изменяться, углы между соответствующими гранями остаются постоянными в кристаллах данного вещества независимо от условий кристаллизации. Это положение составляет сущность одного из основных законов кристаллографии — *закона постоянства двугранных углов*.

*Симметрия* кристаллов является тем характерным признаком, с помощью которого можно провести классификацию кристаллических форм. Симметричные кристаллы обладают одним или несколькими *элементами симметрии*, которыми являются: *центр симметрии*, *оси* и *плоскости*. В кристаллах возможны только вполне определенные наборы элементов симметрии. Математический анализ различных наборов или классов симметрии показал, что их число равно 32. Это означает, что не существует кристалла, который нельзя было бы описать с помощью одного из этих наборов.

Рассмотрение закономерного расположения атомов в кристалле приводит к исключительно важному понятию — трансляции. Как известно, *трансляцией* называется поступательный перенос или повторение некоторых материальных объектов. Она характеризуется *направлением* и *периодом* — минимальным расстоянием между двумя положениями данного объекта. В процессе переноса объекта можно отвлечься от его конкретной формы и просто заменить его материальной точкой.

Трансляция может осуществляться в одном, двух или трех направлениях одновременно. Примером трансляции точки в двух направлениях можно считать расположение атомов в плоском слое. При наличии трех трансляций, не лежащих в одной плоскости, возникает пространственная система точек. Соединив точки прямыми линиями, совпадающими с направлениями трансляций, получаем *пространственную решетку*, которая является геометрическим образом *кристаллической решетки*. Точки, регулярное расположение которых в пространстве создает решетку, называются *узлами решетки*.

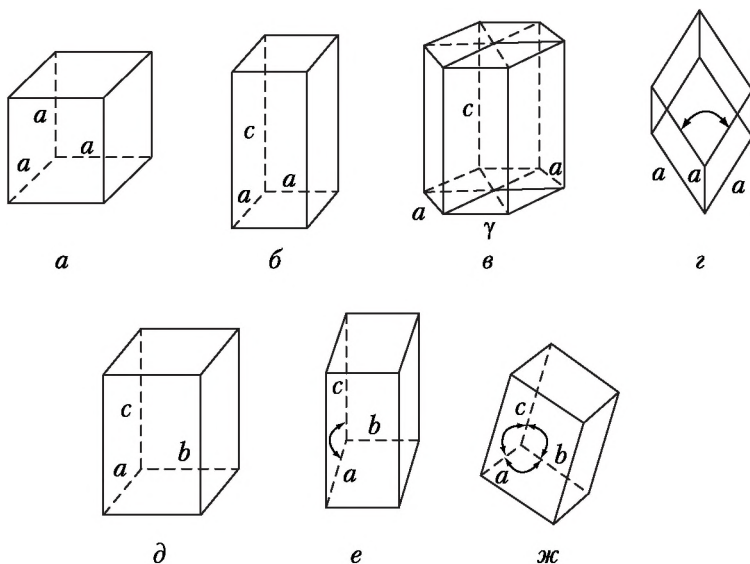
Кристаллические решетки характеризуются энергией и постоянной кристаллической решетки, а также коорди-

национным числом. *Координационным числом* называется число частиц, непосредственно примыкающих к данной частице в кристалле. Чем больше координационное число, тем плотнее упаковка кристалла, т.е. тем большую долю объема занимают частицы вещества. *Постоянная решетки* характеризует расстояния между центрами частиц, занимающих узлы в кристалле, в направлении характеристических осей, которые совпадают с направлениями основных граней. *Энергией кристаллической решетки* называют энергию, необходимую для разрушения одного моля кристаллического вещества и удаления частиц за пределы их взаимодействия. Основной вклад в энергию кристаллической решетки вносит энергия химической связи между частицами в решетке. Единицей измерения энергии решетки, как и энергии химических связей, является кДж/моль.

С точки зрения геометрии решетка кристалла состоит из *элементарных ячеек*, имеющих форму параллелепипедов. В результате трансляции элементарной ячейки в трех направлениях весь объем кристалла целиком заполнен ячейками. Отсюда следует, что симметрия элементарной ячейки должна отражать симметрию кристалла в целом. Длины ребер элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  при ее вершине называются *параметрами ячейки* или *параметрами решетки*. За единицу измерения вдоль ребер решетки принимают расстояния между узлами. В общем случае, когда  $a \neq b \neq c$ , по каждой оси получается свой масштаб длины.

Впервые четкую классификацию и систематизацию типов кристаллических решеток предложил русский кристаллограф Е. С. Федоров в книге «*Das Kristallreich*» («Богатство кристаллов»), изданной в 1910 г. в Германии. Однако на русский язык эта книга была переведена только в 1955 г. Согласно современной классификации имеются семь основных типов ячеек (рис. 4.6), которые различаются как постоянными решетками  $a$ ,  $b$  и  $c$ , так и углами между характеристическими осями  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (табл. 4.4). Кроме основных элементарных ячеек имеются еще элементарные ячейки (рис. 4.6), являющиеся как бы производными от основных, например кубическая объемноцентрированная и кубическая гранецентрированная (рис. 4.7).

Тип кристаллической системы определяется природой и размерами частиц, видом химических связей между ними, температурой и другими факторами. Частицы размещаются в решетке таким образом, чтобы энергия системы



**Рис. 4.6. Геометрические фигуры, отвечающие элементарным ячейкам:**

*a* — кубической; *б* — тетраэдрической; *в* — гексагональной;  
*г* — ромбоэдрической; *д* — орторомбической;  
*е* — моноклинной; *ж* — триклинной

*Таблица 4.4*

**Постоянные элементарных ячеек и углы между характеристическими осями**

Тип элементарной ячейки	Постоянные решетки	Углы между характеристическими осями
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Орторомбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

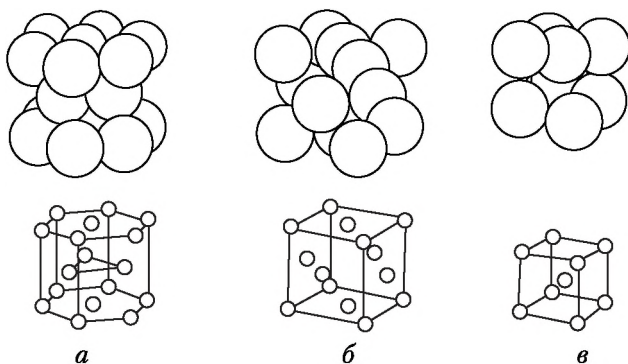


Рис. 4.7. Трехмерное изображение упаковок шаров:

*a* — гексагональная; *б* — кубическая гранецентрированная;  
*в* — кубическая объемно-центрированная

была минимальна. Для частиц сферической (шарообразной) формы это достигается при максимальном координационном числе, т.е. при наиболее плотной упаковке (рис. 4.7).

Так, например, в гексагональной упаковке кристаллизуются бериллий, магний, цинк, а медь, серебро, золото и платиновые металлы имеют структуру кубической плотнейшей упаковки. Такая же координация характерна и для кристаллов благородных газов. Координационное число в обоих типах плотнейших упаковок максимально и равно 12.

Как бы тесно ни были сгруппированы «шары», между ними неизбежно остаются пустоты. Геометрический расчет показывает, что «шары» в плотнейших упаковках занимают 74% от общего объема. Следовательно, между «шарами» основного размера можно разместить некоторое количество «шаров» меньшего размера, что и происходит в ряде твердых тел. Структурный анализ металлов выявляет, что кроме гексагональной и кубической плотнейшей упаковки ряд металлов имеет *объемно-центрированную кубическую структуру*. Таковы, например, все щелочные металлы. Эта структура уже не является плотнейшей упаковкой и получается из нее при равномерном раздвижении всех «шаров» основного слоя. Последующие слои добавляются так, чтобы каждый «шар» касался четырех соседей снизу

и четырех сверху. Таким образом, координационное число понижается в такой структуре до 8, а объем, занимаемый «шарами», составляет около 68%.

Некоторые вещества близкой химической природы образуют одинаковые кристаллические структуры: такие вещества называют *изоморфными*. В таких структурах частицы могут замещать друг друга, например  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  или  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$ , а также  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в квасцах (например, алюмокалиевые квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). При замещении даже части ионов могут изменяться свойства вещества. При замещении части  $\text{Al}^{3+}$  в корунде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на ионы  $\text{Cr}^{3+}$  прозрачные кристаллы становятся красными (рубины), а при замещении на ионы  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  — синими (сапфиры).

Многие соединения могут существовать также в двух или более кристаллических модификациях. Такое явление называется *полиморфизмом*. В качестве примера полиморфизма можно указать на существование  $\text{SiO}_2$  в виде гексагонального кварца, ромбического тридимита и кубического кристобалита. Полиморфные модификации существуют и у большинства простых веществ, в этом случае они называются аллотропными (по форме) модификациями. В качестве примера можно назвать аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, карбин и сферической формы фуллерены ( $\text{C}_{60}$  —  $\text{C}_{70}$ ). Карбин с гексагональной решеткой и *sp*-гибридизацией углерода был открыт в 1968 г. (А. Сладков, Россия), а фуллерены — в 1973 г. теоретически (Д. Бочвар, Россия) и в 1985 г. экспериментально (Г. Крото и Р. Смолли, США), испаряя графит в инертной атмосфере.

По природе частиц в узлах кристаллической решетки и химических связей между ними можно все кристаллы подразделить на *молекулярные, атомно-ковалентные, ионные и металлические* (табл. 4.5). Кроме того, существуют кристаллы со смешанными, химическими связями.

Большинство органических веществ в твердом состоянии образует *молекулярные кристаллы*. Сюда же относятся и такие неорганические вещества, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$  и др. Каждая из отдельных молекул построена преимущественно с участием ковалентных связей, а между молекулами в кристалле действуют более слабые вандерваальсовы силы. Если молекулы неполярны и не способны к образованию водородных связей,

Таблица 4.5

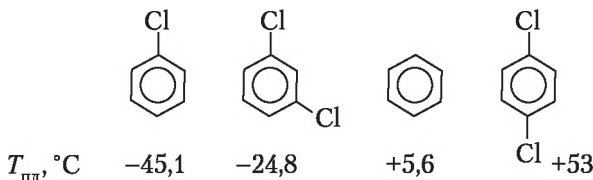
Типы кристаллов и свойства веществ

Вид частиц в узлах. Свойства веществ	Тип кристаллов			
	Молекулярные	Атомно-ковалентные	Ионные	Металлические
Частицы	Молекулы	Атомы	Ионы	Атом-ионы
Тип связей между частицами	Вандерва-льсовы силы, водородные	Ковалентные	Ионные	Металлические
Энергия связей	Невысокая	Высокая	Высокая	От средней до высокой
Температура плавления	Низкая	Высокая	Высокая	От низкой до высокой
Механические свойства	Мягкие	Очень твердые	Твердые и хрупкие	От мягких до очень твердых
Электрическая проводимость	Диэлектрики	От диэлектриков до полупроводников	Диэлектрики	Электронная
Примеры веществ	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	C, Ge, Si, SiO <sub>2</sub> , SiC	KCl, CaF <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li, Ca, Zn, Ni

то в структуре заметно стремление к плотнейшей упаковке. Кристаллы с полярными молекулами в узлах имеют более высокую прочность и температуру плавления, чем кристаллы с неполярными молекулами. Значительное упрочнение кристаллов обуславливают водородные связи, например кристаллов льда. Из-за направленности водородных связей координационное число и плотность упаковки кристаллов снижаются. Например, координационное число воды в кристаллах льда равно четырем и соответственно плотность льда относительно невысока (меньше плотности жидкой воды).

**Молекулярные кристаллы** характеризуются малой прочностью, заметной летучестью и низкими температурами плавления.

турами плавления, не обладают электрической проводимостью. Интересное влияние на температуру плавления оказывает симметрия молекул. В среднем вещества, содержащие более симметричные молекулы, плавятся при более высоких температурах, чем аналогичные соединения с несимметричными молекулами. Это явление проиллюстрируем на примере производных бензола:



**Атомно-ковалентные кристаллы.** В узлах этих кристаллов располагаются атомы, образующие друг с другом прочные ковалентные связи. Это обуславливает высокую энергию кристаллической решетки и соответственно физические свойства веществ. Из-за направленности ковалентных связей координационные числа и плотность упаковки в атомно-ковалентных кристаллах обычно невелики. В кристалле алмаза атом углерода имеет  $sp^3$ -гибридизацию и координационное число 4 (рис. 4.8). Структуру типа алмаза помимо углерода имеют кремний, германий, а также флюорит ( $\text{CaF}_2$ ), рутил ( $\text{TiO}_2$ ) и различные сульфиды, селениды и теллуриды щелочных металлов.

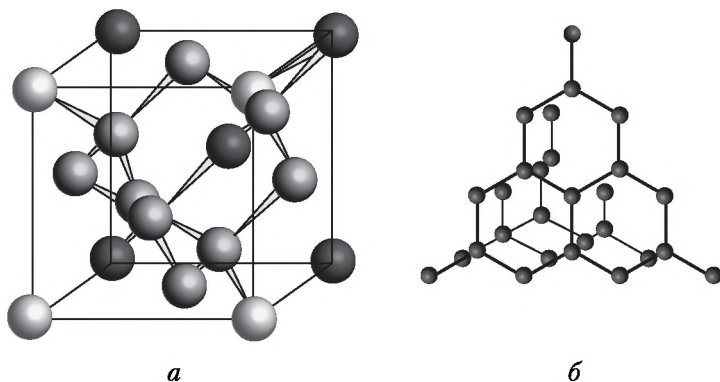


Рис. 4.8. Структура алмаза:

*a* — решетка; *б* — схема направлений химических связей



Атомно-ковалентные кристаллы, как правило, являются плохими проводниками теплоты и электричества. Их отличает высокая твердость, тугоплавкость, практическая нерастворимость в каких-либо растворителях. Однако электрическая проводимость атомно-ковалентных кристаллов может сильно изменяться при наличии незначительных примесей в кристалле других атомов. Например, фосфор при соотношении 1 к  $10^7$  сообщает кристаллам германия значительную «примесную» электрическую проводимость.

**Ионные кристаллы** обладают средней твердостью, достаточно высокими температурами плавления (приблизительно от 600 до  $1400^{\circ}\text{C}$ ), отличаются хрупкостью и плохой электро- и теплопроводностью. В узлах решетки находятся одно- или многоатомные ионы, связь между которыми не имеет специфической направленности и обусловлена электростатическими взаимодействиями. Каждый ион контактирует с несколькими ионами противоположного заряда. Число ионов, окружающих данный ион, зависит как от соотношения зарядов, так и от соотношения размеров рассматриваемых ионов. Так, например, в хорошо известной структуре поваренной соли (рис. 4.9) ионы натрия и хлорид-ионы закономерно чередуются вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, так что координационное число каждого из них равно 6.

**Металлические кристаллы.** Большинство элементов Периодической таблицы химических элементов относятся к металлам, которые характеризуются рядом особых свойств: высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, ковкостью и пластичностью, металлическим блеском и высокой отражательной способностью по отно-

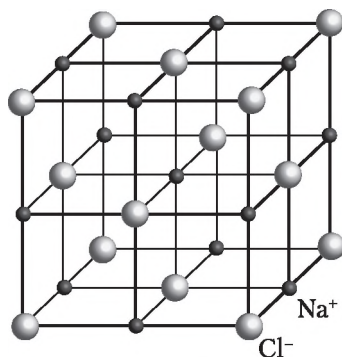


Рис. 4.9. Строение кристаллов поваренной соли



шению к свету. Эти специфические свойства металлов можно объяснить особым типом химической связи, получившей название металлической.

У большинства металлов на внешней электронной оболочке имеется значительное число вакантных орбиталей и малое число электронов. Энергетически более «выгодно», чтобы электроны не были локализованы, а принадлежали всему металлу. Согласно теории свободных электронов в узлах решетки металла находятся положительно заряженные ионы, которые погружены в электронный «газ», распределенный по всему металлу. Таким образом, валентные электроны у металлов не локализованы. Между положительно заряженными ионами металла и нелокализованными электронами существует электростатическое взаимодействие, обеспечивающее устойчивость вещества. Энергия этого взаимодействия является промежуточной между энергиями ковалентных и молекулярных кристаллов. Поэтому элементы с чисто металлической связью (*s*- и *p*-металлы) характеризуются относительно невысокими температурами плавления и твердостью. Наличие электронов, которые могут свободно перемещаться по объему кристалла, обеспечивает высокие электрическую проводимость и теплопроводность, а также ковкость и пластичность металлов. Металлический блеск обусловлен отражением световых лучей электронным «газом», который несколько выходит за границу положительно заряженных ионов. Из-за ненаправленности связей, сферической формы и одинакового размера ионов металлы кристаллизуются, как правило, в плотноупакованных гексагональных или кубических гранцентрированных структурах.

**Кристаллы со смешанными связями.** Тот или иной вид химической связи или взаимодействия в чистом виде в кристаллах встречается редко. Обычно между частицами существуют сложные взаимодействия, которые можно описать наложением двух или более видов связей друг на друга.

В некоторых молекулярных кристаллах (например,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HF}$ ) наряду с вандерваальсовыми силами возникают водородные связи, которые значительно упрочняют кристаллы.

Ионная связь в чистом виде практически не существует, так как между частицами в ионных кристаллах также действует ковалентная связь, поэтому можно лишь говорить о той или иной степени ионности, которая возрастает с уве-

личением разности электроотрицательностей частиц в кристаллах.

Вещества, в которых при сжатии или растяжении возникает в определенных направлениях электрическая поляризация, называют *пьезоэлектриками*. Под действием электрического поля, изменения температуры наблюдается и обратный эффект — механическая деформация, что характерно для некоторых *диэлектриков*, например сегнетовой соли  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ . Некоторые пьезоэлектрики обладают полупроводниковыми свойствами ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaSb}$  и др.). Пьезоэффектом обладают древесина, коллаген и ряд синтетических полимеров (ПВХ — поливинилхлорид и некоторые др.). Количественно пьезоэффект характеризуют пьезоконстанты  $d$  [Кл/Н] или коэффициенты пропорциональности в соотношениях, связывающих напряженность электромагнитного поля, дипольный момент единицы объема ( $P$ ) с механическим напряжением  $\sigma$  и относительной деформацией:

$$P = d \sigma,$$

где  $d$  — пьезоконстанта, равная для кварца  $2 \cdot 10^{12}$  Кл/Н.

Законы пьезоэлектричества были сформулированы П. Кюри в 1880 г.

*Сегнетоэлектрики* являются родственными материалами. Они способны к спонтанной поляризации в определенном интервале температур под действием электромагнитного поля и упругих напряжений. Сегнетоэлектрики применяют в приборах для измерения температуры, в системах автоматики и управления различными технологическими процессами.

У  $d$ - и  $f$ -металлов наряду с нелокализованной металлической связью могут действовать также локализованные ковалентные связи между соседними атомами, имеющими неспаренные  $d$ - и  $f$ -электроны. В этих случаях возрастает энергия кристаллов, температура плавления и прочность металлов.

В атомных кристаллах наряду с ковалентной связью могут существовать вандерваальсовы силы, например у одной из аллотропных модификаций углерода — графита.

При образовании кристаллов графита у атомов углерода происходит  $sp^2$ -гибридизация с образованием двумерных (плоских) структур, у которых валентные углы связей равны  $120^\circ$  (рис. 4.10). Длина связи  $\text{C} - \text{C}$  в пло-

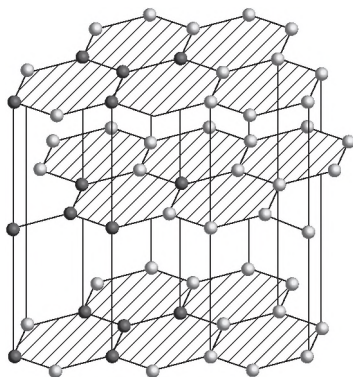
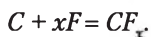


Рис. 4.10. Структура графита

скости равна 0,142 нм. Четвертый валентный электрон ( $p$ -электрон) каждого атома вступает в  $\pi$ -связь между соседними атомами. Эти  $\pi$ -электроны очень подвижны и обеспечивают электронную проводимость. Между плоскими слоями графита возникает слабое вандерваальсово взаимодействие, длина связи составляет 0,35 нм. Прочные ковалентные связи (716 кДж/моль) обеспечивают графиту высокую температуру плавления и химическую стойкость, наличие подвижных электронов  $\pi$ -связи — электрическую проводимость и теплопроводность. Так, электронная проводимость монокристалла в направлении, параллельном плоскости  $sp^2$ -гибридизации составляет  $2,6 \cdot 10^6 \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$ . Из-за слабых вандерваальсовых сил (энергия связи 17 кДж/моль) между слоями графит очень мягок, легко расслаивается, что позволяет использовать его как смазку и как наполнитель стержней карандашей.

Вследствие большого расстояния между плоскостями и низкой энергии связи между плоскостями графита могут внедряться атомы других элементов, например фтор, щелочные металлы, ионы или молекулы, например  $\text{ICl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ . В результате получают соединения графита, например  $\text{C}_6\text{Li}$ ,  $\text{C}_8\text{K}$ ,  $\text{CF}_x$ ,  $\text{C}_x\text{ICl}_y$ . Такие соединения называются *интеркалятами* или *слоистыми соединениями*. Процесс вхождения молекул, ионов или атомов в решетку называется *интеркалированием*:



Интеркалирование характерно не только для графита, но и для многих других простых веществ и соединений, например:  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ .

При включении атомов, ионов или молекул в графит изменяются межплоскостные расстояния кристалла графита и его свойства. Электрическая проводимость некоторых интеркалятов графита приближается к проводимости металлов, а иногда и ее превосходит. Интеркаляты уже находят применение для изготовления проводов. Соединения графита со фтором и с литием используются в качестве электродов новых энергоемких химических источников тока. Интеркаляты нашли практическое применение в химической технологии, например, в каталитическом получении серной кислоты в процессе одностадийного окисления диоксида серы(IV) и последующей гидротации полученного продукта.

Слоистые соединения являются разновидностью особого класса соединений, называемых *клатратами* или *соединениями включения*, которые образованы включением молекул («гостей») в полости кристаллического каркаса, состоящего из частиц другого вида («хозяев»). Кроме слоистых соединений (интеркалятов) к клатратам относятся газовые гидраты, клатраты мочевины и др.

В газовых гидратах в полостях кристаллов льда могут находиться  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Br}_2$  и др. Например, известны клатраты примерного состава  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в которых на 46 молекул воды имеется 8 полостей, занятых молекулами метана.

Клатраты реально существуют в природе. Например, российские ученые (А. А. Трофимук и др.) открыли, что на значительной глубине в земле в районах вечной мерзлоты существуют твердые клатраты метана. Это источник ценного сырья, с другой стороны — это пополнение парниковых газов за счет метана при таянии клатратов. Клатраты используются для разделения газов, особенно благородных, опреснения морской воды. При подаче пропана под давлением образуются твердые газовые клатраты, после их отделения и нагревания получают чистую воду и пропан, который снова используется в процессе генерации чистой воды.

Реальные твердые тела не представляют собой идеального монокристалла, простирающегося по всему объему вещества, а состоят из отдельных монокристаллов, называемых кристаллитами, сросшихся друг с другом и имеющих

межкристаллитную границу раздела. Отдельные кристаллиты, в свою очередь, имеют несовершенства, называемые дефектами.

**Дефекты в кристаллах.** Различают точечные, линейные (дислокации), поверхностные (границы фаз) и объемные (пустоты, включения другой фазы) дефекты. По энергетическому состоянию дефекты могут быть равновесными и неравновесными. *Равновесными* называют дефекты, находящиеся в термодинамическом равновесии со структурой. К ним относят *точечные* дефекты. *Неравновесными* называют дефекты, не находящиеся в равновесии со структурой и вследствие этого имеющие более высокие значения энергии. К ним относят дислокации, поверхностные и объемные дефекты.

Точечные дефекты — это либо отсутствие иона или атома в узлах решетки (вакансии) (*дефект В. Шоттки*), либо присутствие иона или атома в том месте решетки, где при идеальном расположении его не должно быть (*дефект Я. И. Френкеля*). Линейные дефекты (дислокации) — это нарушения идеального расположения групп частиц, которые можно расположить вдоль воображаемой прямой или кривой, например винтовой линии. Поверхностные дефекты — это смещение положения групп частиц, которые можно расположить на какой-либо плоскости. Обычно дефекты сильно меняют свойства кристаллов. Однако их действие нельзя считать лишь отрицательным; наоборот, ряд ценных свойств обусловлен наличием дефектов. К таким свойствам кристаллов следует отнести каталитическую активность, способность к люминесценции, полупроводниковые свойства и некоторые др.

Наибольшее влияние на химические и некоторые физические свойства оказывают *точечные дефекты*. К основным причинам возникновения точечных дефектов относят тепловое движение частиц, наличие в кристаллах примесей и нестехиометрия кристаллов. Примесные дефекты обусловлены теми или иными примесями, попадающими в твердое тело при его кристаллизации. Такие примеси могут вызывать полупроводниковые свойства некоторых твердых тел с ковалентными кристаллами.

Из-за наличия дефектов некоторые ионные кристаллы обладают *ионной проводимостью*. Такие твердые вещества, обладающие ионной проводимостью, называются *твердыми электролитами*. В кристаллах  $ZrO_2$ , содержащего неболь-

шое количество (молярная доля 8–15%) оксидов щелочно-земельных металлов, например  $\text{CaO}$ , или редкоземельных металлов, например  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , имеются ионные вакансии в связи с меньшим количеством кислорода на один атом у Y или Ca в этих оксидах. Смешанные оксиды  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$  служат электролитами в новых перспективных источниках энергии — топливных элементах. Приемлемая ионная проводимость у этих оксидов наступает при 900–1000°C. Однако в последние годы обнаружены некоторые твердые электролиты, ионная проводимость которых при комнатной температуре на 5–6 порядков выше ионной проводимости классических твердых электролитов и приближается к электрической проводимости растворов электролитов. Такие твердые вещества получили название *суперионных проводников*, или *супериоников*. Примерами могут служить  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ . Некоторые из них нашли применение в новых химических источниках тока.

**Кристаллы переменного состава.** Вследствие образования вакансий химический состав твердого тела изменяется. Например, оксид титана(II) может стабильно существовать при изменении состава от  $\text{TiO}_{0,6}$  до  $\text{TiO}_{1,33}$ , а сульфид железа от  $\text{Fe}_{0,8}\text{S}$  до  $\text{FeS}_{1,1}$ , при этом тип кристаллической решетки остается тем же самым. Такие соединения называются *нестехиометрическими* или *соединениями переменного состава*. Обычно образование нестехиометрических соединений вызывает изменение степени окисления атомов. Например, при образовании оксида  $\text{FeO}_{1+x}$ , часть Fe(II) окисляется до Fe(III). Из-за появления дефектов может измениться окраска нестехиометрического соединения. Например, при образовании нестехиометрического соединения с избытком металла бесцветные кристаллы  $\text{BaO}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  превращаются соответственно в голубые, желтые и фиолетовые, а окраска бронзы  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  изменяется от желтого до синезеленого через красный и фиолетовый цвет, когда  $x$  уменьшается от 1 до 0,3. Для обеспечения тех или иных свойств кристаллов их синтезируют с определенной нестехиометричностью. Этот метод используют, например, для получения фоточувствительных мишеней в цветных телевизорах.

В настоящее время нестехиометрические соединения являются предметом многих исследований, в значительной мере обусловленных тем, что некоторые из них обладают высокотемпературной сверхпроводимостью. У сверхпро-



водников при температуре, близкой к абсолютному нулю, электрическое сопротивление падает практически до нуля. Критическая температура традиционных сверхпроводников, например  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Nb}_3\text{AlGe}$ , не превышает 23 К.

В 1986 г. Дж. Беднорц и К. Мюллер открыли, что у соединения  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  (где  $\delta$  — нестехиометричность соединения) критическая температура значительно выше (30–35 К). Соединения с относительно высокими значениями критических температур стали называться *высокотемпературными сверхпроводниками*. Критическая температура некоторых из них не только приближается к температуре жидкого азота (77 К), например у  $\text{La}_2\text{LuBa}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$  она равна 50–65 К, но и превышает ее, например у  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  критическая температура составляет 90 К, а у  $(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O})_m \cdot \text{Ba}(\text{Sr}_2)\text{Ca}_{1-n}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2-\delta}$  — 85–122 К.

#### 4.4. Жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние

Известно много веществ, переход которых из кристаллического в изотропное жидкое состояние осуществляется через промежуточное *мезоморфное состояние*, называемое также *жидкими кристаллами*.

Мезоморфное состояние сходно как с жидким, так и с кристаллическим состоянием. В мезоморфном жидкокристаллическом состоянии вещество может принимать форму капли, форму сосуда, в котором оно находится, обладает высокой текучестью. Капли обычной жидкости всегда сферичны, а капли жидких кристаллов, как правило, удлинённой формы. Капли жидких кристаллов способны к слиянию. Перечисленные свойства характерны для жидкого состояния. В то же время у веществ в мезоморфном состоянии, подобно кристаллам, проявляется анизотропия эластичных, оптических, электрических и магнитных свойств, что является следствием определенной упорядоченности структуры. Жидкокристаллическое состояние наблюдается у веществ, молекулы которых имеют форму длинных стержней (палочек) с асимметричным строением. Наиболее часто это состояние встречается у органических веществ, в том числе у расплавленных полимеров. Известны также живые клетки, находящиеся в жидкокристаллическом состоянии. В настоящее время в жидкокристаллическом состоянии получены тысячи веществ, из них около пяти тысяч составляют органические соединения. *Жидко-*

*кристаллическое состояние является промежуточным между кристаллическим и жидким.* Оно имеет все признаки особого агрегатного состояния, которое иногда называют третьим конденсированным состоянием вещества. Учитывая факт, что в жидкокристаллическом состоянии могут существовать лишь некоторые вещества, его наиболее часто называют *фазовым состоянием*. Переходы от истинно кристаллического состояния к жидкому кристаллу и от жидкого кристалла к обычной жидкости (аморфному состоянию), а также переходы в обратных направлениях являются фазовыми переходами первого рода. Эти фазовые переходы сопровождаются тепловыми эффектами и имеют определенные температуры, зависящие от равновесных давлений в соответствии с термодинамической теорией. Такие фазовые переходы сопровождаются скачкообразными изменениями механических, оптических, диэлектрических и других свойств.

Жидкие кристаллы открыты Ф. Рейницером в 1889 г. Первыми веществами, полученными в жидкокристаллическом состоянии, были органические: холестерилбензоат, п-азоксифенетол, п-азоксианизол.

Жидкие кристаллы впервые были открыты в результате наблюдений за процессами плавления. При плавлении некоторых веществ образуется мутная жидкость, обладающая интенсивным светорассеянием. Оно встречается у сильно диспергированного кристаллического вещества. Последующее изучение показало, что мутные расплавы обнаруживают двойное лучепреломление, которое свойственно истинным кристаллам. Благодаря этому свойству такие вещества и называли жидкими кристаллами. При дальнейшем нагревании мутный расплав переходил в прозрачную жидкость, обладающую изотропными свойствами. Температура, при которой происходит указанный переход, называется *температурой просветления*. Например, холестерилбензоат плавится при 145°C с образованием мутной жидкости и затем при 179°C переходит в прозрачный расплав. В жидком состоянии молекулы располагаются беспорядочно. В жидкокристаллическом состоянии наблюдается определенная взаимная ориентация молекул. Длинные оси молекул располагаются параллельно одна другой. Это обстоятельство является причиной существования дальнего порядка в одном или двух направлениях и тем самым анизотропии физических свойств жидких кри-



сталлов. Образование жидкокристаллического состояния при плавлении истинного кристалла сопровождается лишь частичным разрушением дальнего порядка, создающим некоторую подвижность молекулярных агрегатов. Переход из кристаллического в жидкокристаллическое состояние сопровождается значительно большим тепловым эффектом по сравнению с переходом жидкокристаллического в изотропно-жидкое состояние. В зависимости от степени упорядоченности различают три типа жидких кристаллов: *нематический*, *смектический* и *холестерический*. Их природу поясняет рис. 4.11.

Простейшим из трех типов являются *нематические* жидкие кристаллы. Они характеризуются наличием параллельной ориентации молекул относительно друг друга вдоль их длинных осей. Центры масс отдельных молекул не скоординированы, т.е. располагаются произвольно. Молекулы могут перемещаться поступательно вдоль трех осей координат, сохраняя при этом параллельное расположение длинных осей. В направлениях, перпендикулярных длинным осям, имеется лишь ближний порядок. Если молекулы полярны, то оси диполей располагаются параллельно одна

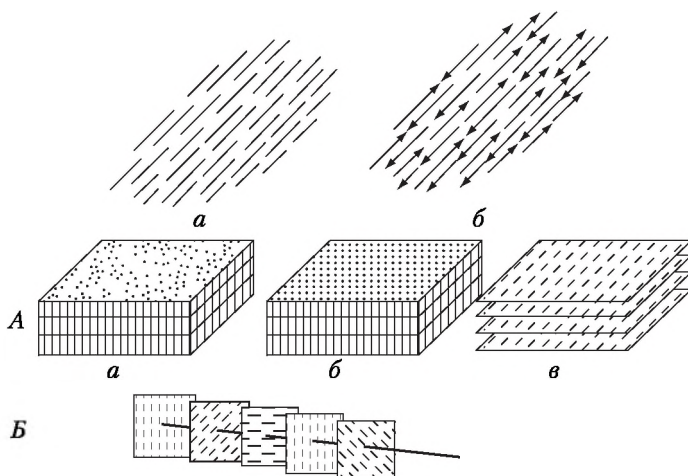


Рис. 4.11. Основные типы жидких кристаллов:

А — смектические: а — неполярные, б — полярные, в — разновидность смектической фазы в случае гексагональной упаковки; Б — холестерические (спиральные нематические)

другой, но полюса расположены беспорядочно. Примерами веществ, для которых известны нематические жидкие кристаллы, являются п-азоксианизол и п-метоксibenзилиден-п-бутиланилин. Мезофазы для этих веществ существуют соответственно в интервалах температур 117–135°C и 20–43°C. Растворы нематических жидких кристаллов можно получать в очень больших интервалах температур.

К *смектическому* типу жидких кристаллов относятся водные растворы жирных кислот. Смектические жидкие кристаллы отличаются более высоким порядком ориентации молекул по сравнению с нематическими. Молекулы располагаются также параллельно вдоль своих длинных осей. Центры масс молекул скоординированы. Вследствие этого жидкий кристалл имеет слоистое строение. Однако слои могут располагаться по-разному один относительно другого. Так, в разновидности смектической фазы (а) (рис. 4.11) центры масс молекул в слоях лежат в плоскостях, перпендикулярных длинным осям молекулы. В этих плоскостях расположение центров масс беспорядочно. У смектической фазы (б) центры молекулярных масс в слоях располагаются в плоскостях, параллельных длинным осям молекул. У фазы (а) одна ось симметрии, а у фазы (б) две оси симметрии. Третья разновидность смектической фазы (в) наблюдается в случае гексагональной упаковки молекул в отдельных слоях. У фазы (в) единственная степень свободы трансляционного движения — скольжение слоев относительно друг друга.

Если молекулы оптически активны, то мезофаза называется *холестерической*. Холестерические жидкие кристаллы известны, главным образом, для соединений холестерина и ряда других стероидов. Холестерические жидкие кристаллы характеризуются наличием двумерного порядка. Его особенность заключается в существовании нематических молекулярных слоев, в которых направления взаимной ориентации молекул не совпадают, а составляют определенные углы. В направлении, перпендикулярном нематическим слоям, расположение осей ориентации имеет спиралеобразный вид (рис. 4.11, в). Шаг спирали зависит от природы молекул и очень чувствителен к небольшим изменениям внешних условий, в особенности температуры. Спиралеобразная система обладает свойством селективно отражать свет. Длина волны, отвечающая максимуму отражения, изменяется с изменением шага спирали вследствие незначительных изменений внешних условий, например температуры.

Термин «холестерический» происходит от названия класса веществ, у которых впервые обнаружена эта разновидность жидких кристаллов (эфиры холестерина).

Наблюдаются особенности в фазовых превращениях перечисленных классов жидких кристаллов. Сметическая мезофаза при повышении температуры обычно переходит в нематическую, а последняя — в изотропную жидкость. Холестерические жидкие кристаллы при повышении температуры переходят непосредственно в изотропную жидкость. Следовательно, у некоторых веществ может наблюдаться не одна, а две разновидности мезофаз.

Жидкокристаллическое состояние наблюдается как в однокомпонентных, так и в двух- и многокомпонентных системах. Однокомпонентные жидкие кристаллы образуются при плавлении твердых кристаллов. Поэтому их часто называют *термотропными* мезофазами. Двух- и трехкомпонентные жидкие кристаллы образуются при растворении твердого кристалла в жидкости. Такие растворы называют *лиотропными* жидкими кристаллами. Их примером может служить раствор олеата калия (калийной соли олеиновой кислоты) в смеси спирта с водой.

Физико-химические свойства жидких кристаллов зависят от природы молекул. Значительное влияние на них оказывают различные функциональные группы в боковых цепях остова молекул. Эта особенность создает возможности для синтеза веществ, которые в жидкокристаллическом состоянии обладают определенным комплексом физико-химических свойств. Жидким кристаллам свойственна повышенная взаимная растворимость, что позволяет создавать смеси с нужными физико-химическими свойствами. Для жидких кристаллов характерно двойное лучепреломление, а разность двух показателей преломления в мезофазе может превышать ее величину в твердом кристалле того же вещества. Слой вещества жидкого кристалла в несколько миллиметров может быть непрозрачным из-за сильного рассеивания света; кристаллы холестерического типа очень сильно вращают плоскость поляризации света. Удельное вращение плоскости поляризации света, как правило, во много раз превосходит эту величину для твердых кристаллов.

Жидкие кристаллы обладают высоким электрическим сопротивлением ( $10^8$ — $10^{12}$  Ом·см). Их диэлектрические свойства анизотропны. Значения диэлектрической прони-

цаемости вдоль осей молекул и в направлении, перпендикулярном оси, как правило, сильно отличаются. Разность этих величин в зависимости от природы вещества может быть как положительной, так и отрицательной.

Жидкие кристаллы диамагнитны. Их магнитная восприимчивость вдоль длинной оси молекул больше, чем в перпендикулярном направлении. Благодаря этой особенности молекулы жидких кристаллов в магнитном поле ориентируются вдоль его силовых линий. Практически полная ориентация достигается в слабых магнитных полях. Тонкий слой ориентированного магнитным полем жидкого кристалла по свойствам аналогичен пластине, вырезанной из твердого монокристалла. Это свойство нематической фазы создает очень простой способ получения жидких монокристаллов при помощи воздействий магнитного поля, в то время как выращивание твердых монокристаллов сталкивается со значительными трудностями.

В последние годы жидкие кристаллы получили обширное применение в различных областях науки и техники. Оптические свойства жидких кристаллов очень сильно зависят от небольших изменений любых внешних условий. Эта их особенность используется в различных электрооптических устройствах, в устройствах для визуальных наблюдений за температурой в отдельных участках неизолированных систем, в спектроскопии. В частности, жидкие кристаллы используются при изготовлении электронных наручных часов, обеспечивающих большую точность хода (погрешность составляет несколько секунд в год). Устройства для измерения температуры с применением жидких кристаллов обеспечивают визуальное обнаружение разностей температур в малых участках среды (например, на коже человека) в  $0,01-0,001^{\circ}\text{C}$ .

## Глава 5

# ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

### Освоение изложенного материала позволит:

**знать** функции состояния системы и понятия «внутренняя энергия», «теплота» и «тепловой эффект реакции». Формулировать понятие энтальпии ( $H$ ) и ее изменение в течение реакции ( $\Delta H$ ) с эндотермическими и экзотермическими эффектами. Согласно второму закону термодинамики знать метод вычисления энтропии ( $S$ ) — важнейшей термохимической функции, применять закон Гесса и его следствия. Для изобарно-изотермического процесса знать энергию Гиббса как энергетический эффект (свободная энергия) процесса;

**уметь** оценить тепловой эффект реакции по  $\Delta H$  и, зная изменение свободной энергии  $\Delta G$  в реакции, находящейся в равновесии, вычислять температуру равновесия, на основании закона Гесса уметь вычислять термодинамические константы процессов с учетом возможных промежуточных стадий;

**владеть** возможностью оценки самопроизвольно протекающих процессов в изобарно-изотермических условиях ( $\Delta G = 0$ ) и определять температуру химического равновесия. Примеры проверочных вопросов ниже. Чему равна энтальпия образования простых веществ, находящихся в устойчивом состоянии? Почему энтальпия образования большинства сложных веществ отрицательная? Что называют тепловым эффектом растворения? Интегральная и дифференциальная теплота растворения. Как рассчитать тепловой эффект реакции? Какими факторами определяется величина теплового эффекта реакции нейтрализации? Что такое теплоемкость? Теплоемкость средняя, истинная, удельная, молярная. Как экспериментально определить теплоту растворения? Приведите формулу расчета. Как экспериментально определить тепловой эффект реакции?

---

Химическая термодинамика (от греч. *термо*, термо — теплота и *δυναμο*, динамо — движение) изучает энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы, направление и пределы их самопроизвольного протекания. Она основана на законах термодинамики, установленных

опытным (эмпирическим) путем, на так называемых *началах*, из которых могут быть выведены все зависимости между термодинамическими величинами, позволяющими рассчитывать энергетические эффекты и энергозатраты, а также предсказывать возможность и направление протекания химических реакций.

### Понятия «внутренняя энергия», «работа», «теплота»

Системой называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, фактически или мысленно обособленных от окружающей среды. Система, не обменивающаяся с окружающей средой ни веществом, ни энергией, называется *изолированной*. Система, не обменивающаяся с окружающей средой веществом, называется *закрытой* (замкнутой). При наличии обмена с окружающей средой веществом и энергией система называется *открытой*.

Каждое вещество или группа веществ, находящихся при определенном давлении ( $p$ ) и температуре ( $T$ ), рассматриваются в термодинамике как термодинамическая система. Ее свойства можно выразить с помощью нескольких *функций состояния системы*, называемых *характеристическими функциями*: внутренней энергии ( $U$ ), энтальпии ( $H$ ), энтропии ( $S$ ), энергий Гиббса ( $G$ ) и Гельмгольца ( $F$ ). К основной особенности этих функций относится их независимость от способа (пути) достижения данного состояния системы.

Термодинамика не рассматривает движение систем как целого, поэтому вместо полной энергии системы в термодинамике оперируют понятием *внутренней энергии* ( $U$ ), т.е. энергией системы, за исключением той ее части, которая связана с взаимодействием системы с внешними полями и энергией движения системы как целого. Внутренняя энергия включает энергию теплового движения микрочастиц вещества и энергию их взаимодействия.

Внутреннюю энергию нельзя измерить. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Можно, однако, определить ее изменение  $\Delta U$  при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где  $U_2$  и  $U_1$  — внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Значение  $\Delta U$  положительно ( $\Delta U > 0$ ), если внутренняя энергия системы возрастает.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и теплоты, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в виде теплоты ( $Q$ ) или работы ( $W$ ).

*Теплота  $Q$*  представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы или тела. Энергия более нагретого тела передается в форме теплоты менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

*Работа  $W$*  является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой, за счет перемещения вещества под действием тех или иных сил.

Принято считать работу положительной, если она совершается системой, а количество теплоты положительно в случае его приобретения системой. Теплота и работа измеряются в одинаковых единицах — джоулях (Дж), килоджоулях (кДж) и мегаджоулях (мДж). В отличие от внутренней энергии, теплота и работа зависят от способа проведения процесса, т.е. они являются функциями пути.

### Первое начало термодинамики

Предпосылкой к формулировке первого начала термодинамики был отказ в 1755 г. французской Академии наук принимать к рассмотрению проекты вечного двигателя первого рода, т.е. совершающего работу без пополнения энергии. Свою математическую формулировку первое начало получило лишь после установления механического эквивалента теплоты.

Согласно первому началу термодинамики термодинамическая система характеризуется функцией состояния — внутренней энергией  $U$ , изменения которой  $\Delta U$  могут происходить только вследствие подвода (или отвода) энергии из окружающей среды в форме теплоты  $Q$  или работы  $W$ . Величина изменения внутренней энергии равна разности полученной системой в каком-либо процессе теплоты, в том числе и в результате химической реакции, и произведенной ею работы и не зависит от условий проведения процесса (одна из основных особенностей характеристических функций), а определяется только исходным и конечным состоянием системы:

$$\Delta U = Q - W.$$



Отсюда следует, что теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой:

$$Q = \Delta U + W.$$

Если на систему, находящуюся в изобарических условиях ( $p = \text{const}$ ), не действуют никакие другие силы, то работа  $W$  совершается в форме *работы расширения*:

$$W = p \cdot \Delta V.$$

В этом случае вышеприведенное уравнение принимает следующий вид:

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V.$$

Подставив значения  $\Delta U = U_2 - U_1$  и  $\Delta V = V_2 - V_1$ , получим:

$$Q_p = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1).$$

В термодинамике для характеристики состояния системы вводится понятие энтальпии.

*Энтальпией* ( $H$ ) называется функция состояния термодинамической системы, равная сумме внутренней энергии системы ( $U$ ) и работы расширения (произведения давления на объем системы  $p \cdot V$ ):

$$H = U + p \cdot V.$$

Используя это понятие, получим, что в случае изобарического процесса ( $p = \text{const}$ ) теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии в системе:

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

Как и другие характеристические функции, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение ( $\Delta H$ ) обычно относят к 1 молю вещества и выражают в кДж/моль.

### Тепловой эффект химических реакций

Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения, называется тепловым эффектом химической реакции. При изобарических условиях ( $p = \text{const}$ ) тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы ( $\Delta H$ ). Он называется



также *энтальпией реакции*. Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ( $\Delta H < 0$ ), то реакция называется экзотермической. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии ( $\Delta H > 0$ ), называется *эндотермической*.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (табл. 5.1), то тепловой эффект реакции называется *стандартной энтальпией реакции* и обозначается  $\Delta H^0$ . Так как тепловой эффект реакции в небольшой степени зависит от температуры, то она обычно указывается в нижнем индексе энтальпии, например  $\Delta H_{298}$  или  $\Delta H_{298}^0$ .

Таблица 5.1

**Условия стандартного состояния веществ  
(при температуре 298 К и давлении  $1 \cdot 10^5$  Па)**

Фазовое состояние вещества	Стандартное состояние вещества
Твердое вещество	Кристаллическое вещество
Жидкое вещество	Индивидуальная чистая жидкость
Газообразное вещество	Парциальное давление 100 кПа (1 бар)
Растворенное вещество	Концентрация (для идеального раствора) или активность (для реального раствора) равна 1 моль/л

Из закона сохранения энергии следует, что если при образовании какого-либо соединения выделяется (или поглощается) некоторое количество теплоты, то при его разложении в тех же условиях такое же количество теплоты поглощается (или выделяется). Поэтому для определения теплового эффекта реакции можно воспользоваться величинами *стандартных теплот (энтальпий) образования веществ* ( $\Delta_f H_{298}^0$ ), которые представляют собой тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ при стандартных состояниях (*f* — от англ. *formation* — образование). Размерность — кДж/моль. Эти величины с той или иной степенью точности определены для нескольких тысяч веществ и указываются в справочниках. *Стандартные теплоты образования простых веществ приняты равными нулю.*

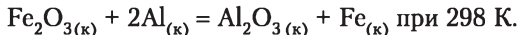
Так как энтальпия ( $H$ ) и внутренняя энергия ( $U$ ) являются функциями состояния, то в *изохорно-* и *изобарно-изотермических процессах* (соответственно при  $V$  или  $p = \text{const}$ ) изменение  $\Delta H$  или тепловой эффект химической реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Это современная формулировка закона Г. И. Гесса (1836 г.), основного закона термохимии.

При расчетах теплового эффекта химической реакции пользуются следствием из закона Г. И. Гесса: **Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с учетом их стехиометрических коэффициентов** (коэффициентов в уравнении реакции):

$$\Delta_r H = \sum i \Delta_f H_{\text{прод}} - \sum j \Delta_f H_{\text{исх}},$$

где  $i$  и  $j$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

**Пример 5.1.** Вычислим тепловой эффект реакции



*Решение.*

По таблице стандартных теплот образования веществ находим, что  $\Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3, 298}^0 = -822,16 \text{ кДж/моль}$ , а  $\Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3, 298}^0 = -1676,0 \text{ кДж/моль}$ . Учитывая то, что стандартные теплоты образования простых веществ  $\text{Al}$  и  $\text{Fe}$  равны нулю, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3, 298}^0 = \\ &= -1676,0 - (-822,16) = -853,84 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Поскольку в данном примере наблюдается уменьшение энтальпии, то указанная выше реакция протекает с выделением теплоты ( $Q = 853,84 \text{ кДж/моль}$ ), т.е. является экзотермической.

Изменение энтальпии нельзя считать решающим фактором, от которого зависит самопроизвольность протекания реакций. Более важную роль играет другое понятие — изменение свободной энергии  $\Delta G$ .

**Зависимость теплового эффекта от температуры.** **Уравнение Г. Р. Кирхгофа.** Тепловой эффект реакции  $\Delta_r H_{298}^0$ , вычисляемый из закона Гесса, относится к стандартной термодинамической температуре (298,15 К), для которой в таблицах приводятся значения энтальпий

образования или сгорания веществ. В теории и на практике часто необходимо знать тепловой эффект при температуре, отличной от стандартной.

Чтобы рассмотреть зависимость теплового эффекта реакции от температуры, обратимся к понятию теплоемкости. В применении к веществу или системе *теплоемкость* ( $C$ , Дж/К) есть отношение количества сообщенной теплоты  $\delta Q$  к наблюдаемому повышению температуры  $\delta T$  в отсутствие химических реакций, фазовых переходов и  $\delta W' = 0$ :

$$C = \delta Q / \delta T.$$

При расчете на единицу массы  $i$ -го вещества получают *удельную теплоемкость*  $C_i = C / m_i$  (Дж/(кг·К)), а на единицу количества (1 моль) — *молярную (молярную) теплоемкость*  $C_{m,i} = C_i / n_i$  (Дж/(моль·К)). В зависимости от условий нагревания различают теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  и при постоянном объеме  $C_v$ . В соответствии с определением теплоемкости и первым законом термодинамики для изобарного ( $p = \text{const}$ ) и изохорного ( $V = \text{const}$ ) процессов нагревания  $i$ -го вещества:

$$C_{p,i} = \left( \frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p;$$

$$C_{v,i} = \left( \frac{\partial U_i}{\partial T} \right)_v.$$

Так как для одного моля идеального газа  $H = U + pV = U + RT$ , то  $C_p = C_v + R$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К). Для большинства конденсированных веществ  $C_p \cong C_v$ .

При протекании реакции при постоянном давлении ее тепловой эффект, согласно закону Гесса, равен

$$Q_p = \Delta_p H_T^0 = \sum_i \Delta H_{T_{\text{прод}}} - \sum_j \Delta H_{T_{\text{исх}}}$$

Продифференцировав это уравнение по температуре при  $p = \text{const}$ , получаем:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} (\Delta_p H_T^0) \right]_p = \sum_i \left( \frac{\partial \Delta H_{T_{\text{прод}}}}{\partial T} \right)_p - \sum_j \left( \frac{\partial \Delta H_{T_{\text{исх}}}}{\partial T} \right)_p = \sum_i C_{p,\text{прод}} - \sum_j C_{p,\text{исх}} = \Delta C_p,$$

где  $C_{p,\text{прод}}$  и  $C_{p,\text{исх}}$  — истинные молярные теплоемкости при постоянном давлении для  $i$ -го продукта реакции и  $j$ -го реагента соответственно (Дж/(моль·К)).

Если реакция протекает при постоянном объеме, то для нее справедливо следующее уравнение:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} (\Delta_p U_T^0) \right]_p = \Delta C_p.$$

Приведенные выше выражения называются *уравнениями Кирхгофа*, которые показывают зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Большинство процессов протекает при постоянном давлении, поэтому для практических расчетов чаще используют первое выражение. Величина  $\Delta C_p$  играет роль *температурного коэффициента* в зависимости  $\Delta_p H_T^0 = f(T)$ . Она представляет собой изменение теплового эффекта при изменении температуры на 1 К.

Влияние температуры на тепловой эффект определяется знаком величины  $\Delta C_p$ :

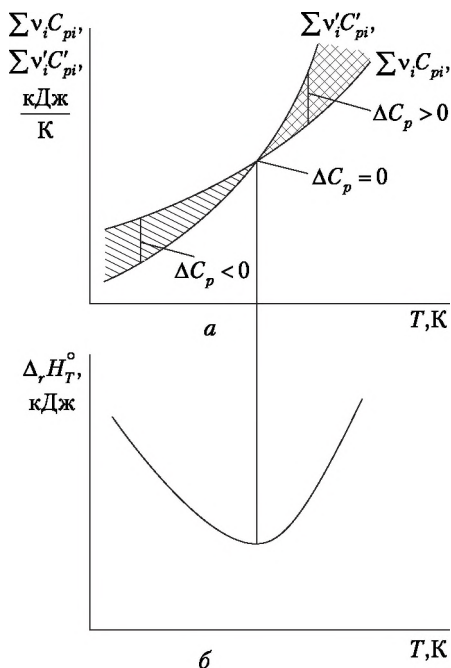
- если  $\Delta C_p > 0$ , то производная от теплового эффекта по температуре положительна, что характерно для возрастающей функции:  $\Delta_p H_T^0$  увеличивается с ростом температуры;
- если  $\Delta C_p < 0$ , то эта производная отрицательна, что свойственно для убывающей функции:  $\Delta_p H_T^0$  уменьшается с ростом температуры;
- если  $\Delta C_p = 0$  — производная равна нулю,  $\Delta_p H_T^0 = \text{const}$  и не зависит от температуры.

Для химических реакций с увеличением температуры величина  $\Delta C_p$  может изменять знак, что соответствует появлению экстремума на зависимости  $\Delta_p H_T^0 = f(T)$ . При изменении знака  $\Delta C_p$  с плюса на минус возникает максимум, с минуса на плюс — минимум (рис. 5.1).

Для практического применения интегрируют указанное выше уравнение и получают *уравнение Кирхгофа в интегральной форме*:

$$\Delta_p H_{T_2}^0 = \Delta_p H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \delta T.$$

В качестве нижнего предела интегрирования обычно выбирают  $T_1 = 298$  К, так как  $\Delta_p H_{298}^0$  легко вычислить по закону Гесса. Для расчета  $\Delta_p H_{T_2}^0$  необходимо знать аналитический вид зависимости  $\Delta C_p = f(T)$ , т.е. теплоемкость каждого продукта и реагента как функцию температуры.



**Рис. 5.1. Зависимости теплоемкостей реагентов и продуктов реакции от температуры (а) и возникновение минимума на графике зависимости  $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$  (б)**

Теплоемкость индивидуального вещества увеличивается с ростом температуры. Зависимости теплоемкостей простых и сложных веществ исследуются экспериментально и с большой степенью точности в определенном интервале температур аппроксимируются степенными рядами (полиномами) следующего вида:

- для неорганических веществ

$$C_p^0 = a + bT + \frac{c'}{T^2};$$

- для органических веществ

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3.$$

В справочных таблицах для каждого вещества указаны коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$ ,  $d$  и температурные интервалы.

Изложенный метод определения  $\Delta_p H_{298}^0$  довольно громоздкий, поэтому при практических расчетах применяют разные степени приближения:

- пренебрегают температурной зависимостью теплового эффекта реакции по уравнению Кирхгофа и считают  $\Delta_p H_T^0 \cong \Delta_p H_{298}^0 = \text{const}$ ;
- принимают  $\Delta C_p \cong \text{const}$  для данной реакции.

Величина  $\Delta C_p^0$  легко вычисляется по стандартным значениям теплоемкостей веществ, приведенных в соответствующих таблицах. В этом случае тепловой эффект химической реакции рассчитывается по следующей формуле:

$$\Delta_p H_T^0 \cong \Delta_p H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298).$$

### Второе и третье начала термодинамики

История развития термодинамики такова, что второе начало было сформулировано ранее первого. Исходная формулировка второго начала: *невозможен вечный двигатель второго рода, т.е. устройство, в котором все количество теплоты, выделяемой системой, превращается в механическую работу. Возможно лишь частичное превращение теплоты в работу* (в противоположность обратному процессу). В 1865 г. Р. Ю. Клаузиус сформулировал второе начало термодинамики следующим образом: *для любой равновесной термодинамической системы существует однозначная функция состояния, являющаяся мерой ее неупорядоченности, называемая энтропией ( $S$ ), изменение которой связано с поглощенной системой теплотой следующим соотношением:*

$$\delta S = \delta Q / T,$$

где  $Q$  — переданное системе количество теплоты;  $T$  — абсолютная термодинамическая температура.

*Энтропия ( $S$ )* характеризует направление протекания теплообмена между системой и внешней средой, а также направление самопроизвольных процессов в изолированной системе, т.е. в системе, в которой внутренняя энергия остается постоянной при любых изменениях. В таких системах самопроизвольно могут протекать только процессы, характеризующиеся увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ) с уменьшением упорядоченности системы.

Это заключение вытекает из уравнения Больцмана, описывающего связь энтропии с термодинамической вероятностью

существования системы ( $W$ ), т.е. с числом характеризующих ее микросостояний (положением частиц в пространстве, их энергией, скоростью и направлением перемещения в веществе и т.п.). Одно макросостояние, характеризующееся температурой, давлением и объемом, может осуществляться огромным числом микросостояний  $W$ . Уравнение Больцмана:

$$S = k \ln W,$$

где  $S$  — энтропия;  $k$  — константа Больцмана ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  $W$  — термодинамическая вероятность существования системы, т.е. число возможных микросостояний атомов или молекул в системе без изменения ее внутренней энергии.

Согласно этому уравнению, изменение энтропии системы можно выразить следующим образом:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln W_2 - k \cdot \ln W_1 = k \ln (W_2 / W_1).$$

В самопроизвольно протекающих процессах более упорядоченные системы переходят в менее упорядоченные, т.е.  $W_2 > W_1$ , откуда  $\ln (W_2 / W_1) > 0$ , следовательно, и  $\Delta S > 0$ .

Энтропия является величиной, характеризующей меру (степень) неупорядоченности системы. Она возрастает с увеличением движения частиц, т.е. при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Процессы конденсации, кристаллизации, сжатия, упрочнения связей, полимеризации, связанные с увеличением упорядоченности системы, ведут к уменьшению энтропии.

В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из постулата М. Планка (1911 г.), согласно которому «при абсолютном нуле температуры энтропия идеального кристалла равна нулю». Этот постулат получил название *третьего закона термодинамики*. Значения энтропии веществ, отсчитанные от этого уровня, называются абсолютными и приводятся в справочниках термодинамических свойств веществ.

Так как энтропия является функцией состояния системы, то ее изменение при протекании химических реакций (по аналогии с энтальпией) может быть выражено следующим образом:

$$\Delta_p S = \sum i S_{\text{прод}} - \sum j S_{\text{исх}},$$

где  $i$  и  $j$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.



Таким образом, *изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Для определения изменения энтропии в процессе реакции при стандартных состояниях реагентов и температуре 298 К пользуются величинами *стандартных энтропий* веществ ( $S_{298}^0$ ), приведенными в справочниках. Размерность стандартной энтропии веществ Дж/(моль · К).

**Пример 5.2.** Вычислим изменение энтропии в газообразной системе в результате протекания реакции:



*Решение.*

По таблице стандартных энтропий веществ находим, что  $S_{\text{CO}, 298}^0 = 197,54$  Дж/(моль · К),  $S_{\text{H}_2, 298}^0 = 130,58$  Дж/(моль · К),  $S_{\text{CH}_4, 298}^0 = 186,19$  Дж/(моль · К) и  $S_{\text{H}_2\text{O}, 298}^0 = 188,7$  Дж/(моль · К). Используя уравнение, производим вычисления:

$$\Delta_p S_{298}^0 = S_{\text{CO}, 298}^0 + 3 \cdot S_{\text{H}_2, 298}^0 - S_{\text{CH}_4, 298}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}, 298}^0;$$

$$\Delta_p S_{298}^0 = 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,7 = 214,39 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Энтропия химической реакции при других значениях температуры ( $T \neq 298 \text{ К}$ ) вычисляется с учетом зависимостей теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции ( $\Delta C_p$ ) от температуры по следующей формуле:

$$\Delta_p S_T = \Delta_p S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

При практических расчетах принимают следующие степени приближения:

- пренебрегают температурной зависимостью стандартной энтропии химической реакции и считают  $\Delta_p S_T \cong \Delta_p S_{298}^0 = \text{const}$ ;
- принимают  $\Delta C_p \cong \Delta C_{p, 298}^0 = \text{const}$  для данной химической реакции.

В этом случае влияние температуры на энтропию химической реакции может быть оценено по следующему уравнению:

$$\Delta_p S_T \cong \Delta_p S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}.$$



### Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца

Используя связь количества теплоты для равновесных процессов с изменением энтропии, *первое начало термодинамики* можно записать в виде:

- для *изобарно-изотермического процесса* (т.е. процесса при постоянных температуре и давлении):

$$G = H - T \cdot S,$$

или

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

где  $G$  — энергия Гиббса, измеряемая в кДж/моль.

Поскольку энергия Гиббса определяет часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу, то ее называют *свободной энергией*. Энтропийный фактор ( $T \cdot \Delta S$ ), представляющий собой часть энергетического эффекта, которую невозможно превратить в работу, называют *связанной энергией*;

- для *изохорно-изотермического процесса* (т.е. процесса при постоянной температуре и объеме системы):

$$F = U - T \cdot S,$$

или

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S,$$

где  $F$  — энергия Гельмгольца, измеряемая в кДж/моль.

*Энергия Гиббса ( $G$ ) и энергия Гельмгольца ( $F$ ) суммируют энтальпийный и энтропийный факторы и являются критериями самопроизвольно протекающих изобарно-изотермических и изохорно-изотермических процессов соответственно. Зная численные значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , можно рассчитать величины  $\Delta G$  и  $\Delta F$ , а по полученным данным предсказать возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции и оценить влияние температуры на ход этого процесса.*

*В изобарно-изотермических условиях самопроизвольно протекают процессы с уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ), а в изохорно-изотермических — энергии Гельмгольца ( $\Delta F < 0$ ):*

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \text{ (изобарно-изотермический процесс);}$$

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S < 0 \text{ (изохорно-изотермический процесс).}$$

Отсюда для изобарно-изотермических процессов: если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , то имеет место самопроизвольный процесс; если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ , то самопроизвольный процесс невозможен.

Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то возможны два варианта: при температурах, близких к абсолютному нулю,  $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$  и  $\Delta G > 0$  самопроизвольный процесс невозможен; при высоких температурах  $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$  и  $\Delta G < 0$  и имеет место самопроизвольный процесс.

Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то также возможны два варианта: при температурах, близких к абсолютному нулю,  $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$  и  $\Delta G < 0$ ; и имеет место самопроизвольный процесс.

При высоких температурах  $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$  и  $\Delta G > 0$  самопроизвольный процесс невозможен.

При изменении независимых параметров состояния системы равновесие в изобарно-изотермических процессах достигается при  $\Delta G = 0$ , а в изохорно-изотермических — при  $\Delta F = 0$ .

Это заключение можно использовать для определения температуры, при которой происходит смена знака  $\Delta G$ . При достижении равновесия вышеуказанное уравнение приобретает вид  $0 = \Delta H - T \cdot \Delta S$ . Отсюда

$$T = \Delta H / \Delta S.$$

Изменение энергии Гиббса (Гельмгольца) системы при образовании 1 моль какого-либо соединения из простых веществ, устойчивых при 298 К, называется энергией Гиббса (Гельмгольца) образования данного соединения и обозначается  $\Delta_f G_B$  ( $\Delta_f F_B$ ). *Энергия Гиббса (Гельмгольца) образования простых веществ*, например  $N_2$ ,  $O_2$  и т.п., *принимается равной нулю*. Если данное соединение и исходные простые вещества находятся в стандартных состояниях, то энергия Гиббса (Гельмгольца) образования называется *стандартной энергией Гиббса (Гельмгольца) образования данного соединения* и обозначается  $\Delta_f G_{B, 298}^0$  ( $\Delta_f F_{B, 298}^0$ ). Эти величины для многих веществ можно найти в справочниках.

По аналогии с другими функциями состояния системы энергию Гиббса (Гельмгольца) химической реакции можно рассчитать как сумму энергий Гиббса (Гельмгольца) образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиб-

бса (Гельмгольца) образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

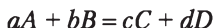
$$\Delta_p G = \sum i \Delta_f G_{\text{прод}} - \sum j \Delta_f G_{\text{исх}},$$

$$\Delta_p F = \sum i \Delta_f F_{\text{прод}} - \sum j \Delta_f F_{\text{исх}},$$

где  $i$  и  $j$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то энергия Гиббса (Гельмгольца) называется *стандартной энергией Гиббса (Гельмгольца) химической реакции* и обозначается  $\Delta_p G_{298}^0$  ( $\Delta_p F_{298}^0$ ).

Зависимость энергии Гиббса ( $\Delta_p G_T$ ) от температуры выражается уравнением, получившим название *изотермы Вант-Гоффа*, которое для реакции



записывается в виде

$$\Delta_p G_T = \Delta_p G_{298}^0 + R \cdot T \cdot \ln(p_C^c \cdot p_D^d / p_A^a \cdot p_B^b)$$

или

$$\Delta_p G_T = \Delta_p G_{298}^0 + R \cdot T \cdot \ln(c_C^c \cdot c_D^d / c_A^a \cdot c_B^b),$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура в градусах по шкале Кельвина;  $p_C, p_D, p_A, p_B$  — относительные парциальные давления соответствующих веществ;  $c_C, c_D, c_A, c_B$  — концентрации соответствующих растворенных веществ (для концентрированных растворов вместо концентраций подставляются значения активности).

Если  $p_C = p_D = p_A = p_B = 1$  или  $c_C = c_D = c_A = c_B = 1$  моль/л, то  $\Delta_p G = \Delta_p G_{298}^0$ .

Учитывая, что  $R = 8,31$  Дж/(моль · К) и  $\ln = 2,3 \lg$ , получаем при 298 К:

$$\Delta_p G_T = \Delta_p G_{298}^0 + 5,71 \cdot \lg(p_C^c \cdot p_D^d / p_A^a \cdot p_B^b).$$

**Пример 5.3.** Возможно ли самопроизвольное протекание реакции



при стандартных состояниях этих веществ при температурах 298 К (25°C) и > 1110 К?

*Решение.*

Определим величины изменения энтальпии и энтропии реакции при температуре 298 К:

$$\Delta_p H_{298}^0 = \Delta_f H_{\text{CaCO}_3, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{CaO}, 298}^0 - \Delta_f H_{\text{CO}_2, 298}^0;$$

$$\Delta_p H_{298}^0 = -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,09 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_p S_{298}^0 = S_{\text{CaCO}_3, 298}^0 - S_{\text{CaO}, 298}^0 - S_{\text{CO}_2, 298}^0;$$

$$\Delta_p S_{298}^0 = 92,88 - 39,7 - 213,68 = -160,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Соответственно величина энергии Гиббса равна

$$\Delta_p G_{298}^0 = \Delta_p H_{298}^0 - T \cdot \Delta_p S_{298}^0 = -178,09 - 298 \cdot (-160,5 \cdot 10^{-3}) = -130,26 \text{ кДж/моль}.$$

Так как величина  $\Delta_p G_{298}^0 < 0$ , то реакция при температуре 298 К протекает самопроизвольно.

Для определения температуры, при которой меняется знак энергии Гиббса, т.е. в данном случае  $\Delta_p G_{298}^0$  станет больше нуля, воспользуемся уравнением, выведенным для условия равновесия:

$$T = \Delta_p H_{298}^0 / \Delta_p S_{298}^0 = (-178,09) / (-160,5 \cdot 10^{-3}) = 1109 \text{ К}.$$

Таким образом, при температуре большей 1110 К реакция самопроизвольно не протекает.

Величины стандартных значений энтальпий образования, энергий Гиббса и энтропий некоторых веществ приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

### Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ (кДж/моль)	$\Delta_f G_{298}^0$ (кДж/моль)	$S_{298}^0$ (Дж/моль · К)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к, корунд)	-1676,0	-1580,0	50,94
С (алмаз)	1,83	2,85	2,38
С (графит)	0	0	5,74
СО (г)	-110,5	-137,14	197,54
СО <sub>2</sub> (г)	-393,51	-394,38	213,68
СН <sub>4</sub> (г)	-74,85	-50,79	186,19
С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> (г)	226,75	209,2	200,8
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> (г)	52,28	68,11	219,4
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> (г)	-84,68	-32,89	229,5
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> (ж)	49,0	124,5	172,8

Окончание табл. 5.2

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ (кДж/моль)	$\Delta_f G_{298}^0$ (кДж/моль)	$S_{298}^0$ (Дж/моль · К)
CH <sub>3</sub> OH (ж)	-238,6	-166,23	126,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-277,7	-174,76	160,7
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	-1207,1	1128,76	92,88
CaO (к)	-635,5	-604,2	39,7
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	-986,2	-898,5	83,4
Cl <sub>2</sub> (г)	0	0	222,96
Fe (к)	0	0	27,15
FeO (к)	-263,7	-244,3	58,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-822,16	-740,98	89,96
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	-1117,7	-1014,2	146,4
H <sub>2</sub> (г)	0	0	130,58
HCl (г)	-92,3	-95,27	186,69
H <sub>2</sub> O (г)	-241,82	-228,61	188,7
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,84	-237,2	70,08
H <sub>2</sub> S (г)	-20,17	-33,01	205,6
N <sub>2</sub> (г)	0	0	191,5
NH <sub>3</sub> (г)	-46,19	-16,66	192,5
NH <sub>4</sub> Cl (к)	-314,4	-203,0	94,6
NO (г)	90,37	86,71	210,62
NO <sub>2</sub> (г)	33,50	51,8	240,45
NaCl (к)	-410,9	-384,0	72,33
O <sub>2</sub> (г)	0,00	0,00	205,04
PbO <sub>2</sub> (к)	-276,6	-219,0	76,44
S (к, ромб)	0	0	31,88
Ti (к)	0	0	30,6
ZnO (к)	-349,0	-318,2	43,5

## Глава 6

# КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

---

**Освоение изложенного материала позволит:**

знать определения и вычисления скоростей химических реакций, закон действующих масс, способ определения порядка реакций, выражение константы скорости реакции в гомогенных и гетерогенных системах; знать: почему не существует четырехмолекулярных реакций; как связана скорость многостадийного химического процесса со скоростями отдельных стадий; может ли скорость реакции быть постоянной в течение всего процесса; в чем отличие понятия скорости реакции для гомогенных и гетерогенных систем; каков физический смысл константы скорости реакции и от каких факторов она зависит; как величина энергии активации влияет на скорость реакции при повышении температуры; как изменяется энергия активации в присутствии катализатора;

уметь рассчитывать скорость реакций в зависимости от концентрации реагентов, величины давления (в газовых средах) при изменении давления и температуры процесса, применяя температурный коэффициент ( $\gamma$ -гамма) по Вант-Гоффу (2—4). Иметь понятие о диффузионных процессах и кинетических, протекающих в специальных реакторах;

владеть практическими приемами увеличения скоростей реакций в присутствии и без катализаторов в гомогенных и гетерогенных условиях с учетом того, что до 90% практически важных процессов являются каталитическими.

---

Если термодинамика отвечает на вопрос, возможно ли протекание данной реакции самопроизвольно или для ее проведения необходима затрата энергии, то химическая кинетика раскрывает *закономерности протекания реакций во времени*. Одни реакции идут быстро (реакции нейтрализации), иногда в виде взрыва (реакция водорода с кислородом). Другие проходят за минуты или часы (растворение металлов в кислотах). Некоторые реакции длятся месяцами и даже годами (коррозия металлов, ферментация вина).

Узнать, как быстро идет реакция, можно только из эксперимента. Знание, как на скорость химического процесса влияют различные факторы, позволяет управлять течением химического превращения в целом.

***Скорость химической реакции равна изменению концентрации вещества в единицу времени в единице реакционного пространства.***

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau},$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – концентрации вещества в моменты времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$  соответственно (знак (+), если скорость определяется по продукту реакции, знак (–) – по исходному веществу).

Мгновенная (истинная) скорость реакции при  $\Delta \tau \rightarrow 0$  или скорость реакции в данный момент времени равна

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

Для гетерогенных реакций скорость зависит от площади поверхности раздела фаз. Поэтому изменение концентрации вещества относят к единице поверхности вещества более плотной фазы:

$$v = \frac{1}{S} \frac{dc}{d\tau},$$

где  $S$  – площадь поверхности.

Скорость реакции в системе СИ имеет единицу измерения моль/м<sup>3</sup> · с, однако используются также и другие единицы измерения: моль/л · с, моль/см<sup>3</sup> · с, моль/см<sup>3</sup> · мин.

Реакции протекают при столкновении молекул реагирующих веществ. Их скорость определяется количеством столкновений и вероятностью того, что они приведут к превращению. Число столкновений определяется концентрациями реагирующих веществ, а вероятность реакции – энергией сталкивающихся молекул.

## **Факторы, влияющие на скорость химических реакций**

### ***Природа реагирующих веществ***

Большую роль играет характер химических связей и строение молекул реагентов. Реакции протекают в направлении разрушения менее прочных связей и образования

веществ с более прочными связями. Так, для разрыва связей в молекуле  $H_2$  требуется энергия 435 кДж/моль; такие молекулы требуют значительной энергии для диссоциации ковалентной связи. Для разрыва связей в сильнополярных молекулах —  $HCl$ ,  $H_2O$  (см. гл. 3) — требуется меньше энергии, а скорость реакции значительно выше. Реакции между ионами в растворах электролитов протекают практически мгновенно.

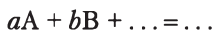
**Пример 6.1.** Реакция водорода ( $H_2$ ) со фтором ( $F_2$ ) при комнатной температуре протекает мгновенно и со взрывом:  $H_2 + F_2 = 2HF$ , с бромом ( $Br_2$ ) — медленно даже при нагревании:  $H_2 + Br_2 = 2HBr$ , с кислородом ( $O_2$ ) — при комнатной температуре реакция не протекает, а при  $700^\circ C$  проходит быстро и со взрывом:  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ .

Оксид кальция ( $CaO$ ) вступает в реакцию с водой энергично, с выделением теплоты ( $CaO_{(к)} + H_2O_{(ж)} = Ca(OH)_{2(к)}$ ); оксид меди ( $CuO$ ) — не реагирует с водой.

### Концентрация

С увеличением концентрации (числа частиц в единице объема) чаще происходят столкновения молекул реагирующих веществ — *скорость реакции возрастает*. Эта зависимость описывается основным кинетическим уравнением, приведенным ниже.

*Скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*



$$v = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \dots,$$

где  $k$  — константа скорости прямой реакции;  $c_A$ ,  $c_B$  и т.д. — концентрации исходных веществ А, В и т.д.;  $n_A$ ,  $n_B$  и т.д. — коэффициенты, называемые *порядками реакции* по веществам А, В и т.д.

Это кинетическое уравнение является выражением закона действующих масс для химической кинетики, сформулированного К. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г. и независимо от них русским ученым Н. Н. Бекетовым в 1875 г. Следует подчеркнуть, что этот закон строго выполняется только для гомогенных реакций, протекающих в разбавленных растворах, или при взаимодействии газов, близких



по свойствам к идеальным, т.е. находящимся при низком давлении.

Физический смысл *константы скорости химической реакции* ( $k$ ) заключается в том, что она численно равна скорости реакции ( $v = k$ ) при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л. *Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора* (вещества, ускоряющего протекание реакции), *но не зависит от концентраций реагентов*. Ее вычисляют из опытных данных при помощи кинетических уравнений.

Сумма показателей степеней ( $n_A + n_B + \dots$ ) в кинетическом уравнении называется *общим порядком реакции*, а показатель степени при концентрации вещества называют *порядком реакции по  $i$ -му веществу*. Порядки реакций могут быть целыми, дробными и нулевыми. Наиболее часто встречаются реакции первого, второго и иногда — третьего порядков. Некоторые реакции имеют дробный порядок, например 0,5 и 1,5. Реакции более высокого порядка, чем третий, неизвестны.

В простых реакциях, например,



они могут соответствовать стехиометрическим коэффициентам реакции, т.е. скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, численно равными коэффициентам в уравнении реакции. Однако это редкие случаи, когда стехиометрия реакции отвечает механизму, по которому протекает реакция. Для реакций (1) и (2) общий порядок равен 2. В реакции (1) порядок по  $\text{I}_2$  — 1 и порядок по  $\text{H}_2$  — 1, а в реакции (2) порядок по диоксиду азота равен 2.

Для гетерогенных реакций, протекающих на границе раздела фаз, количество твердого вещества, реагирующего с газом или раствором, остается постоянным. Поэтому *в реакциях с участием твердых тел скорость определяется только концентрацией газов или растворенных веществ*.

Единицы измерения скорости и константы скорости гетерогенной реакции отличаются от единиц измерения соответствующих величин гомогенной реакции. Так, единица измерения скорости гетерогенной реакции — моль/с,

а гомогенной реакции — моль/л · с; константы скорости реакции первого порядка — м/с и соответственно с<sup>-1</sup>.

**Пример 6.2.** Напишем выражения скоростей реакций окисления серы (S) и ее оксида(IV) (SO<sub>2</sub>), протекающих соответственно уравнениям  $S_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow SO_{2(г)}$  и  $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2SO_{3(г)}$ .

*Решение.*

Для решения поставленной задачи воспользуемся законом действующих масс для химической кинетики. Согласно этому закону в выражение скорости реакции не входит концентрация веществ в твердой фазе. Поэтому скорость реакции окисления серы будет зависеть только от концентрации кислорода:

$$v = k \cdot [O_2],$$

в то время как окисления ее оксида(IV) — от концентрации обоих веществ (в большей степени от концентрации оксида серы(IV)):

$$v = k \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2].$$

При рассмотрении кинетики химические реакции можно разделить на простые и сложные.

*Простые реакции* — это реакции, в которых реагенты превращаются в продукты в результате однократного взаимодействия частиц.

*Сложные реакции* — это реакции, в которых реагенты превращаются в продукты в результате протекания двух и более простых реакций.

Простые реакции встречаются достаточно редко. Такие реакции чаще всего являются элементарными стадиями сложных реакций и поэтому называются *элементарными реакциями*.

Простые реакции классифицируют по числу частиц участвующих в превращении. Число частиц, участвующих в элементарной стадии, называется *молекулярностью реакции*. Различают *мономолекулярные*, *бимолекулярные* и *тримолекулярные реакции*.

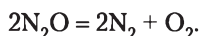
Следует отметить, что тримолекулярные реакции встречаются очень редко, так как вероятность одновременного столкновения трех частиц в 1000 раз меньше, чем столкновение двух частиц. При детальном изучении тримолекулярных реакций оказывается, что во многих случаях они состоят из двух последовательных бимолекулярных реакций: относительно медленной (лимитирующей) и очень быстрой. Молекулярность выше, чем три, практически не встречается.

### Кинетические уравнения простых реакций

*Реакции нулевого порядка.* Скорость таких реакций не зависит от концентрации реагентов, т.е.

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = kc_{A(0)} = k, \quad (n=0).$$

В качестве примера можно привести реакцию каталитического разложения оксида азота(I) в присутствии золота как катализатора:



Интегрирование кинетического уравнения для этого случая дает простую зависимость текущей концентрации вещества от времени превращения:

$$c_A = c_{A(0)} - k\tau.$$

В координатах  $c_A - \tau$  график этого уравнения — прямая линия (рис. 6.1). Начальная концентрация реагирующего вещества  $c_{A(0)}$  соответствует отрезку, отсекаемому графиком  $c(\tau)$  на оси ординат при  $\tau = 0$ , а константа скорости реакции  $k_0$  равна тангенсу угла наклона, образуемого графиком с осью абсцисс.

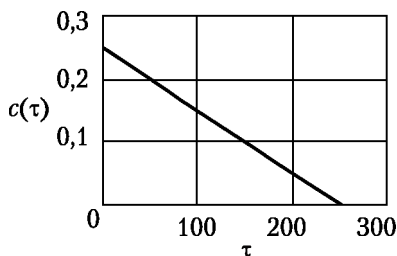


Рис. 6.1. Кинетическая кривая реакции нулевого порядка

Для характеристики скорости реакции очень удобен такой параметр, как время уменьшения концентрации исходного вещества в два раза (*время половины превращения* или *время полупревращения, время полураспада,  $\tau_{1/2}$* ). Для времени полупревращения в реакции нулевого порядка после подстановки  $c_A = 0,5c_{A(0)}$  получаем формулу

$$\tau_{1/2} = \frac{c_{A(0)}}{2k},$$

т.е. время полупревращения реакции нулевого порядка зависит от исходной концентрации вещества.

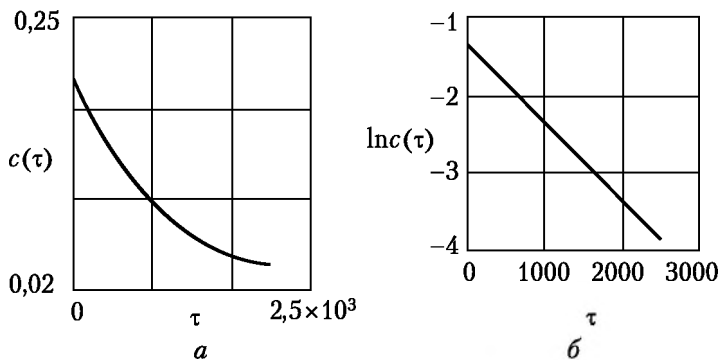
**Реакции первого порядка.** Для гомогенной реакции первого порядка ( $A$  = продукт) кинетическое уравнение имеет вид

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A, \quad (n = 1).$$

Интегрируя это выражение в пределах от  $\tau = 0$  до  $\tau = \infty$ , получаем

$$c_A = c_{A(0)}e^{-k\tau},$$

где  $c_{A(0)}$  — начальная концентрация вещества  $A$ .



**Рис. 6.2. Кинетические кривые (а и б) реакции первого порядка:**

$c(\tau)$  — текущая концентрация реагента;  $\tau$  — время, с

Таким образом, скорость реакций первого порядка падает во времени по экспоненциальному закону (рис. 6.2, а). В логарифмическом масштабе график этого уравнения представляет собой прямую наклонную линию (рис. 6.2, б):

$$\ln c_A = \ln c_{A(0)} - k\tau.$$

Измеряя текущую концентрацию реагента  $c_A$ , можно вычислить константу скорости

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{A(0)}}{c_A}$$

или определить ее графически по углу наклона прямой графика в координатах  $\ln c_A - \tau$ .

Подставляя в уравнение константы  $c_A = 0,5 c_{A(0)}$ , получаем для реакции первого порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k}.$$

Из уравнения для  $\tau_{1/2}$  следует, что время полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации вещества, т.е. является еще одной константой реакции. Эта постоянная используется для вычисления концентрации исходного вещества на любой момент времени протекания реакции.

*Реакции второго порядка.* Для реакций второго порядка ( $A + B = \text{продукты}$ ) кинетическое уравнение имеет вид

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = kc_A c_B, \quad (n = 2).$$

в частном случае при  $c_A = c_B = c$  уравнение преобразуется в более простое

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2.$$

Отсюда после интегрирования в пределах от  $\tau = 0$  до  $\tau = \infty$  и от  $c_0$  до  $c$  получаем выражение для текущей концентрации:

$$\frac{1}{c} = k\tau + \frac{1}{c_0}$$

и для константы скорости

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right).$$

Графически это уравнение изменения текущей концентрации реагента представляет прямую линию в координатах  $1/c_0 - \tau$  (рис. 6.3, б).

На момент времени, когда текущая концентрация реагента равна половине от исходной ( $c = 0,5c_0$ ), получаем выражение для времени полупревращения реакции:

**Рис. 6.3. Кинетические кривые (а и б) реакции второго порядка**

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}.$$

Из данного уравнения следует, что время полупревращения для реакций второго порядка при  $c_A = c_B = c_0$  обратно пропорционально начальным концентрациям реагентов. По этому признаку реакции второго порядка можно отличить от реакций первого порядка (табл. 6.1).

*Реакции третьего порядка.* Для реакций третьего порядка ( $A + B + C = \text{продукты}$ ) кинетическое уравнение имеет вид

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = kc_A c_B c_C, \quad (n = 2).$$

В частном случае при  $c_A = c_B = c_C = c$  уравнение преобразуется в более простое

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^3.$$

Отсюда после интегрирования в пределах от  $\tau = 0$  до  $\tau = \infty$  и от  $c_0$  до  $c$  получаем выражение для текущей концентрации:

$$\frac{1}{c^2} = 2k\tau + \frac{1}{c_0^2}$$

и для константы скорости:

$$k = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right).$$

Графически это уравнение изменения текущей концентрации реагента представляет собой прямую линию в координатах  $1/c^2 - \tau$ , аналогичную графику реакции второго порядка.

На момент времени, когда текущая концентрация реагента равна половине от исходной ( $c = 0,5c_0$ ), получаем выражение для времени полупревращения реакции:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}.$$

Из данного уравнения следует, что время полупревращения для реакций третьего порядка при  $c_A = c_B = c_C = c_0$  обратно пропорционально квадратам начальных концентраций реагентов (табл. 6.1).

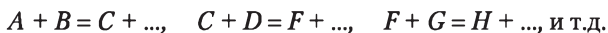
Таблица 6.1

**Кинетические характеристики для реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков**

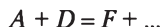
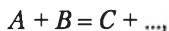
Порядок реакции	Уравнение скорости реакции	Уравнение для текущей концентрации	Линейный график $c_A = f(\tau)$ в координатах	Время полупревращения, $\tau_{1/2}$
0	$v = k$	$c_A = c_{A(0)} - k\tau$	$c_A$ от $\tau$	$c_A/2k$
1	$v = kc_A$	$\ln(c_{A(0)}/c_A) = k\tau$	$\ln c_A$ от $\tau$	$0,693/k$
2	$v = kc_A^2$	$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A(0)}} + k\tau$	$1/c_A$ от $\tau$	$1/kc_{A(0)}$
3	$v = kc_A^3$	$\frac{1}{c_A^2} = \frac{1}{c_{A(0)}^2} + 2k\tau$	$1/c_A^2$ от $\tau$	$\frac{3}{2kc_{A(0)}^2}$

Сложные реакции по последовательности протекания элементарных стадий классифицируют на *последовательные, параллельные, параллельно-последовательные, обратимые, циклические* и др.

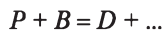
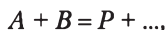
В *последовательных реакциях* продукт одной простой реакции расходуется в другой простой реакции:



*Параллельные реакции* — это реакции, в которых реагент одновременно участвует в двух и более простых реакциях:



В *последовательно-параллельных реакциях* продукт одной самостоятельной простой реакции взаимодействует с реагентом или продуктом другой простой реакции:



Среди реакций данного типа особо следует выделить *сопряженные реакции*. Это случай, когда из двух параллельных реакций одна реакция протекает самостоятельно (первичная реакция), а вторая реакция инициируется первой (вторичная реакция). Такой процесс возможен, когда промежуточный продукт первичной реакции легко взаимодействует с реагентом «заторможенной» вторичной реакции, фактически инициируя ее. Сопряженными являются большинство реакций в биологических системах, практически всегда являются сопряженными анодные и катодные реакции в электрохимических процессах.

*Понятие о механизмах химических реакций.* В подавляющем большинстве химических реакций не происходит непосредственного превращения исходных молекул или ионов в молекулы и ионы продуктов реакций. Обычно реакция протекает в несколько элементарных стадий с образованием промежуточных продуктов. *Промежуточные продукты (интермедиаты)* — это вещества, которые образуются в одних элементарных стадиях химического превращения и расходуются в других элементарных стадиях этого же превращения. Интермедиаты часто являются очень реакционноспособными и поэтому «короткоживущими» частицами.

Совокупность выявленных экспериментально элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется *механизмом реакции*.

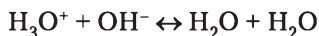
Важно отметить, что для элементарной стадии кинетическое уравнение соответствует стехиометрии уравнения этой стадии. Если механизм химической реакции вклю-



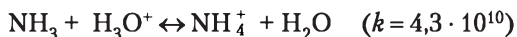
чает только одну лимитирующую стадию, то кинетическое уравнение реакции совпадает с кинетическим уравнением лимитирующей стадии. Если механизм химической реакции имеет более одной лимитирующей стадии или при взаимодействии частиц протекают конкурирующие реакции, то кинетическое уравнение такой реакции может описываться не степенной зависимостью, а более сложным законом.

*Наиболее распространенные механизмы химических реакций.* Механизм реакции в общем случае может зависеть от многих факторов. В частности, механизм реакции определяется типом взаимодействующих частиц, видом промежуточных частиц, способом разрыва и образования химических связей, зарядом реакционного центра на атакуемой и атакующей частицах, влиянием растворителя, наличием катализатора, температурой, концентрацией реагентов и продуктов и др.

*Ионный механизм* (реакции в растворах электролитов см. гл. 8). Вероятность образования ионов в газовой фазе пренебрежимо мала, за исключением реакций, протекающих при очень высоких температурах. Поэтому реакции с участием ионов характерны, главным образом, для растворов электролитов. Реакции между противоположно заряженными ионами происходят при каждом столкновении. Такие реакции протекают очень быстро и их скорости практически полностью определяются скоростью диффузии ионов (диффузионно-контролируемые реакции). Например, в водных растворах реакция нейтрализации



протекает почти мгновенно (константа скорости  $k = 14 \cdot 10^{11}$ ). Константы скоростей других реакций между противоположно заряженными ионами имеют близкие значения:



Взаимодействия ионов с нейтральными молекулами и особенно с ионами одного знака происходят, как правило, гораздо медленнее из-за действия сил отталкивания (константы скоростей уменьшаются в 1000 раз):



Еще медленнее протекают окислительно-восстановительные реакции с участием ионов одного знака, например,

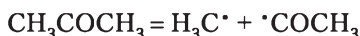


Реакции образования в растворах малорастворимых солей, в которых происходит соединение катионов и анионов, чаще всего протекают быстро (например,  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ ). Однако иногда реакции (например, с оксалат-анионом:  $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ ) отличаются очень медленным формированием осадка. Причина связана с низкой скоростью возникновения зародышей кристаллической фазы и медленной диффузией ионов в стадиях дальнейшего роста кристаллов.

Молекулы растворителя, сталкиваясь с частицами реагентов и продуктов реакции, оказывают существенное влияние на скорость химических процессов. С одной стороны, молекулы растворителя мешают сближению частиц реагентов и тем самым понижают скорость реакции в сравнении со скоростью реакции в газовой фазе. Но, с другой стороны, неудачно столкнувшиеся частицы оказываются «запертыми», как в клетке, окружением молекул растворителя и претерпевают повторные столкновения (*клеточный эффект*). В таких случаях скорость реакции повышается. В целом с учетом обоих эффектов скорости реакций в растворе и в газе оказываются сопоставимыми.

Кроме «механического» воздействия на химический процесс растворитель может взаимодействовать с реагентами и с продуктами реакции — подавлять или усиливать диссоциацию молекул, изменять химические формы веществ. В результате растворитель может изменять скорость реакции, увеличивая или уменьшая ее.

**Радикальный механизм.** Радикалами называют свободные атомы, молекулы или ионы, имеющие нечетное число электронов на *s*- или *p*-орбиталях. Наличие в частице неспаренного *s*- или *p*-электрона обуславливает ее высокую реакционную способность (стремление к образованию химической связи). Поэтому «время жизни» радикалов мало (доли секунды), и они могут участвовать в реакциях только как промежуточные продукты. Радикалы образуются при *гомолитическом* разрыве химической связи, в результате чего каждая из вновь образующихся частиц приобретает по одному неспаренному электрону от связывающей электронной пары:



ацетон или пропанон

Радикалы могут образовываться из устойчивых молекул под влиянием различных факторов:

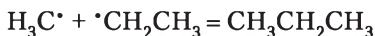
- при поглощении молекулами квантов света:  
$$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet;$$
- при действии ионизирующих излучений (УФ-лучей,  $\gamma$ -лучей,  $\alpha$ - и  $\beta$ -радиации), например:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet$ ;
- при нагревании и столкновении с другими радикалами:  $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$ ;
- при действии на некоторые вещества электрического разряда:  $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^\bullet$ ;
- при химическом взаимодействии молекул:



Свободные радикалы, соударяясь с другими молекулами, реализуют свою потенциальную возможность образования химической связи. В этом случае наряду с образованием новой молекулы генерируются новые радикалы:



При взаимных соударениях радикалы рекомбинируют с образованием устойчивых молекул:

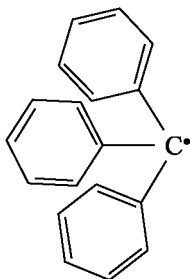


пропан

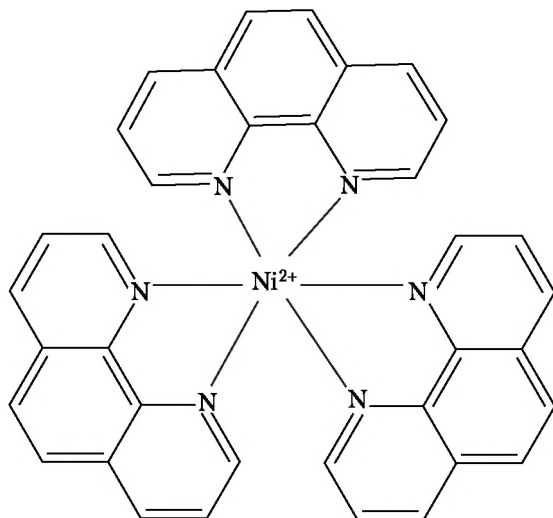
Кроме того, радикалы, сталкиваясь со стенками реакционного сосуда, образуют химические связи с материалом стенок и, таким образом, «захватываются» стенками.

Свободные радикалы могут оказаться достаточно устойчивыми частицами. Такие радикалы образуются, когда неспаренный электрон не локализован у одного атома, а оказывается рассредоточенным по группе атомов радикала из-за наличия сопряженных  $\pi$ -связей. Например, в трифенилметильном радикале (устойчив как реактив) неспаренный электрон замещенного метильного атома углерода делокализован по  $\pi$ -системе трех ароматических

колец (мезомерный эффект, от греч.  $\mu\epsilon\zeta\omega\varsigma$ , мезос — средний, срединный):



Другим примером устойчивого радикала с неограниченным «временем жизни» в водном растворе является темно-фиолетовый катионный комплекс никеля(II) с 1,10-фенантролином:

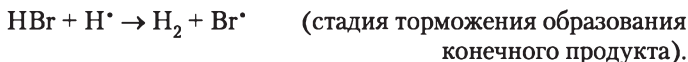


где неспаренный электрон, по-видимому, делокализован по системе сопряженных  $\pi$ -связей трех азотсодержащих лигандов и иона никеля(II).

Реакции, протекающие по радикальному механизму, могут быть *нецепными* и *цепными*. К нецепным процессам относят реакции, в механизме которых нет стадии регенерации радикалов, например в реакции образования озона:



Если в механизме реакции существует одна или несколько стадий регенерации радикала, то такой механизм называют цепным. Примером такой реакции является реакция брома с водородом:

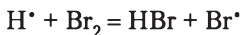


В рассматриваемой реакции на стадиях развития и продолжения цепи вместе с молекулой продукта образуется по одному радикалу ( $\text{H}^{\bullet}$  или  $\text{Br}^{\bullet}$ ), ровно столько же, сколько радикалов расходуется на последующей стадии. *Такой цепной процесс называется неразветвленным.*

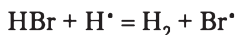
Согласно приведенному выше, кинетическое уравнение реакции взаимодействия брома с водородом будет выглядеть следующим образом:



Наличие в кинетическом уравнении концентрации продукта ( $\text{HBr}$ ) связано с тем, что одна из стадий реакции с участием радикала водорода:

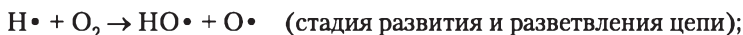


тормозится образующимся бромоводородом. Бромоводород, взаимодействуя с радикалами водорода, понижает их концентрацию, причем эта элементарная реакция приводит к образованию исходного вещества —  $\text{H}_2$ :



Иногда в цепных реакциях имеются стадии, идущие с увеличением числа радикалов. В механизмах таких реакций на последующих стадиях развития цепи расходуется

меньшее число радикалов, чем их получилось на предыдущих стадиях. Например, в реакции взаимодействия атомов кислорода с водородом две стадии развития цепи протекают с размножением числа радикалов:



Скорость разветвленной цепной реакции быстро нарастает с размножением свободных радикалов. Реакция распространяется от центра инициирования на весь объем системы, что проявляется в виде взрыва. Взрывного характера реакции можно избежать, если создать такие условия, когда стадии обрыва цепи протекают чаще, чем стадии разветвления и избыточные радикалы не образуются. Изменяя состав реакционной смеси, температуру, форму реактора можно управлять реакциями с разветвленным цепным механизмом. Например, в газосварочной горелке за счет уноса свободных радикалов с потоком продуктов из зоны реакции взаимодействие водорода с кислородом протекает без взрыва.

### **Температура**

Если рассматривать элементарную стадию реакции, то ее скорость с повышением температуры всегда увеличивается. Скорость химической реакции в целом, как правило, также увеличивается. Однако существуют реакции, для которых скорость реакции изменяется сложным образом и в определенном интервале температур может даже уменьшаться с повышением температуры. В общем, температура оказывает на скорость реакции более сильное влияние, чем концентрации реагирующих веществ.

Для многих химических реакций при повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции возрастает в 2–4 раза (*правило Я. Г. Вант-Гоффа*, установленное эмпирически в 1879 г.). При увеличении температуры от  $T_1$  до  $T_2$  изменение скорости реакции можно рассчитать по формуле

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $v_{T_1}$  и  $v_{T_2}$  — скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;  $\gamma$  — температурный коэффициент Вант-Гоффа (для многих реакций лежит в пределах 2–4).

Правило Вант-Гоффа применимо только в узком интервале температур и скоростей химических реакций. Для очень быстрых и очень медленных реакций, а также при очень низких и очень высоких температурах это правило может не выполняться. Более точным является уравнение С. Аррениуса (1889 г.), устанавливающее зависимость константы скорости реакции  $k$  от температуры  $T$ :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}},$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель, постоянный для данной реакции;  $R$  — универсальная газовая постоянная ( $8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К}$ );  $E_{\text{акт}}$  — энергия активации, т.е. та минимальная энергия, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояние системы.

Согласно уравнению Аррениуса, тангенс угла наклона прямой в координатах  $\lg k - 1/T$  равен  $E_{\text{акт}}/4,575$ . Чем меньше энергия активации, тем больше скорость реакции. Величина температурного коэффициента Вант-Гоффа, равная 2, соответствует величине энергии активации, равной 50 кДж/моль. Величина температурного коэффициента Вант-Гоффа, равная 4, соответствует величине энергии активации, равной 100 кДж/моль. Реакции, для которых  $E_{\text{акт}} < 40 \text{ кДж/моль}$ , протекают очень быстро, реакции с  $E_{\text{акт}} > 150 \text{ кДж/моль}$  практически не идут.

Из вышеприведенного уравнения следует, что предэкспоненциальный множитель  $A$  равен константе скорости реакции при величине энергии активации, равной нулю ( $E_{\text{акт}} = 0$ ). При такой величине энергии активации можно было бы предположить, что каждое столкновение частиц должно приводить к химической реакции. Однако, как показал опыт, этого не происходит. Имеется еще одно условие протекания реакций — ориентация молекул. В одном случае она может благоприятствовать, а в другом — препятствовать осуществлению реакции. Влияние ориентации молекул на предэкспоненциальный множитель учитывается с помощью вероятностного фактора, который уменьшается с ростом числа и сложности одновременно реагирующих частиц от доли единицы до  $10^{-9}$ .

Таким образом, предэкспоненциальный множитель отражает частоту столкновения и ориентацию реагирующих частиц и может быть выражен произведением двух сомножителей:

$$A = Z \cdot P,$$

где  $Z$  — число, выражающее частоту столкновений;  $P$  — стерический фактор, имеющий значение от 0 до 1 и соответствующий той части сталкивающихся молекул, которые имеют необходимую взаимную ориентацию при столкновении.

Вероятность надлежащей ориентации молекул при соударении выражается *энтропией активации*  $\Delta S_{\text{акт}}$ , которая определяет долю столкновений молекул, ориентированных должным образом.

Стерический фактор ( $P$ ) связан с энтропией активации следующим соотношением:

$$P \approx e^{\frac{\Delta S_{\text{акт}}}{R}}.$$

С учетом вышеприведенного, уравнение Аррениуса приобретает следующий вид:

$$k = Z e^{\frac{\Delta S_{\text{акт}}}{R}} e^{\frac{F_{\text{акт}}}{RT}}.$$

Численные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации определяют графически — соответственно по начальной ординате и углу наклона прямой линии, представляющей опытные данные в координатах  $\ln k - 1/T$ .

### ***Поверхность соприкосновения реагирующих веществ***

Для гетерогенных систем (когда вещества находятся в разных агрегатных состояниях), чем больше поверхность соприкосновения, тем быстрее протекает реакция. Если суммарная площадь поверхности равна  $S$ , то общая скорость гетерогенной реакции первого порядка описывается уравнением

$$v = k \cdot c \cdot S,$$

где  $c$  — концентрация реагента (газообразного или жидкого).

Поверхность твердых веществ может быть увеличена путем их измельчения.



Иногда важно знать удельную скорость реакции, отнесенную к единице площади реакционной поверхности, которая для реакции первого порядка описывается уравнением

$$v_s = v / S = k \cdot c_s$$

Тогда в единицу измерения удельной скорости реакции входит единица измерения площади, например моль/м<sup>2</sup> · с.

В ходе реакции уменьшается концентрация реагента в зоне реакции  $c_s$  по сравнению с его концентрацией в растворе  $c_v$  из-за расхода реагента. Поэтому второй особенностью гетерогенных реакций является то, что их *скорость реакции зависит от скорости подвода реагента и от скорости удаления с реакционной поверхности продуктов реакции* (скорости диффузии).

Перенос вещества в тонком слое около реакционной поверхности (*диффузном слое*) осуществляется, в основном, за счет диффузии, поэтому данный слой и получил наименование *диффузного слоя*. Математически процесс диффузии описывается законами А. Фика.

Первый закон Фика относится к стационарной диффузии, когда концентрация  $i$ -го вещества изменяется по одной, двум или трем координатам, но остается постоянной во времени в данной точке пространства. Он формулируется следующим образом.

*Скорость диффузии ( $v_d$ ), численно равная количеству  $i$ -го вещества, диффундирующего в направлении от большей концентрации к меньшей через единичную площадь, перпендикулярную к направлению потока, в единицу времени, пропорциональна градиенту концентрации вещества.*

Этот закон математически выражается следующим уравнением:

$$v_d = -D \frac{dc_i}{dx},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $c_i$  — концентрация  $i$ -го вещества, моль/л.

Коэффициент диффузии, в основном, зависит от природы диффундирующего вещества и среды, в которой происходит диффузия, а также от температуры, а для газов от давления. С увеличением температуры коэффициент диффузии возрастает по экспоненциальному закону,

выражение для которого аналогично уравнению Аррениуса. Для газов величина  $D$  обратно пропорциональна давлению (при увеличении давления частицы газа сближаются и диффузия затрудняется). В зависимости от агрегатного состояния вещества коэффициенты диффузии имеют различный порядок величины: для газов ( $p = 1$  атм)  $D \cong 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с, для жидкостей  $D \cong 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, для твердых веществ  $D \cong 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с.

Математической закономерности одномерной (линейной) диффузии подчиняется растворение твердого вещества в жидкости при интенсивном перемешивании раствора. В этом случае в пограничном (диффузном) слое толщиной  $\delta$  перемешивание отсутствует, концентрация растворенного вещества линейно уменьшается по координате  $x$  от величины  $c_s$  на границе твердой фазы и диффузного слоя жидкости до величины  $c_v$  концентрации вещества в растворе.

Для случая растворения твердого вещества в жидкости по диффузному механизму скорость процесса описывается уравнением А. Н. Шукарева:

$$v_d = D(c_v - c_s)S/\delta.$$

В условиях нестационарной диффузии, когда в каждой точке пространства концентрация диффундирующего вещества меняется со временем для случая объемной трехмерной диффузии процесс математически описывается вторым законом А. Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = DV^2c,$$

где  $V^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  — оператор Лапласа.

Таким образом, в случае гетерогенной реакции ее скорость будет определяться наиболее медленным процессом и если скорость диффузии ниже скорости реакции ( $v_d < v$ ), то процесс лимитируется диффузией.

### **Катализ**

**Катализом** называется увеличение скорости реакции под воздействием катализаторов, т.е. веществ, которые

участвуют в процессе, но к концу реакции остаются химически неизменными. Реакции с участием катализаторов называются каталитическими. Механизм действия катализаторов связан с уменьшением энергии активации реакции ( $A + B \rightarrow \dots$ ) за счет образования промежуточного соединения ( $ABK^*$ ), как показано на рис. 6.4. Такое соединение, относящееся к переходному состоянию системы, получило наименование *активированного комплекса*. В этом комплексе происходит перераспределение электронной плотности между атомами: старые связи еще не разорваны, но уже ослаблены; новые связи наметились, но еще не образовались. Время существования этого комплекса невелико  $10^{-11} - 10^{-14}$  с. При его распаде образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества.

Активированный комплекс с участием катализатора  $ABK^*$  имеет меньшую энергию, чем комплекс без катализатора  $AB^*$ , поэтому энергия активации каталитической реакции  $E_{a,к}$  меньше энергии активации некаталитической реакции  $E_a$ . Уменьшение энергии активации приводит к увеличению числа частиц, способных вступить в реакцию, что и приводит к увеличению ее скорости. Так, снижение энергии активации ( $E_a$ ) при комнатной температуре

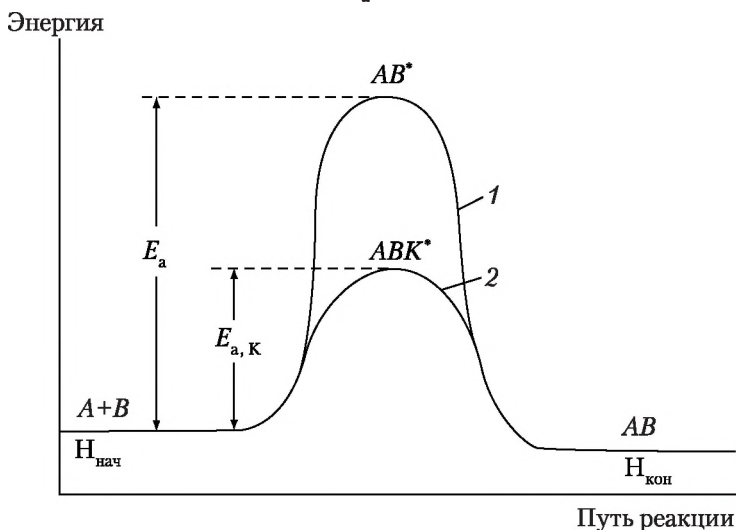


Рис. 6.4. Энергетическая диаграмма некаталитической (1) и каталитической (2) реакции  $A + B = AB$

всего на 10 кДж приводит к изменению скорости реакции в 53 раза.

В присутствии катализатора ( $K$ ) процесс взаимодействия веществ ( $A$ ) и ( $B$ ) может происходить по *слитному* (1) или *стадийному* (раздельному) (2) механизмам:



При слитном механизме в состав образующегося активированного комплекса входят все реагенты и катализатор. На энергетической диаграмме реакции наблюдается один максимум, высота которого снижается при наличии катализатора.

При стадийном механизме катализа, как правило, на первой стадии только один из реагентов образует активированный комплекс с катализатором, а затем этот комплекс реагирует с другим реагентом. На протяжении реакционного пути появляется несколько активированных комплексов (максимумов) и промежуточных продуктов (минимумов на энергетической диаграмме).

Стадийный и слитный механизмы каталитического взаимодействия преимущественно реализуются в различных областях температур. По слитному механизму обычно протекают низкотемпературные ( $T = 300\text{--}400\text{ K}$ ) реакции гомогенного и ферментативного катализа. Высокотемпературные ( $T = 600\text{--}800\text{ K}$ ) процессы, в основном, осуществляются по стадийному механизму.

Различают *кисотно-основной катализ* (переход протона от реагента к катализатору или обратное перемещение, а в случае кислотообразователей — взаимодействие через свободную электронную пару) и *окислительно-восстановительный катализ*, когда промежуточным взаимодействием является электронный переход между реагирующим веществом и катализатором (наибольшей каталитической активностью обладают металлы с недостроенной  $d$ -оболочкой и их соединения).

Каталитические процессы по фазовому состоянию подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

При *гомогенном катализе* реагенты и катализатор составляют одну фазу (вещества находятся в одном агрегатном состоянии — газовом или жидком), при *гетерогенном катализе* — разные фазы (вещества находятся в различных агре-

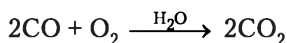
гатных состояниях). Газо- и жидкофазные каталитические процессы протекают, как правило, по цепному или молекулярному механизмам.

К наиболее распространенным катализаторам относятся: платина (Pt), палладий (Pd), железо (Fe), никель (Ni), оксиды меди(II) (CuO), ванадия(V) (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), рутения(IV) (RuO<sub>2</sub>), цинка (ZnO), кремния (SiO<sub>2</sub>), алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), алюмосиликаты и цеолиты (Na<sub>2</sub>O · nSiO<sub>2</sub> · mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O). До 90% практически важных химических реакций в промышленности являются каталитическими.

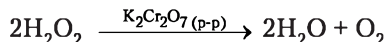
### Примеры 6.3.

#### 1. Гомогенные каталитические реакции.

Окисление оксида углерода (CO) кислородом (O<sub>2</sub>) ускоряется в присутствии паров воды (H<sub>2</sub>O):

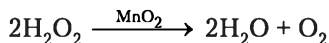


Разложение водного раствора пероксида водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) катализируется раствором дихромата калия (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>):

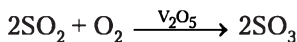


#### 2. Гетерогенные каталитические реакции.

Реакция разложения водного раствора пероксида водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) значительно ускоряется в присутствии твердого диоксида марганца(IV) (MnO<sub>2</sub>):



В промышленных условиях окисление диоксида серы (SO<sub>2</sub>) кислородом (O<sub>2</sub>) осуществляется в присутствии катализатора — оксида ванадия(V) (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):



Механизм гетерогенного катализа складывается из пяти стадий:

- 1) диффузия реагентов к катализатору;
- 2) их адсорбция на поверхности катализатора, в результате которой происходят изменения в электронном строении и уменьшается прочность химических связей, т.е. снижается активационный барьер;
- 3) реакция на поверхности катализатора;
- 4) десорбция продуктов;
- 5) диффузия их в объем.

Скорость процесса определяется самой медленной стадией. Ускорение процесса при гетерогенном катализе также объясняется образованием активированного комплекса.

В гетерогенном катализе большую роль играет адсорбция реагентов на поверхности катализатора, так как реакция протекает на границе раздела фаз. По способу закрепления молекул реагентов на твердой поверхности различают физическую и химическую адсорбцию. При *физической адсорбции* частицы реагентов удерживаются на поверхности вандерваальсовыми силами (см. Химическую связь), а при *химической адсорбции* — валентными силами. Часто имеет место сочетание химической и физической адсорбции. В адсорбированной молекуле происходит перераспределение электронной плотности между атомами, в результате чего химические связи ослабляются, иногда вплоть до взрыва.

В гетерогенном катализе катализатор не только понижает активационный барьер реакции ( $E_a$ ), но и повышает значение стерического фактора ( $P$ ), способствуя благоприятной ориентации адсорбированных молекул. Такая ориентация увеличивает число эффективных соударений. Кроме того, в результате адсорбции веществ на поверхности катализатора концентрация молекул оказывается выше, чем в реакционном объеме, что также повышает скорость реакции.

Для увеличения площади контактной поверхности катализаторы наносят тонким слоем на пористые материалы — *треггеры* (керамику, активированный уголь, асбест, пемзу и другие пористые природные материалы). Из платины и родия делают мелкоячеистые сетки. В некоторых процессах применяют порошки из катализатора, которые распыляют в реакторе.

Резко замедлить протекание нежелательных химических процессов в ряде случаев можно, добавляя в реакционную среду *ингибиторы* (явление «отрицательного катализа»). Эффективность влияния добавок определяется природой реагентов и условиями протекания процесса. Количество добавляемого в реакционную среду ингибитора колеблется в весьма широких пределах.

По применению ингибиторы можно разделить на две группы: ингибиторы коррозии металлов и ингибиторы окисления, полимеризации, разложения пероксида водорода и других процессов. Действие первых связано со способностью некоторых веществ избирательно адсорбироваться на поверхности. Действие вторых при цепном механизме реакции сводится к обрыву цепей.

## Глава 7

# ХИМИЧЕСКОЕ, ФАЗОВОЕ И АДсорбЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЯ

---

**Освоение изложенного материала позволит:**

знать химические потенциалы как частные производные энергии Гиббса и как критерии химического равновесия. Определение константы равновесия  $K_c$  или  $K_p$  с учетом коэффициентов активности. Расчет химического равновесия из изотермы Вант-Гоффа. Возможность смещения химического равновесия при изменении концентрации реагентов, удалении продуктов реакции, увеличении давления или в присутствии катализаторов в гомогенной или гетерогенной системах. Оценивать фазовые переходы, правило фаз Гиббса, число термодинамических степеней свободы (вариантность системы);

уметь изобразить диаграмму состояния воды, показав линии сублимации, плавления, испарения и критическую точку. Применить правило фаз Гиббса к двухкомпонентным системам, в том числе к кристаллизации сплавов (цветных металлов, чугуна и стали);

владеть теоретическими представлениями о формировании сплавов чугуна, стали и т.д.

---

Любая химическая реакция и многие процессы, протекающие в растворах, характеризуются изменениями их состава. Поэтому, например, изменение энергии Гиббса произвольной массы раствора будет зависеть не только от температуры ( $T$ ) и давления ( $p$ ), но и от суммарной массы и состава раствора, т.е. от количества каждого из входящих в него веществ (этот вывод справедлив для любого экстенсивного свойства, в частности  $U$  и  $H$ ):

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dm_i,$$

где  $m_1, m_2, \dots$  — массы веществ;  $\mu_1, \mu_2, \dots$  — коэффициенты пропорциональности между  $dG$  и  $dm$ .

Из приведенного уравнения следует, что  $\mu_i$  (величина, называемая *химическим потенциалом*) — это частная про-



изводная энергии Гиббса по массе  $i$ -го вещества при постоянстве температуры и давления системы и масс остальных веществ (индекс  $j$ ):

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j}$$

или при  $p, T = \text{const}$

$$dG = \sum \mu_i dm_i.$$

Величину энергии любого вида можно рассматривать как произведение двух величин — интенсивного свойства (фактора интенсивности) и экстенсивного свойства (фактора емкости). Так, механическая энергия перемещения определяется произведением силы  $F$  на приращение пути  $dl$ , поверхностная — произведением поверхностного натяжения  $\sigma$  на изменение поверхности  $dS$ , объемная — произведением давления  $p$  на изменение объема  $dV$ , электрическая — произведением э.д.с. ( $E$ ) на количество электричества  $dq$ , химическая — произведением химического потенциала  $\mu_i$  вещества на изменение его массы  $dm_i$ .

Каждый раз, когда две системы с различными потенциалами вступают во взаимодействие, происходит выравнивание потенциалов за счет изменения соответствующих факторов емкости. Так, давление выравнивается за счет изменения объема, химические потенциалы — за счет изменения массы (концентрации) вещества. Поэтому химический потенциал является движущей силой процессов, связанных с превращением веществ. Если эти процессы происходят в гомогенной среде, то они приводят к установлению химического равновесия; в гетерогенной среде они приводят к фазовому равновесию.

## 7.1. Химическое равновесие

Большинство химических реакций являются *обратимыми*, т.е. протекают одновременно в двух противоположных направлениях и не доходят до конца.

Для этих реакций характерно состояние динамического химического равновесия, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. При химическом равновесии концентрации веществ остаются неизменными и называются *равновесными концентрациями*



(обозначаются символами в квадратных скобках). В случае взаимодействия газов равновесные концентрации могут быть заменены *равновесными парциальными давлениями* (подробно это понятие рассматривается в разделе «Общие свойства растворов»).

Состояние химического равновесия количественно характеризуется *константой равновесия* ( $K_c$  по концентрациям для растворов или  $K_p$  по давлениям для газов), математическое выражение которой дано в *законе действующих масс* (К. Гульдберг и П. Вааге, 1867 г.).

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций (или равновесных парциальных давлений) исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре, является величиной постоянной (называются константами равновесия  $K_c$  или  $K_p$ ).

Для реакции  $mA + nB \leftrightarrow pC + dD$  константа равновесия равна

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^d}{[A]^m [B]^n}$$

или для газов:

$$K_p = \frac{\bar{p}_{p,C}^p \cdot \bar{p}_{p,D}^d}{\bar{p}_{p,A}^m \cdot \bar{p}_{p,B}^n},$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно; в квадратных скобках указаны равновесные концентрации веществ ( $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ );  $\bar{p}_p$  — равновесные парциальные давления соответствующих газов ( $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ ).

Закон действующих масс, строго говоря, применим только к реакциям между газами при давлениях близких к атмосферному, а также к равновесиям в сильно разбавленных растворах электролитов и неэлектролитов. Для применения его к реакциям всех типов и в широком интервале условий, с целью учета взаимного влияния химических частиц друг на друга, введено понятие *активности (кажущейся концентрации)*. Активность вещества ( $a$ ) пропорциональна его фактической концентрации ( $c$ ):

$$a = \gamma \cdot c,$$

где  $\gamma$  – коэффициент активности (пропорциональности), отражающий влияние окружающей среды. Как правило,  $\gamma$  имеет значения меньше единицы.

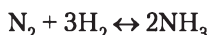
Таким образом, в общем виде константа равновесия описывается следующим образом:

$$K_a = \frac{a_C^p \cdot a_D^d}{a_A^m \cdot a_B^n}.$$

В выражение константы равновесия входят только концентрации газов и растворенных веществ, а концентрации твердых веществ не входят. Чем больше значение константы равновесия, тем больше выход продуктов реакции.

Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации.

**Пример 7.1.** Напишем выражение константы равновесия реакции получения аммиака:



Вычислим равновесную и исходную концентрации азота, если константа равновесия равна 0,1 и равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л.

*Решение.*

$$K_c = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3)$$

или

$$K_p = \bar{p}_{\text{NH}_3}^2 / (\bar{p}_{\text{N}_2} \cdot \bar{p}_{\text{H}_2}^3).$$

Для определения равновесной концентрации азота подставим имеющиеся данные в выражение константы равновесия и получим:

$$0,1 = 0,08^2 / ([\text{N}_2] \cdot 0,2^3).$$

Отсюда равновесная концентрация азота будет равна

$$[\text{N}_2] = 0,0064 / (0,1 \cdot 0,008) = 8 \text{ моль/л.}$$

Согласно уравнению реакции для получения 2 молей  $\text{NH}_3$  необходим 1 моль  $\text{N}_2$ , соответственно для получения 0,08 моля  $\text{NH}_3$  потребуется 0,04 моля  $\text{N}_2$ . Таким образом, исходная концентрация азота равна

$$c_{\text{N}_2} = 8 + 0,04 = 8,04 \text{ моль/л.}$$

Если все реагенты газообразны и их поведение подчиняется законам идеальных газов, то связь между  $K_p$  и  $K_c$  можно выразить следующим уравнением:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta\nu},$$

где  $\Delta\nu$  — изменение числа молей газов в результате реакции (в предыдущем примере):

$$\Delta\nu = 2 - 4 = -2 \text{ и } K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{-2}.$$

Константа химического равновесия может быть рассчитана из изотермы Вант-Гоффа при величине  $\Delta G = 0$ , являющейся термодинамическим условием химического равновесия, если известно стандартное значение энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_p$$

или

$$K_p = \exp(-\Delta G^0 / R \cdot T).$$

$$\text{При } 298 \text{ К } \Delta G_{298}^0 = -5,71 \cdot \lg K_{p, 298} = -2,48 \cdot \ln K_{p, 298}.$$

Как следует из приведенного уравнения, константа равновесия ( $K_p$ ) зависит от температуры. С учетом того что  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , вышеуказанное уравнение примет вид

$$\ln K_p = -\Delta H^0 / (R \cdot T) + \Delta S^0 / R$$

или

$$K_p = \exp(-\Delta H^0 / (R \cdot T)) \cdot \exp(\Delta S^0 / R).$$

Если принять  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  независимыми от температуры, то производная логарифма константы равновесия по температуре будет равна

$$(d \ln K_p / dT) = \Delta H^0 / (R \cdot T^2).$$

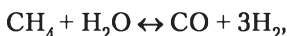
Из этого уравнения (изобары равновесия) следует, что константа равновесия экзотермической реакции уменьшается, а эндотермической реакции возрастает с повышением температуры.

**Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье (1855 г.).** Если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, кото-

рая ослабляет это воздействие. Положение равновесия также сместится в направлении ослабления эффекта внешнего воздействия.

Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции.

**Пример 7.2.** В какую сторону сместится равновесие реакции получения водорода ( $H_2$ ) конверсией метана ( $CH_4$ ):



если увеличить концентрацию метана?

Увеличение концентрации  $CH_4$  приведет к ускорению прямой реакции, а, следовательно, к увеличению концентраций продуктов реакции — оксида углерода ( $CO$ ) и водорода ( $H_2$ ) и к уменьшению концентрации водяного пара ( $H_2O$ ). Таким образом, равновесие реакции сдвинется вправо, т.е. в сторону образования продуктов реакции.

Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т.е. к образованию меньшего числа молей газообразных веществ). Если реакция протекает без изменения объема или числа молей веществ, то изменение давления не влияет на состояние ее равновесия.

**Пример 7.3.** В какую сторону сместится равновесие реакции  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  в случае уменьшения давления?

Из уравнения реакции следует, что 1 моль азота ( $N_2$ ) реагирует с 3 молями водорода ( $H_2$ ) и общая концентрация реагентов составляет  $1 + 3 = 4$  моля, с образованием 2 молей аммиака ( $NH_3$ ). Так как в левой части уравнения имеются 4 моля вещества, а в правой — только 2, то при понижении давления равновесие реакции сместится в сторону большего количества молей вещества, т.е. в левую сторону (в сторону образования реагентов). Поэтому синтез аммиака проводят при высоком давлении ( $1,5 \cdot 10^8 - 10^9$  Па).

Увеличение температуры смещает положение равновесия в сторону эндотермической реакции (т.е. в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты,  $\Delta H > 0$ ), а уменьшение температуры — в сторону экзотермической реакции ( $\Delta H < 0$ ).

**Пример 7.4.** В какую сторону сместится равновесие реакции  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  ( $\Delta H_{298}^0 = -46,19$  кДж), протекающей с выделе-

нием теплоты (экзотермическая реакция,  $\Delta H < 0$ ), в случае уменьшения температуры?

В данном случае, согласно принципу Ле Шателье, уменьшение температуры приведет к сдвигу равновесия в сторону реакции, проходящей с выделением теплоты, т.е. вправо (в сторону реакции образования аммиака  $\text{NH}_3$ ).

Однако тепловой эффект этой реакции невелик, он входит на практике в тепловой баланс процесса, а, согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции возрастает в 2–4 раза. Поэтому экономически более целесообразным является синтез аммиака при нагревании (при температуре  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ ).

Катализаторы не влияют на положение равновесия, способствуя более быстрому его достижению.

## 7.2. Фазовые равновесия

Термодинамические системы могут быть гомогенными и гетерогенными в зависимости от числа составляющих фаз.

*Фазой* называется часть системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствии внешних сил постоянством физических и химических свойств во всех точках.

*Гомогенной* (однородной) называется система, все составляющие части которой образуют одну фазу (поверхности раздела отсутствуют), например смесь газов, водные растворы солей, сплав железа и никеля.

*Гетерогенной* называется система, составляющие части которой образуют несколько фаз, отделенных друг от друга поверхностями раздела, например смесь нескольких кристаллических веществ, насыщенный раствор соли с осадком, смесь ограниченно растворимых друг в друге жидкостей и т.д.

При расположении веществ системы в одной фазе они находятся в термодинамическом равновесии друг с другом и образуют *фазовое состояние*. Равновесный переход вещества из одного фазового состояния в другое называется *фазовым переходом*. Он характеризуется скачкообразным изменением свойств вещества (теплоемкости, объема, внутренней энергии, энтропии).

Различают фазовые переходы *первого* и *второго* рода. *Фазовым переходам первого рода* свойственны скачко-

образные изменения первых производных энергии Гиббса по температуре и давлению:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p; V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T,$$

т.е. скачком изменяются энтропия и объем системы. Вторые производные энергии Гиббса по этим независимым переменным тоже могут изменяться скачкообразно. Примерами фазовых переходов первого рода являются взаимные превращения различных фазовых состояний вещества — твердого, жидкого и газообразного. К фазовым переходам первого рода относятся также аллотропные (полиморфные) превращения кристаллических веществ, например переход атомов серы из орторомбической модификации в моноклинную.

При *фазовых переходах второго рода* скачкообразно изменяются только вторые производные энергии Гиббса по температуре и давлению, а первые производные (энтропия и объем) изменяются непрерывно. Примерами фазовых переходов второго рода являются: превращение железа из ферромагнитного состояния ( $\alpha$ -Fe) в парамагнитное ( $\beta$ -Fe), переход металла из обычного состояния в сверхпроводящее.

По числу фаз системы подразделяются на одно-, двух-, трех- и многофазные. Число фаз системы обозначают буквой  $\Phi$ . Газы неограниченно смешиваются друг с другом, образуя однофазную систему. Конденсированные вещества, неограниченно растворимые друг в друге, также образуют одну фазу, например твердый или жидкий сплавы золота и серебра, раствор воды в этаноле. При ограниченной взаимной растворимости число фаз равно числу веществ системы.

Составляющими частями (веществами) системы называются индивидуальные вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать изолированно.

Вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для выражения состава каждой фазы, называются *независимыми компонентами* (число независимых компонентов обозначается буквой  $K$ ). При отсутствии химических взаимодействий в системе число независимых компонентов совпадает с числом составляющих веществ. Если в системе происходят химические реакции, то число неза-

висимых компонентов находят как разность между числом составляющих веществ и числом независимых уравнений, которыми связаны равновесные концентрации или парциальные давления веществ. По числу компонентов системы бывают одно-, двух-, трех- и многокомпонентными.

### ***Правило фаз Гиббса***

К наиболее общим законам гетерогенного равновесия (химического и фазового) относится правило фаз, сформулированное Дж. Гиббсом в 1876 г. Оно связывает для равновесной системы число степеней свободы  $S$ , число фаз  $\Phi$ , число независимых компонентов  $K$  и число внешних факторов  $n$ , действующих на систему.

*Числом термодинамических степеней свободы ( $S$ ) (вариантностью системы)* называется число независимых параметров состояния фаз равновесной системы, произвольное изменение которых в определенных пределах не влияет на количественный и качественный фазовый состав системы, т.е. на число и вид фаз.

В общем виде изменяющимися параметрами состояния систем являются давление ( $p$ ), температура ( $T$ ), характеристики внешних полей (электрического, магнитного и др.) и концентрация ( $c$ ), выраженная в массовых или молярных долях (или процентах). Влияние внешних полей обычно не учитывается. Таким образом, для систем, находящихся в равновесии в изобарно-изотермических условиях, переменными параметрами состояния являются равновесные массовые ( $c$ ) или молярные доли или равновесные парциальные давления ( $p$ ) газов, т.е. равновесные концентрационные параметры. По числу термодинамических степеней свободы ( $S$ ) системы бывают *инвариантные* ( $S = 0$ ), *моновариантные* ( $S = 1$ ), *дивариантные* ( $S = 2$ ), *трехвариантные* ( $S = 3$ ) и *многовариантные*. Давление, температуру и параметры внешних полей называют внешними факторами, их общее число обозначают  $n$ .

Правило фаз Гиббса имеет следующую формулировку: *число термодинамических степеней свободы ( $S$ ) равновесной системы определяется как разность числа независимых компонентов системы ( $K$ ) и числа фаз ( $\Phi$ ) плюс число внешних факторов ( $n$ ), влияющих на равновесие*. Математически оно записывается в виде простого соотношения

$$S = K - \Phi + n.$$



Если пренебречь влиянием внешних полей на равновесие, то  $n = 2$  (давление и температура), в этом случае

$$C = K - \Phi + 2.$$

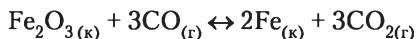
Если один из факторов ( $p$  или  $T$ ) остается постоянным, то  $n = 1$  и условное число термодинамических степеней свободы рассчитывают по уравнению

$$C_{\text{усл}} = K - \Phi + 1.$$

Физический смысл правила фаз Гиббса прост: вариантность системы ( $C$ ) выводится как разность между числом независимых термодинамических параметров состояния и числом связывающих их независимых уравнений. Из линейной алгебры известно, что при равенстве числа уравнений и числа независимых переменных система имеет единственное решение, что отвечает инвариантной термодинамической системе (все параметры жестко связаны друг с другом). Если число независимых переменных на единицу превышает число уравнений, то одна переменная (при постоянных значениях других) может принимать любые значения (в термодинамике — в определенных пределах), что соответствует моновариантной системе и т.д.

Вариантность системы увеличивается с ростом числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз. Так как величина  $C$  не может быть отрицательной, то число фаз в системе не превышает величины  $K + 2$ .

Рассчитаем число термодинамических степеней свободы для системы



Данная система является трехфазной ( $\Phi = 3$ ) и трехкомпонентной ( $K = 3$ ), так как число составляющих веществ равно четырем, а равновесные парциальные давления связаны одним уравнением  $K_p^0 = \bar{p}_{\text{CO}_2}^3 / \bar{p}_{\text{CO}}^3 = f(T)$ . Таким образом, по правилу фаз Гиббса  $C = K - \Phi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$  — система дивариантна. Парциальное давление  $\text{CO}_2$  является функцией температуры и парциального давления  $\text{CO}$ . В данной системе можно одновременно в определенных пределах произвольно изменять и температуру, и давление, при этом не происходит исчезновения прежних фаз и образования новых.



Система  $\text{MgCO}_3(\kappa) \leftrightarrow \text{MgO}(\kappa) + \text{CO}_2(\text{г})$  является двух-компонентной (число составляющих веществ равно трем, имеется одно уравнение  $K_p^0 = \bar{p}_{\text{CO}_2} = f(T)$  для равновесных парциальных давлений веществ) и трехфазной, следовательно,  $C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$  — данная система моновариантна. Из внешних факторов можно изменить, оставаясь в рамках прежнего количественного и качественного фазового состава, либо температуру, либо давление. Второй фактор при этом будет изменяться не произвольно, а в однозначной функциональной зависимости от первого.

### ***Диаграммы состояния однокомпонентных систем***

Если число внешних факторов, влияющих на фазовое равновесие, равно двум (температура и давление), то правило фаз Гиббса в применении к однокомпонентной системе ( $K = 1$ ) выражается уравнением

$$C = 3 - \Phi.$$

Таким образом, в однокомпонентных системах невозможно совместное существование более чем трех фаз в состоянии равновесия. Это фазовое состояние наблюдается в тройной точке, в которой число степеней свободы равно нулю (давление и температура для данного вещества строго зафиксированы).

Однокомпонентная система полностью описывается уравнением состояния  $f(p, V, T) = 0$ . Если по трем координатным осям отложить значения давления, температуры и объема, то образующаяся пространственная диаграмма называется *фазовой диаграммой* или *диаграммой состояния*. Она полностью характеризует состояние системы и ее фазовые равновесия в зависимости от внешних факторов. В связи со сложностью трехмерного изображения на практике применяют так называемые плоские диаграммы состояния, образующиеся при сечении пространственной диаграммы плоскостями  $p = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  или  $T = \text{const}$ .

Рассмотрим в качестве примера фазовые диаграммы воды (рис. 7.1) и оксида углерода(IV) (рис. 7.2) в координатах  $T$ - $p$ . На этих рисунках отдельным фазам соответствуют участки плоскости, называемые *полями*, равновесию двух фаз отвечают линии соприкосновения полей, равновесию трех фаз — точка пересечения трех линий соприкосновения полей (тройная точка). Любая точка этих диаграмм называется *фигуративной*.

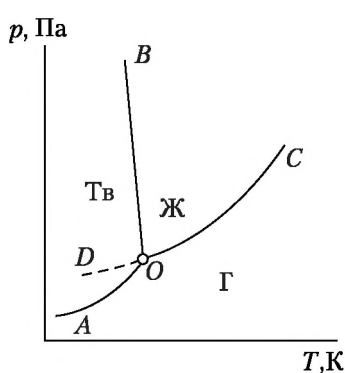


Рис. 7.1. Фазовая диаграмма воды ( $\text{H}_2\text{O}$ )

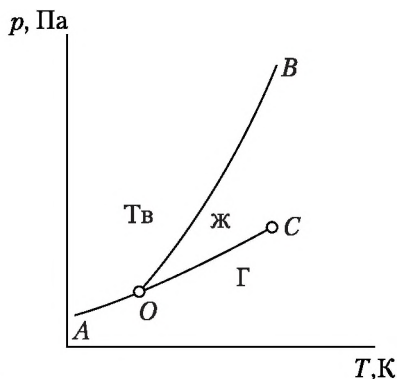


Рис. 7.2. Фазовая диаграмма оксида углерода(IV) ( $\text{CO}_2$ )

Диаграмма состояния воды разделена линиями  $AO$ ,  $BO$  и  $CO$  на три области существования индивидуальных фаз: твердой ( $AOB$ ), жидкой ( $BOC$ ) и газообразной ( $AOC$ ). Из рис. 7.1 видно, что твердому состоянию вещества благоприятствуют низкая температура и высокое давление, а газообразному состоянию — высокая температура и низкое давление. В любой из областей  $AOB$ ,  $BOC$  и  $AOC$  система однофазна, следовательно, она дивариантна ( $C = 3 - 1 = 2$ ) — можно одновременно произвольно изменить и температуру, и давление без исчезновения старых и образования новых фаз в системе.

Линия  $AO$  отвечает термодинамическому равновесию в системе  $\text{H}_2\text{O}_{(к)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)}$  (т.е. лед — пары воды) и называется *линией сублимации* (возгонки); линия  $BO$  описывает равновесие  $\text{H}_2\text{O}_{(к)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  (между льдом и жидкой водой), она соответствует *линии плавления*; кривая  $CO$  — *линия испарения* для равновесия  $\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)}$  (между жидкой водой и парами воды). Фигуративные точки, принадлежащие любой из этих трех кривых, описывают состояния двухфазных моновариантных систем ( $C = 3 - 2 = 1$ ). Это означает, что в данных системах можно произвольно изменить только один параметр (либо давление, либо температуру). Для сохранения прежнего количественного и качественного фазового состава второй параметр должен измениться строго определенным образом, чтобы точка оставалась на линии раздела фаз.

Точка *C* называется *критической* и описывает такое состояние двухфазной системы  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ , при котором исчезает различие в свойствах жидкой и газообразной воды, что приводит к уменьшению числа степеней свободы в этой точке на единицу, система становится условно инвариантной ( $C_{\text{усл}} = 3 - 2 - 1 = 0$ ). Критические параметры (температура и давление) для индивидуального вещества имеют строго определенные значения: для воды  $T_{\text{кр}} = 647,4 \text{ К} = 374,2^\circ\text{С}$ ,  $p_{\text{кр}} = 221,2 \cdot 10^5 \text{ Па} = 218,3 \text{ атм}$ .

В тройной точке *O* система инвариантна ( $C = 3 - 3 = 0$ ), что характеризуется фиксированными значениями давления и температуры. Точка *O* для воды имеет следующие координаты:  $T = 273,16 \text{ К}$ ,  $p = 610,5 \text{ Па}$ . Пунктирная линия *DO* (см. рис. 7.1) отвечает метастабильному равновесию между переохлажденной водой и паром. Существование кристалла в перегретом состоянии невозможно, так как при температуре плавления происходит разрушение кристаллической решетки, поэтому на рис. 7.1 нет продолжения линии возгонки *AO* дальше тройной точки.

Диаграмма состояния диоксида углерода на рис. 7.2, в основном, повторяет особенности, характерные для фазовой диаграммы воды, однако отличается от нее двумя характерными признаками: углом наклона линии плавления и большей величиной давления в тройной точке. В координатах *T-p* линия плавления  $\text{CO}_2$  имеет положительный угол наклона, а линия плавления воды — отрицательный, что связано с различными знаками изменения объема вещества при плавлении. Для системы  $\text{CO}_{2(\text{к})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{ж})}$   $V_{\text{к}} < V_{\text{ж}}$  (твердый углекислый газ (сухой лтд) имеет большую плотность, чем жидкий), поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье с увеличением внешнего давления при постоянной температуре равновесие смещается влево, что соответствует увеличению температуры плавления вещества с ростом давления. В системе  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$   $V_{\text{к}} > V_{\text{ж}}$  (известно, что вода при замерзании разрывает бутылку), следовательно, при увеличении давления температура плавления воды понижается. При атмосферном давлении ( $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ )  $T_{\text{пл}} = 273,15 \text{ К}$ , т.е. на 0,01 К меньше, чем в тройной точке воды при  $p \cong 610 \text{ Па}$ .

Фазовые диаграммы воды и диоксида углерода различаются также координатами тройных точек. Тройная точка *O* для  $\text{CO}_2$  имеет следующие значения:  $T = 216,5 \text{ К}$ ,  $p = 5,18 \cdot 10^5 \text{ Па} = 5,11 \text{ атм}$ . Из диаграмм (см. рис. 7.1 и 7.2)

видно, что жидкое состояние вещества может быть достигнуто только при давлениях, больших давления в тройной точке. По этой причине жидкий оксид углерода(IV) существует только при высоких давлениях, например в баллонах при  $p = 6$  МПа, а при атмосферном давлении  $\text{CO}_2$  возгоняется, т.е. непосредственно переходит из твердого состояния в газообразное.

### *Диаграммы состояния двухкомпонентных систем*

Если число внешних факторов, влияющих на фазовое равновесие, равно двум, то правило фаз Гиббса в применении к двухкомпонентным (бинарным) системам ( $K = 2$ ) выражается уравнением

$$C = 4 - \Phi.$$

Таким образом, в бинарных системах невозможно совместное существование более чем четырех фаз в равновесном состоянии. Максимальное число термодинамических степеней свободы равно трем (температура, давление, концентрация ( $c$ ) одного из компонентов, выраженная в массовых или молярных долях). Поскольку на одной оси можно отложить концентрации обоих компонентов, то в трехмерном пространстве можно построить диаграмму, характеризующую фазовые состояния и равновесия двухкомпонентной системы. Рассматриваемые на практике плоские фазовые диаграммы бинарных систем представляют собой зависимости температура — состав или давление — состав, полученные в результате сечения трехмерной диаграммы плоскостями  $p = \text{const}$  или  $T = \text{const}$ .

Среди диаграмм состояния двухкомпонентных систем рассмотрим только так называемые *диаграммы кипения* (температура — состав), характеризующие фазовые состояния и равновесия пар — жидкий раствор, и *диаграммы плавкости* (температура — состав), определяющие фазовые состояния и равновесия кристаллы — жидкий раствор.

Рассмотрим *диаграммы кипения бинарных систем* при постоянном давлении. На рис. 7.3–7.5 приведены диаграммы кипения для систем бензол — толуол, вода — азотная кислота и этанол — тетрагидрид углерода при стандартном давлении. Точки А и В (рис. 7.3) отвечают температурам кипения чистых компонентов, в этих точках  $C_{\text{усл}} = 1 - 2 + 1 = 0$  (системы условно инвариантны). Бензол по сравнению с толуолом является более летучей жидкостью: его темпера-

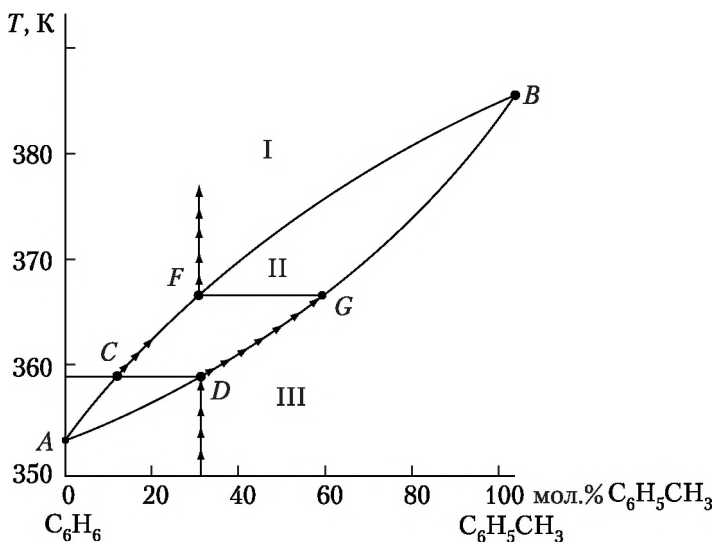


Рис. 7.3. Диаграмма кипения системы бензол — толуол при стандартном давлении

тура кипения ниже, а давление насыщенного пара выше, чем у толуола. Нижние кривые диаграмм называются *линиями жидкости*, верхние кривые — *линиями пара*.

Абсциссы линий жидкости соответствуют составам кипящих жидкостей, ординаты — температурам начала кипения жидкостей заданного состава. Абсциссы линий пара отвечают составам пара, а ординаты — температурам, при которых исчезают последние капли жидкости при кипении исходных смесей.

Стрелками на рис. 7.3 показан нагрев жидкости произвольного состава. В точке  $D$  начинается кипение, состав первого пузырька пара характеризуется абсциссой точки  $C$ . При дальнейшем повышении температуры состав жидкой фазы изменяется по линии жидкости, состав пара — по линии пара. При этом как пар, так и жидкость обогащаются менее летучим (более высококипящим) компонентом. В точке  $F$  процесс кипения заканчивается, вся жидкость переходит в пар. Абсцисса точки  $G$  показывает состав последней капли жидкости. При любой температуре пар по сравнению с жидкостью обогащен более летучим компонентом.

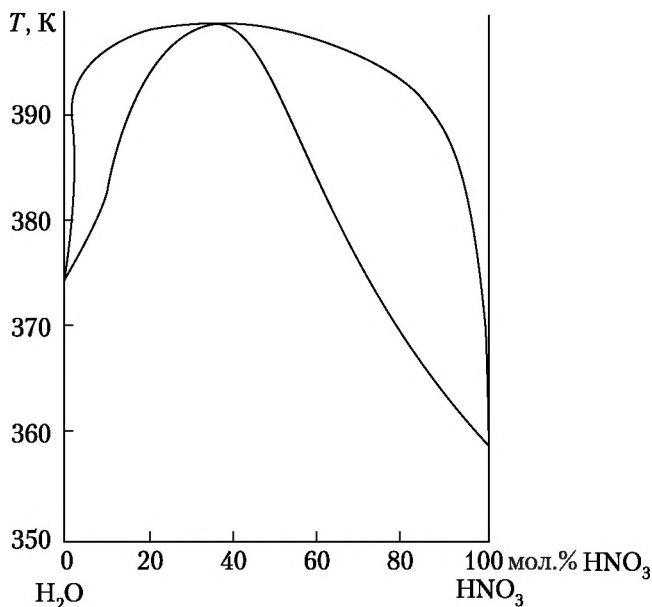


Рис. 7.4. Диаграмма кипения системы вода — азотная кислота при стандартном давлении

Линии жидкости и пара делят каждую из диаграмм кипения на три области: I — область пара ( $C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$ ); II — область пара, находящегося в равновесии с жидкостью ( $C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ ); III — область жидкости ( $C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$ ).

Если реальный раствор имеет большие отрицательные (рис. 7.4) или положительные (рис. 7.5) отклонения от идеальности, то на диаграммах кипения возможно появление экстремумов минимума в первом случае и максимума во втором. Соответствующие экстремальные точки называются *azeotropic points*, а растворы — *azeotropic mixtures* (*azeotropes*). Азеотропы не могут быть разделены перегонкой, поскольку характеризуются одинаковым составом жидкости и находящегося с ней в равновесии пара. Они являются условно инвариантными системами ( $C_{\text{усл}} = 2 - 2 = 0$ ). Азеотропы не являются химическими соединениями: при изменении внешнего давления изменяются не только их температуры кипения, но и составы.

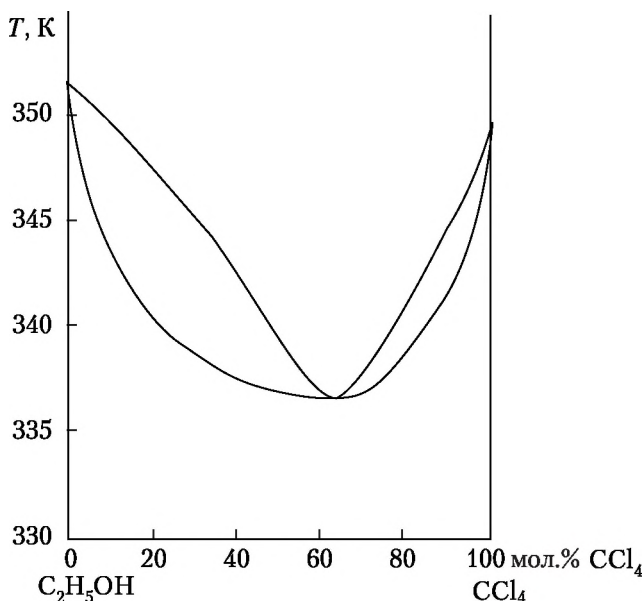


Рис. 7.5. Диаграмма кипения системы этанол — тетрахлорид углерода при стандартном давлении

Проанализируем диаграммы плавкости, вид которых определяется взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях.

1. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и нерастворимостью в твердом состояниях. Этот один из наиболее простых видов диаграмм изображен на рис. 7.6 для системы кадмий — висмут. Поскольку растворимость компонентов друг в друге в твердом состоянии является пренебрежимо малой, при охлаждении любого расплава будут кристаллизоваться чистые компоненты. Точки  $A$  и  $B$  на осях ординат соответствуют температурам плавления (кристаллизации) чистых кадмия и висмута. В этих точках системы однокомпонентны и условно инвариантны ( $C_{\text{усл}} = 1 - 2 + 1 = 0$ ) ( $n = 1$ , так как диаграммы плавкости рассматриваются при постоянном внешнем давлении, равном атмосферному). Ниже точек  $A$  и  $B$  компоненты существуют в кристаллическом состоянии, выше — в жидком; системы на осях ординат однокомпонентны и условно моновариантны ( $C_{\text{усл}} = 1 - 1 + 1 = 1$ ). Фигуративные точки,

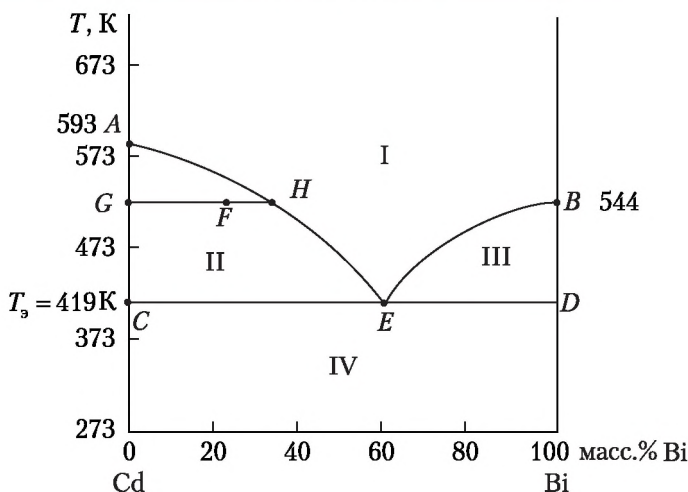


Рис. 7.6. Диаграмма плавкости системы кадмий — висмут при постоянном давлении

расположенные на кривых  $AE$  и  $BE$ , своими ординатами соответствуют температурам, при которых из жидких расплавов начинают выпадать кристаллы кадмия или висмута, а абсциссами — составам этих расплавов. Температуры кристаллизации расплавов всегда меньше температур кристаллизации чистых компонентов. Линии  $AE$  и  $BE$  называются *линиями ликвидуса* (от лат. *liquor* — жидкость).

Кристаллизация расплавов (бинарных систем), в отличие от чистых компонентов, происходит не при постоянной температуре, а в некотором температурном интервале, величина которого зависит от состава расплава. При этом один из компонентов выпадает в чистом состоянии, а расплав обогащается вторым компонентом. Однако в точке  $E$  это обогащение заканчивается, при  $T_3$  компоненты  $A$  и  $B$  будут одновременно кристаллизоваться из расплава. Минимальная температура, при которой заканчивается кристаллизация при охлаждении расплава любого состава (или начинается плавление при нагревании твердой бинарной системы), называется *эвтектической*. Этой температуре на рис. 7.6 отвечает прямая линия  $CD$ , называемая *линией солидуса* (от лат. *solid* — твердый), ниже линии  $CD$  жидкая фаза существовать не может. Точка  $E$  пересечения линий ликвидуса и солидуса называется *эвтектической*, а соответ-



ствующий расплав — *эвтектическим*. Он находится в равновесии одновременно с кристаллами обоих компонентов. Эта смесь мелких кристаллов чистых компонентов называется *эвтектикой* (от греч. *eutēktos* — хорошо плавящийся). Кристаллизация эвтектики происходит при постоянной температуре, в эвтектической точке  $E$  система условно инвариантна ( $C_{\text{усл}} = 2 - 3 + 1 = 0$ ).

Линии ликвидуса и солидуса разделяют диаграмму на четыре области: I — жидкий расплав (раствор) ( $C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$ ); II — жидкий расплав и кристаллы кадмия ( $C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ ); III — жидкий расплав и кристаллы висмута ( $C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ ); IV — смесь кристаллов кадмия и висмута ( $C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ ).

В описанной диаграмме плавкости эвтектика состоит из чистых компонентов  $A$  и  $B$  и называется *простой эвтектикой*. Этот тип диаграмм часто встречается среди систем, состоящих из двух металлов или из двух неорганических солей, например  $\text{Cd} - \text{Bi}$ ,  $\text{Ag} - \text{Pb}$ ,  $\text{KCl} - \text{LiCl}$ .

В областях II и III совместного существования жидкой и твердой фаз массы или количества веществ этих фаз рассчитываются по так называемому *правилу рычага*, например в точке  $F$   $m_{\text{тв.ф. Cd}} : m_{\text{ж.ф}} = FH : GF$  (отношение масс равно отношению противолежащих плеч рычага). Если состав бинарной системы выражен в мольных процентах, вместо отношения масс рассчитывают отношение количеств веществ.

2. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью компонентов в твердом состояниях. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии эвтектического типа приведена на рис. 7.7.  $A'e$  — линия ликвидуса  $\alpha$ -твердого раствора (твердого раствора компонента  $B$  в компоненте  $A$ ),  $B'e$  — линия ликвидуса  $\beta$ -твердого раствора (твердого раствора компонента  $A$  в компоненте  $B$ ).  $A'a$  и  $B'b$  — это линии солидуса  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов соответственно;  $ab$  — эвтектическая линия;  $e$  — эвтектическая точка;  $ac$  является линией ограниченной растворимости компонента  $B$  в компоненте  $A$  (линией солидуса  $\alpha$ -раствора), а  $bd$  — линией ограниченной растворимости компонента  $A$  в компоненте  $B$  (линией солидуса  $\beta$ -раствора). Эти линии разбивают всю диаграмму состояния системы  $A - B$  на шесть фазовых областей: три однофазные области (Ж,

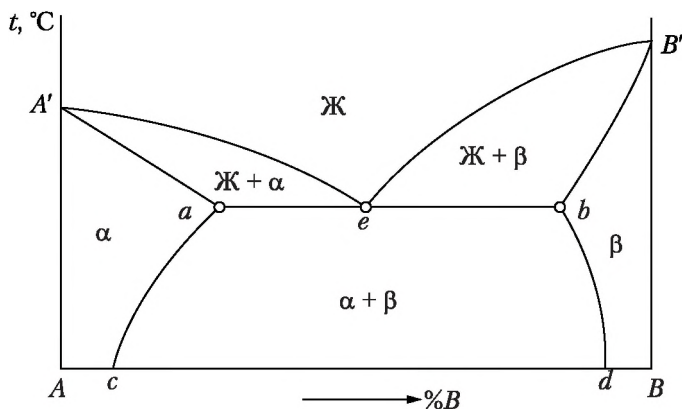


Рис. 7.7. Диаграмма состояния  
эвтектического типа системы  $A - B$

$\alpha$ ,  $\beta$ ) и три двухфазные области ( $Ж+\alpha$ ,  $Ж+\beta$ ,  $\alpha+\beta$ ). Эвтектическая прямая является, по существу, седьмой выродившейся в линию трехфазной областью  $Ж+\alpha+\beta$ .

Все сплавы системы  $A - B$  могут быть подразделены на доэвтектические, эвтектический и заэвтектические сплавы. Состав эвтектического сплава соответствует составу точки эвтектики  $e$ . Доэвтектические сплавы находятся в области, расположенной между компонентом  $A$  и эвтектическим сплавом, а заэвтектические сплавы — в области между эвтектическим сплавом и компонентом  $B$ .

В процессах, происходящих при охлаждении эвтектического сплава  $X$  такой системы, величина предельной растворимости как компонента  $B$  в  $\alpha$ -твердом растворе, так и компонента  $A$  в  $\beta$ -твердом растворе не изменяется при изменении температуры (рис. 7.8, а). Вертикаль, проходящая через точку  $X$ , пересекает линии диаграммы состояния в точке  $e$ . Следовательно, сплав  $X$  будет иметь одну критическую точку, которой соответствует эвтектическая температура  $t_e$ . При охлаждении сплава до  $t_e$  фазовый состав сплава изменяться не будет. Точка  $e$  одновременно принадлежит как кривой ликвидуса  $\alpha$ -твердого раствора, так и кривой ликвидуса  $\beta$ -твердого раствора. Жидкий сплав, фигуративная точка которого соответствует точке  $e$ , будет одновременно насыщен как по отношению к кристаллам  $\alpha$ -раствора, так и по отношению к кристаллам

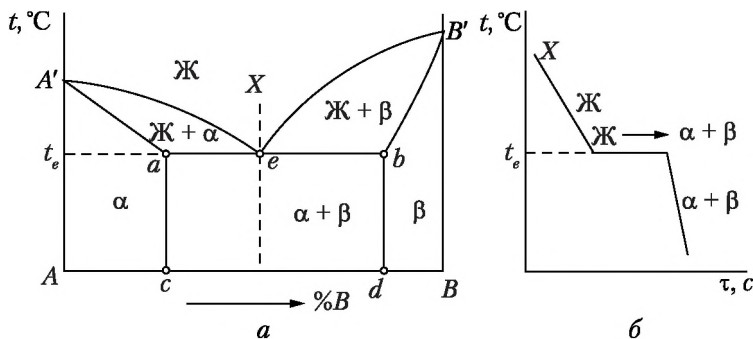
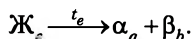


Рис. 7.8. Кристаллизация эвтектического сплава:

*a* — диаграмма состояния системы *A — B*; *б* — кривая охлаждения эвтектического сплава *X*

$\beta$ -фазы. Поэтому из этого жидкого раствора в процессе квазистатической (равновесной) кристаллизации одновременно будут выделяться как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -кристаллы. Получающаяся в результате кристаллизации сплава *X* смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллов носит название эвтектической смеси, или эвтектики. Процесс эвтектической кристаллизации может быть записан в виде реакции:

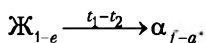


При квазистатической эвтектической кристаллизации в образце сплава *X* в равновесии находятся три фазы: жидкий раствор, кристаллы  $\alpha$ -твердого раствора и кристаллы  $\beta$ -твердого раствора, составы которых соответствуют фигуративным точкам *e*, *a* и *b*. Вариантность трехфазного состояния двухкомпонентного сплава  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ . Следовательно, трехфазное состояние может существовать только при определенной температуре  $t_e$  и равновесная эвтектическая кристаллизация будет происходить при постоянной температуре. После окончания эвтектической кристаллизации структура сплава будет представлять собой эвтектическую смесь кристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Соотношение количеств этих фаз в эвтектике:

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{be}{ae}.$$

Предельные растворимости компонентов  $A$  и  $B$  в фазах  $\alpha$ ,  $\beta$  при изменении температуры не изменяются, поэтому в процессе охлаждения сплава  $X$  до комнатной температуры составы фаз в сплаве изменяться не будут. На рис. 7.8, б представлена кривая охлаждения сплава  $X$ . На кривой охлаждения наблюдается горизонтальная площадка, соответствующая эвтектической кристаллизации. Микроструктура эвтектического сплава имеет одну структурную составляющую эвтектику, но фазовых составляющих в структуре сплава  $X$  будет две. Это эвтектические кристаллы  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектические кристаллы  $\beta$ -твердого раствора.

В процессах, происходящих при охлаждении образца доэвтектического сплава  $X_1$  такой системы, предельная растворимость компонента  $B$  в  $\alpha$ -твердом растворе и предельная растворимость компонента  $A$  в  $\beta$ -твердом растворе уменьшаются с понижением температуры (рис. 7.9). Вертикаль сплава  $X_1$  пересекает в точках 1 и 2 две линии диаграммы состояния. В интервале температур от  $t_1$  до  $t_e$  происходит кристаллизация твердого раствора:



Кристаллы  $\alpha$ -фазы, выделяющиеся в эту стадию кристаллизации, называются первичными. В конечный момент кристаллизации фигуративная точка первичных кристаллов оказывается в точке  $a$ , а фигуративная точка жидкого

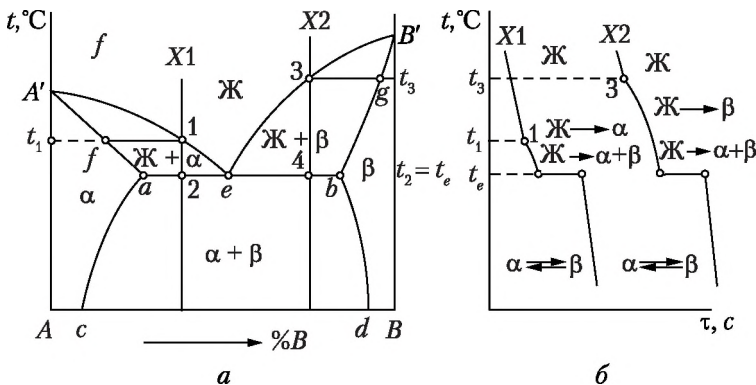
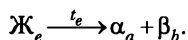


Рис. 7.9. Кристаллизация доэвтектического и заэвтектического сплавов:

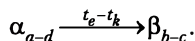
$a$  — диаграмма состояния эвтектического типа системы  $A - B$ ;  
 $b$  — кривые охлаждения сплавов  $X_1$  и  $X_2$

раствора в точке  $e$ . При температуре  $t_e$  жидкий раствор кристаллизуется в виде эвтектики:

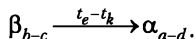


Таким образом, кристаллизация сплава  $X1$  происходит в две стадии. Поэтому после эвтектической кристаллизации при температуре  $t_e$  структура сплава будет состоять из двух структурных составляющих: первичных кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики  $\alpha_a + \beta_b$ . Фазовых составляющих в структуре сплава  $X1$  после кристаллизации эвтектики будет также две. Это кристаллы  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

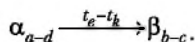
В результате того что предельная растворимость компонента  $B$  в  $\alpha$ -твердом растворе уменьшается с понижением температуры, в процессе охлаждения будет происходить распад  $\alpha$ -твердого раствора с выделением вторичных  $\beta$ -кристаллов. При этом фигуративная точка  $\alpha$ -кристаллов будет перемещаться по кривой  $ad$ , а  $\beta$ -кристаллов — по кривой  $bc$ . Этот процесс может быть записан в виде реакции:



В результате этого процесса в кристаллах  $\alpha$ -фазы появятся мелкие вторичные кристаллы  $\beta$ -фазы. С понижением температуры предельная растворимость компонента  $A$  в  $\beta$ -твердом растворе также уменьшается, поэтому аналогичный процесс будет происходить и в кристаллах  $\beta$ -фазы:

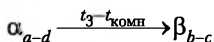
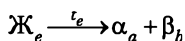
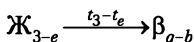


Реакции могут быть объединены, так как они протекают одновременно:



В результате этих процессов появляются вторичные кристаллы в первичных кристаллах фазы и в кристаллах  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз эвтектики. Однако выделения вторичных кристаллов в эвтектике не заметно, так как сама эвтектика на шлифе выглядит как достаточно дисперсная смесь двух видов кристаллов. Поэтому вторичные кристаллы заметны только в первичных кристаллах  $\alpha$ -твердого раствора. В структуре сплава  $X1$  наблюдаются следующие структурные составляющие: первичные кристаллы  $\alpha$ -твердого раствора с выделением вторичных  $\beta$ -кристаллов и  $\alpha + \beta$  эвтектика. В структуре будут две фазовые составляющие: кристаллы  $\alpha_d$  и  $\beta_c$ -фаз, состав которых соответствует фигу-

ративным точкам  $d$  и  $c$ . Заэвтектический сплав  $X2$  также имеет две критические точки (точки 3 и 4). При охлаждении сплава  $X2$ :



видно, что процесс кристаллизации этого сплава происходит в две стадии и в структуре сплава будут следующие структурные составляющие: первичные кристаллы  $\beta$ -фазы с включениями вторичных  $\alpha$ -кристаллов и эвтектика (рис. 7.9,  $a$ ). Кривая охлаждения сплава  $X2$  приведена на рис. 7.9,  $b$ . В других до- и заэвтектических сплавах при их охлаждении из жидкого состояния будут происходить процессы, аналогичные рассмотренным выше сплавам  $X1$  и  $X2$ .

**3. Системы с образованием химических соединений.**  
В качестве примера на рис. 7.10 приведена диаграмма плавления бинарной системы  $Mg - Pb$ . Она представляет собой две диаграммы первого типа, имеющие совмещенную ось ординат в точке существования химического соединения.

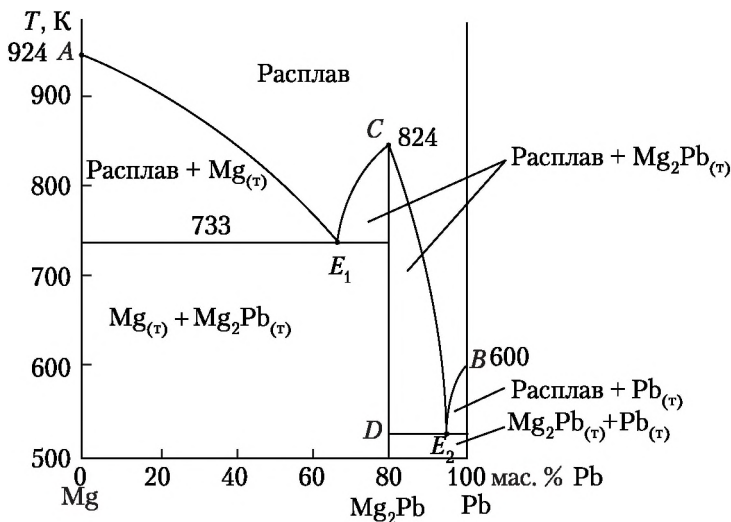


Рис. 7.10. Диаграмма плавления системы магний — свинец при постоянном давлении

Из расплава могут кристаллизоваться чистый компонент  $A$  ( $Mg$ ), чистый компонент  $B$  ( $Pb$ ) и химическое соединение  $Mg_2Pb$ . В системе существуют две эвтектики — в точке  $E_1$  ( $Mg_{(кр)} + Mg_2Pb_{(кр)}$ ) и в точке  $E_2$  ( $Pb_{(кр)} + Mg_2Pb_{(кр)}$ ). Так как добавление к химическому соединению любого чистого компонента ведет к снижению температуры начала кристаллизации, в точке  $C$ , отвечающей химическому соединению, существует максимум, соответствующий температуре кристаллизации  $Mg_2Pb$ . В точке  $C$  система условно инвариантна ( $C_{усл.} = 1 - 2 + 1 = 0$ ), на линии  $CD$  (твердое химическое соединение) — условно моновариантна ( $C_{усл.} = 1 - 1 + 1 = 1$ ). Примерами таких систем являются  $Mg - Pb$ ,  $Al - Mg$ ,  $CaCl_2 - CsCl$ . В случае образования нескольких устойчивых химических соединений между компонентами  $A$  и  $B$  число максимумов на диаграмме плавкости соответствует числу химических соединений.

4. Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. Такие системы называют *изоморфными смесями*, для них характерно отсутствие эвтектик. Компоненты  $A$  и  $B$  в твердом состоянии способны к образованию смешанных кристаллов (твердых растворов). При сходстве кристаллических решеток и близости размеров атомов образуются твердые растворы замещения. Наиболее простой тип данной диаграммы изображен на рис. 7.11 для системы медь — никель.

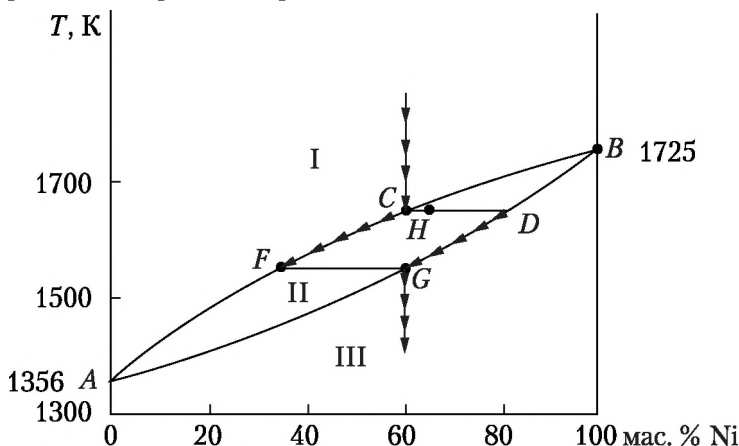


Рис. 7.11. Диаграмма плавкости системы медь — никель при постоянном давлении



При добавлении более тугоплавкого компонента (Ni) в систему температура начала кристаллизации твердого раствора из расплава непрерывно повышается.

Стрелками на рис. 7.11 показано охлаждение жидкого расплава произвольного состава. В точке *C* начинается кристаллизация, состав первого выпавшего кристалла твердого раствора отвечает абсциссе точки *D*. При дальнейшем понижении температуры состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса (верхняя кривая *AB*), состав твердой фазы — по линии солидуса (нижняя кривая *AB*), диаграмма имеет вид линзы. В точке *G* заканчивается кристаллизация бинарной системы, абсциссе точки *F* соответствует состав последней капли жидкого раствора.

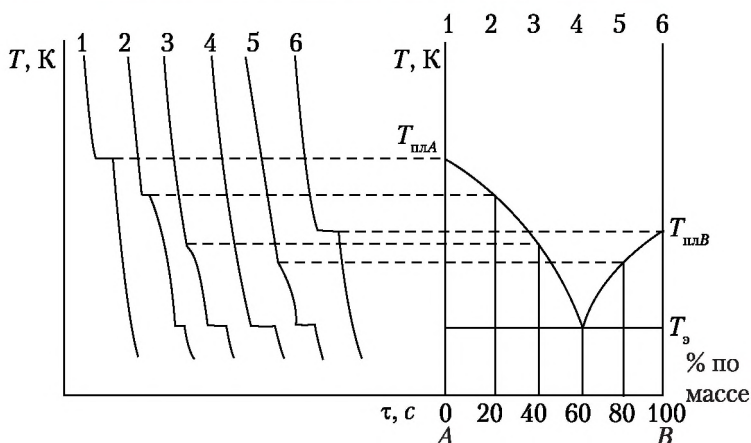
По мере понижения температуры происходит обогащение как жидкого, так и твердого растворов более легкоплавким компонентом (Cu). В отличие от диаграмм плавкости первых двух типов в данном случае состав твердой фазы зависит от температуры. Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму на три области: I — жидкий расплав (раствор) ( $C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$ ); II — жидкий раствор, находящийся в равновесии с твердым раствором ( $C_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ ); III — твердый раствор ( $C_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$ ). Отношение масс (или количеств веществ) твердой и жидкой фаз в области II (точка *H*) вычисляется по правилу рычага:  $m_{\text{тв.ф}} : m_{\text{ж.ф}} = HC : HD$ . Примерами описанных систем являются Ag — Au, Co — Ni, AgCl — NaCl.

Диаграммы плавкости получают на основе экспериментальных данных термического анализа (измерение температуры охлаждаемой или нагреваемой системы). Графики температура — время называют *кривыми охлаждения*. Большой вклад в развитие термического анализа внес академик Н. С. Курнаков, разработавший конструкцию автоматического термографа (пирометра) для записи кривых охлаждения. При отсутствии фазовых превращений в системе кривые охлаждения идут плавно. Выделение твердой фазы из жидкости соответствует излому на кривой в случае моновариантного превращения или горизонтальной площадке для инвариантного процесса.

На рис. 7.12 показано построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения для бинарной системы с простой эвтектикой.

В точках инвариантных систем (чистые компоненты *A* и *B*, эвтектика) наблюдаются горизонтальные площадки





**Рис. 7.12. Построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения для бинарной системы с простой эвтектикой**

(кристаллизация происходит при постоянной температуре). Для жидких расплавов любого состава, кроме эвтектического, кристаллизация происходит не при постоянной температуре, а в некотором температурном интервале. На кривых охлаждения наблюдаются изломы (от начала кристаллизации до достижения эвтектики) и горизонтальные площадки меньшей длины по сравнению с эвтектическим составом при температуре кристаллизации эвтектики, так как кристаллизация расплава произвольного состава всегда заканчивается выпадением эвтектической смеси. При этом длина горизонтальной площадки пропорциональна массе кристаллов эвтектики. Так определяют ординаты характеристических точек на диаграммах плавкости, а их абсциссы задаются условиями эксперимента (поочередно охлаждаются чистые компоненты и расплавы строго определенного состава).

### 7.2.1. Железоуглеродистые сплавы

Несмотря на то что промышленные железные сплавы — сталь и чугун, как правило, содержат некоторые примеси (кремний, марганец, серу, фосфор, кислород, азот и др.), т.е. практически являются многокомпонентными, основными составляющими, определяющими их структуру и свойства, являются железо и углерод. Поэтому условно их можно рассматривать как двойные.

### Характеристика чистых компонентов

**Железо.** Широкое применение сплавов на основе железа (сталь и чугун) определяется следующими характерными особенностями железа: его дешевизной, большим содержанием железа в земной коре, легкостью извлечения железа из его оксидов, т.е. его легкой восстанавливаемостью. Особенно важным свойством железа является его аллотропия, или наличие нескольких кристаллических модификаций, что дает возможность упрочнять сплавы на основе железа посредством термообработки с получением мартенсита. Температура плавления чистого железа (99,9917%) равна 1539°C, кипения — 3200°C. Плотность — 7,874 г/м<sup>3</sup>, атомная масса — 55,85. Твердость железа зависит от чистоты металла. Твердость чистого железа равна 490 МПа, технического (99,8–99,9%) — около 900 МПа. Механические свойства железа: предел прочности при растяжении  $\sigma_b = 300–350$  МПа, относительное удлинение  $\delta = 40\%$ , поперечное сужение  $\Psi = 70\%$ , т.е. железо хорошо подвергается пластической деформации. Железо имеет полиморфные модификации. Кристаллическая решетка  $\alpha$ -Fe — объемно-центрированная кубическая (ОЦК);  $\gamma$ -Fe — гранецентрированная кубическая (ГЦК). Полиморфное превращение сопровождается изменением объема, поскольку переход  $Fe_\gamma \xrightarrow{911^\circ C} Fe_\alpha$  связан с уменьшением компактности решетки. Различие объемов составляет около 1%. Впервые критические точки железа были определены в 1868 г. Д. К. Черновым по цвету каления, изменению объема, пластичности и другим свойствам. В 1888 г. французский ученый Ф. Осмонд предложил каждую критическую точку обозначить индексом А (от французской «*arret*» — что означает остановку на термической кривой). Для различия критических точек при нагревании и охлаждении к обозначению критической точки А добавляется индекс «с» (от французского слова *choftage* — нагревание) или индекс «r» (от французского *refroidissement* — охлаждение). В табл. 7.1 приводятся обозначения критических точек чистого железа и сплавов железо — углерод.

**Углерод.** Вторым основным компонентом железоуглеродистых сплавов является углерод. Углерод неметаллический элемент II периода группы 14. Он занимает шестое место в Периодической системе элементов. Обладает относительно малой плотностью — 2,3 г/м<sup>3</sup>. Углерод полимор-

Таблица 7.1

**Критические точки чистого железа и сплавов Fe — Fe<sub>3</sub>C**

Температура превращения, °C	Обозначение критических точек		Примечание
	при нагреве	при охлаждении	
1539	—	—	Плавление, кристаллизация
910	A <sub>ε3</sub>	A <sub>γ3</sub>	α-Fe ↔ γ-Fe
770	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	Магнитное превращение железа
727	A <sub>с1</sub>	A <sub>γ1</sub>	Эвтектоидное превращение цементита
210	A <sub>о</sub>		Магнитное превращение цементита

фен. В обычных условиях углерод находится в виде графита с гексагональной слоистой решеткой. В каждом слое атомы углерода находятся на небольшом расстоянии друг от друга, и между ними действуют прочные ковалентные связи. Расстояние между слоями значительно больше, и между ними действуют слабые связи (типа сил Ван-дер-Ваальса). Диаграмма состояния железо — углерод должна, очевидно, охватывать все сплавы от 0 до 100% углерода. Однако, как правило, приводится небольшой участок системы от железа до ближайшего химического соединения Fe<sub>3</sub>C. Это обусловлено тем, что практически применяются сплавы железа с углеродом (стали и чугуны) с содержанием углерода не более 5%. Обычно на диаграмме фазового равновесия системы железо — углерод наносят одновременно систему железо — карбид железа (Fe — Fe<sub>3</sub>C) — сплошные линии диаграммы — метастабильное равновесие и пунктирные линии — стабильное равновесие Fe — C.

**Основные фазы, их строение и свойства**

В сплавах системы Fe — Fe<sub>3</sub>C встречаются следующие фазы: жидкий раствор, твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций железа, химическое соединение Fe<sub>3</sub>C (цементит). На рис. 7.13 представлена диаграмма состояния железо—цементит в фазовом виде.

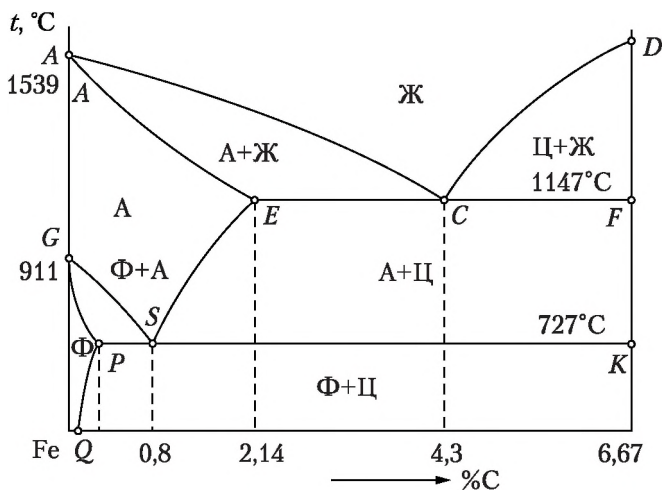


Рис. 7.13. Фазовая диаграмма состояния железо — цементит

**Жидкая фаза** представляет собой неограниченный раствор железа и углерода, распространяющийся выше линии ликвидуса  $ACD$  — от 0 до 6,67% С.

**Твердые растворы.** В данной системе имеются твердые растворы железа с углеродом на основе двух кристаллических модификаций железа. Они являются твердыми растворами внедрения, т.е. атомы железа занимают узлы пространственной решетки, а атомы углерода размещаются в междоузлиях. Твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железе называется ферритом. В феррите сохраняется кристаллическая решетка  $\alpha$ -железа — объемно-центрированный куб. Феррит занимает на диаграмме узкую область, примыкающую к железу  $QPG$ . Максимальная растворимость углерода в нем не более 0,025%, при комнатной температуре она равна 0,006%. Твердость феррита около 800—1000 МПа, предел прочности  $\sigma_b \sim 250$  МПа;  $\sigma_t \sim 120$  МПа, относительное удлинение ( $\delta$ ) до 50%, а поперечное сужение  $\Psi$  до 80%. До температуры 770 $^{\circ}\text{C}$  феррит ферромагнитен, выше — парамагнитен. Значительно большую область на диаграмме железо — углерод занимает твердый раствор углерода в  $\gamma$ -железе с гранецентрированной кубической решеткой, который называется **аустенитом**.

В аустените предел растворимости углерода достигает 2,14%. Твердость его равна 1700—2000 МПа,

$\sigma_{\text{в}} = 50\text{--}80$  МПа. Аустенит обладает малой склонностью к хрупкому разрушению. Как в феррите, так и в аустените осуществляется металлический тип связи.

**Цементит.** При обычном охлаждении в металлической изложнице, т.е. при значительных переохлаждениях процесс затвердевания протекает по метастабильной диаграмме. Углерод в этом случае находится в связанном состоянии в виде карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ , называемого цементитом. Цементит содержит 6,67% С, обладает сложной орторомбической решеткой. В решетке цементита реализуются связи как ковалентные, так и металлического типа. Это подтверждается высокой твердостью ( $\sim 10000$  МПа) и хрупкостью, характерными для промежуточных фаз. Температура плавления цементита точно не установлена и принимается равной  $\sim 1600^\circ\text{C}$ .

### *Линии, точки, концентрации, температуры*

Все линии диаграммы можно разделить на следующие группы: линии ликвидуса — начало затвердения при охлаждении или конец плавления при нагревании; линии солидуса — конец затвердевания при охлаждении и начало плавления при нагревании; линии превращения в твердом состоянии. Из них особо выделяются горизонтальные линии (параллельные оси составов), отвечающих неинвариантному равновесию. В табл. 7.2 приведены основные характеристики линий диаграммы.

Таблица 7.2

### **Характеристики линий диаграммы**

Индекс линий	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	Интервал концентраций (% углерода)	Основная характеристика линии
Линия ликвидуса			
AC CD	1539—1147 1147—1600	0—4,3 4,3—6,67	Начало затвердевания аустенита. Начало затвердевания первичного цементита
Линия солидуса			
AE	1539—1147	0—2,14	Конец затвердевания аустенита

Окончание табл. 7.2

Индекс линий	Температурный интервал, °C	Интервал концентраций (% углерода)	Основная характеристика линии
<i>ECF</i>	1147	2,14–6,67	Линия эвтектического равновесия
<b>Линии превращения в твердом состоянии</b>			
<i>SE</i>	727–1147	0,8–2,14	Линия ограниченной растворимости углерода в аустените. Начало выделения вторичного цементита
<i>GS</i>	911–727	0–0,8	Начало аллотропического превращения аустенита в феррит
<i>GP</i>	911–727	0–0,025	Конец аллотропического превращения аустенита в феррит
<i>PSK</i>	727	0,025–6,67	Линия эвтектоидного равновесия аустенита, феррита, цементита
<i>PQ</i>	727-комн.	0,025–0,006	Линия выделения третичного цементита

Концентрация углерода в характерных точках диаграммы приводится в табл. 7.3.

Таблица 7.3

**Характеристики точек диаграммы**

Индекс точки	Содержание углерода, %	Температура, °C	Характеристика
<i>A</i>	0	1539	Точка затвердевания жидкого железа
<i>C</i>	4,3	1147	Состав жидкой фазы при эвтектическом равновесии с аустенитом и цементитом
<i>E</i>	2,14	1147	Предельное содержание углерода в аустените. Состав аустенита при эвтектическом равновесии с жидкой фазой и цементитом

Окончание табл. 7.3

Индекс точки	Содержание углерода, %	Температура, °C	Характеристика
<i>S</i>	0,8	727	Состав аустенита при эвтектоидном равновесии с ферритом и цементитом
<i>P</i>	0,025	727	Предельное содержание углерода в феррите. Состав феррита при эвтектоидном равновесии с аустенитом и цементитом
<i>Q</i>	0,006	Комнатная	Предельное содержание углерода в феррите при комнатной температуре

**Горизонтальные линии диаграммы.** В системе железо — цементит имеет место безвариантное трехфазное равновесие: при *эвтектическом* метастабильном (1147°C) равновесии, при метастабильном (727°C) *эвтектоидном* равновесии. В табл. 7.4 приведены характеристики линий трехфазного равновесия.

Таблица 7.4

### Линии трехфазного равновесия

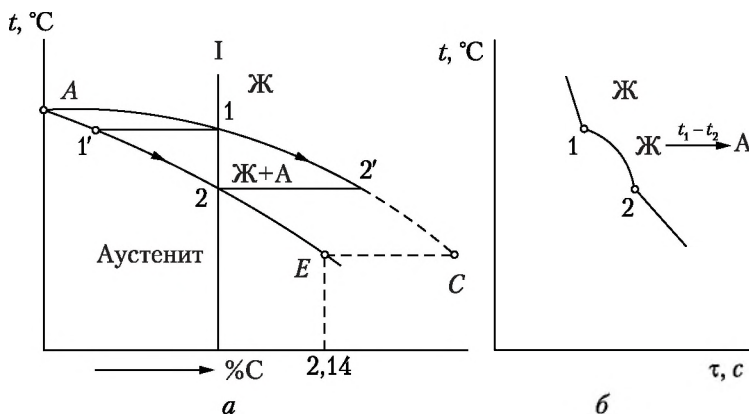
Индекс линии	Температура равновесия, °C	Фазы, находящиеся в равновесии	Название превращения	Взаимодействие фаз
<i>ECF</i>	1147	Ж + А + Ц	Эвтектическое	$J_c \leftrightarrow AE_e + Ц$ (ледебурит)
<i>PSK</i>	727	А + Ф + Ц	Эвтектоидное	$A_c \leftrightarrow \Phi_p + Ц$ (перлит)

### Кристаллизация и формирование структуры сплавов

Стальями называются железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода до 2,14%. Сплавы с большим содержанием углерода (2,14 до 6,67%) называются чугунами. Границей между стальями и чугунами принято считать проекцию точки *E*, т.е. точки максимального насыщения аустенита углеродом, от которой начинается линия эвтектического равновесия. В результате первичной кристаллизации стали образуется аустенит (линия *AE*).

В отличие от сталей структура чугуна характеризуется наличием эвтектики, которая состоит из аустенита и цемента.

**Первичная кристаллизация стали.** На рис. 7.14 показан верхний участок упрощенной диаграммы Fe — Fe<sub>3</sub>C.



**Рис. 7.14. Верхний левый участок упрощенной диаграммы состояния железо — цементит:**

*а* — первичная кристаллизация сплавов до 2,14% С (сталей);  
*б* — кривая охлаждения сплава I

В сталях из жидкой фазы кристаллизуется аустенит. Состав жидкой фазы меняется по проекции линии AC на ось концентраций, твердой фазы — по проекции линии AE.

### Превращения в твердом состоянии

Окончательное формирование структуры стали происходит в результате превращений аустенита при дальнейшем охлаждении. Основой этого превращения является полиморфизм, связанный с перегруппировкой атомов из ГЦК решетки аустенита в ОЦК решетку феррита, а также изменение растворимости углерода по линии ES в аустените и PQ в феррите. В сплавах с содержанием от 0,025 до 2,14% С вторичные превращения начинаются при температурах, соответствующих линиям GS и SE, и заканчиваются при температуре ниже 727°C и линии PSK в результате эвтектоидной реакции.



Сплавы с содержанием углерода менее 0,025% не испытывают эвтектоидного превращения. Критические точки аустенит — феррит превращения (линия  $GS$ ) в доэвтектоидных сталях обозначаются так же, как аллотропическое превращение в чистом железе, с индексом  $A_3$ , т.е. при нагреве  $A_{c3}$  или при охлаждении  $A_{r3}$ . Выделение цементита из аустенита в заэвтектоидной стали (линия  $SE$ ) обозначается индексом  $A_{cm}$ . При температуре 727°C (линия  $PSK$ ) критические точки обозначаются индексом  $A_1$ ; при нагреве  $A_{c1}$ ; при охлаждении  $A_{r1}$ . Распад аустенита при эвтектоидном превращении по метастабильной системе проходит с образованием феррита и цементита при переохлаждении ниже 727°C:



Эвтектоидная смесь феррита и цементита называется **перлитом**.

На рис. 7.15, а приведена левая нижняя часть диаграммы состояния железо — цементит с кривыми охлаждения типичных сплавов и микроструктурой.

**Сплавы, содержание углерода в которых не превышает 0,006% (на примере сплава I).** До температуры несколько ниже  $t_3$  (линия  $GS$ ) аустенит охлаждается без изменения состава. В интервале  $t_3 - t_4$  происходит полиморфное  $A \rightarrow \Phi$  превращение. На стыках и границах зерен аустенита возникают зародыши феррита, которые растут и развиваются за счет атомов аустенитной фазы. Ниже температуры  $t_4$  сплав состоит из однородного  $\alpha$ -твердого раствора — феррита. При дальнейшем охлаждении никаких превращений не происходит (рис. 7.15, б).

**Сплавы с содержанием углерода от 0,006 до 0,025% (сплав II рис. 7.15, в).** Так же как и в предыдущем сплаве, в интервале температур  $t_5 - t_6$  происходит полиморфное  $A \rightarrow \Phi$  превращение. Ниже  $t_6$  в сплаве имеется ферритная фаза. Однако ниже температуры  $t_7$  изменение состава феррита, согласно предельной растворимости углерода в феррите по линии  $PQ$ , приводит к образованию более высокоуглеродистой фазы — цементита. Этот цементит называется третичным. Как правило, третичный цементит располагается по границам ферритных зерен (рис. 7.15, в). Максимальное количество третичного цементита составляет около 0,3%. Несмотря на такое малое количество, расположение его вокруг зерен феррита в виде хрупких оболочек

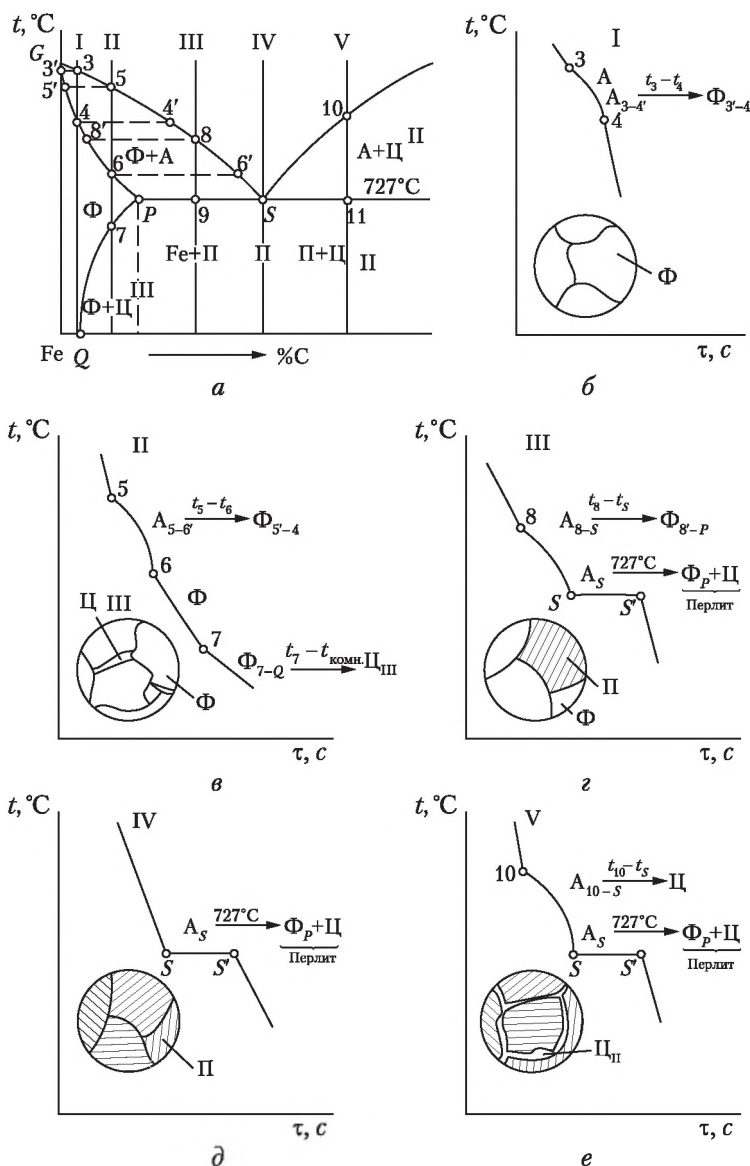
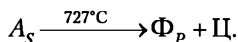


Рис. 7.15. Левый нижний участок диаграммы состояния железо — цементит. Вторичная кристаллизация сплавов: а — диаграмма; б, в, г, д, е — кривые охлаждения сплавов

сообщает малоуглеродистому сплаву низкие пластические свойства, т.е. приводит к его охрупчиванию. Во избежание этого проводится специальная термическая обработка — старение, в результате которой третичный цементит выделяется в виде дисперсных частиц, равномерно распределенных по всему зерну.

**Сталь эвтектоидного состава — содержание углерода 0,8% (рис. 7.15, г, сплав III).** В этом случае при охлаждении аустенита имеется только одна критическая точка  $A_S$ , отвечающая температуре  $727^\circ\text{C}$ . При этой температуре аустенит находится в равновесии с ферритом и цементитом:



Эвтектоидный распад аустенита состава точки  $S$  (0,8% С) на феррит состава точки  $P$  (0,025% С) и цементит происходит при некотором переохлаждении, т.е. ниже  $727^\circ\text{C}$ . Соотношение феррита и цементита в перлите составляет примерно 7,3 : 1. Подсчет ведется по правилу рычага, несколько ниже эвтектоидной линии:

$$\frac{\text{Количество феррита}}{\text{Количество цементита}} = \frac{6,67 - 0,8}{0,8 - 0,025} = \frac{7,3}{1}.$$

**Дозэвтектоидные стали.** Сплавы с содержанием углерода от 0,025 до 0,8% называются доэвтектоидными сталями. Рассмотрим фазовые и структурные изменения доэвтектоидной стали на примере сплава III (рис. 7.15, г). В интервале температур  $t_g - 727^\circ\text{C}$  идет полиморфное превращение  $A \rightarrow \Phi$ . Состав аустенита меняется по линии  $GS$ , а феррита — по линии  $GP$ . При  $727^\circ\text{C}$  концентрация углерода в аустените равна 0,8% (точка  $S$ ) и в феррите — 0,025% (точка  $P$ ).

Ниже этой температуры происходит эвтектоидное превращение. В равновесии находятся три фазы: феррит состава точки  $P$ , аустенит состава точки  $S$ , цементит. Так как число степеней свободы равно нулю, т.е. имеется невариантное равновесие, то процесс протекает при постоянном составе фаз. На кривых охлаждения или нагрева наблюдается температурная остановка. Таким образом, структура доэвтектоидной стали характеризуется избыточ-

ными кристаллами феррита и эвтектоидной смесью феррита с цементитом, называемой перлитом. Количественные соотношения феррита и перлита зависят от состава сплава. Чем больше углерода в доэвтектоидной стали, тем больше в структуре ее перлита и, наоборот, чем меньше углерода, тем больше феррита и меньше перлита. При дальнейшем охлаждении в результате изменения растворимости углерода в феррите (соответственно линии  $PQ$ ) выделяется третичный цементит. Однако в структуре обнаружить его при наличии перлита невозможно.

**Заэвтектоидные стали.** Сплавы с содержанием углерода от 0,8 до 2,14% называются заэвтектоидными. Процессы структурообразования рассмотрим на примере сплава V (рис. 7.15, а). До температуры  $t_{10}$  (линия  $ES$ ) аустенит охлаждается без изменения состава. Несколько ниже этой температуры аустенит достигает предельного насыщения углеродом согласно линии растворимости углерода в аустените  $ES$ . В интервале температур  $t_{10} - 727^\circ\text{C}$  из пересыщенного аустенита выделяется высокоуглеродистая фаза — цементит, который называется **вторичным**. Состав аустенита меняется по линии  $ES$  и при температуре  $727^\circ\text{C}$  достигает точки  $S$  (0,8% C). Максимальное количество вторичного цементита:

$$\% \Pi_{\text{втор}} = (2,14 - 0,8) \cdot 15 \approx 18.$$

Ниже  $727^\circ\text{C}$  происходит эвтектоидное превращение: аустенит состава точки  $S$  (0,8% C) распадается на смесь феррита состава точки  $P$  (0,025% C) и цементита. Таким образом, структура заэвтектоидной стали характеризуется зернами перлита и вторичного цементита.

В реальной стали с 1,2% C количество вторичного цементита составляет всего около 6%:

$$\% \Pi_{\text{втор}} = (1,2 - 0,8) \cdot 15 = 6.$$

При медленном охлаждении цементит, как правило, располагается в виде тонкой оболочки. В разрезе это выглядит как сетка цементита. Более благоприятной формой цементита является зернистая, она не приводит к значительному снижению пластических свойств стали.

### Чугуны

Все превращения в белых чугунах, начиная от затвердевания и до комнатных температур, полностью проходят

по метастабильной диаграмме Fe — Fe<sub>3</sub>C. Наличие цемента придает излому светлый блестящий цвет, что привело к термину «белый чугун». Независимо от состава сплава обязательной структурной составляющей белого чугуна является цементитная эвтектика — **ледебурит** (Л). На рис. 7.16 изображена структурная диаграмма равновесия железо — цементит и кривые охлаждения типичных сплавов (7.16, а).

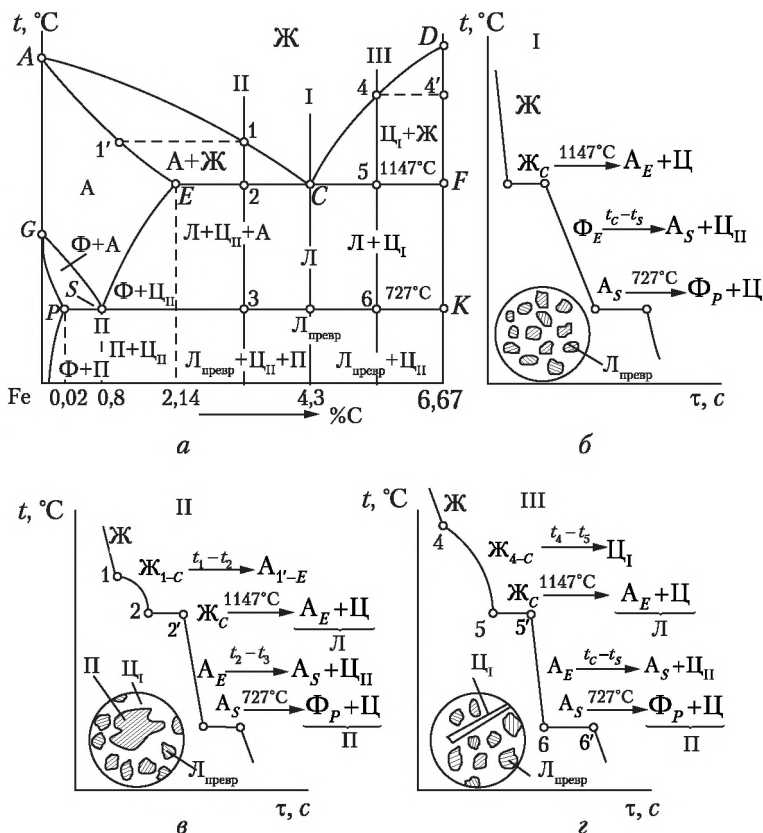


Рис. 7.16. Диаграмма состояния железо — цементит (структурная) и кристаллизация белых чугунов:

а — кривые охлаждения сплава; б, в, г — кривые охлаждения сплавов со схемами микроструктур при нормальной температуре

**Эвтектический белый чугун.** Рассмотрим процессы затвердевания, формирования первичной структуры и дальнейших структурных превращений сплава эвтектического состава с 4,3% С (сплав I рис. 7.16, б). Затвердевание происходит в один этап при температуре ниже 1147°C. Жидкая фаза с 4,3% С образует эвтектическую структуру: смесь аустенита с 2,14% С и цементита. Эта эвтектика называется *ледебуритом* (Л). Как и всякая эвтектическая реакция, отвечающая нонвариантному (безвариантному) равновесию, она протекает при постоянной температуре и постоянном составе фаз. При эвтектической реакции ниже (1147°C) содержание углерода в аустените максимально (2,14%). Дальнейшее охлаждение от температуры 1147 до 727°C приводит к непрерывному уменьшению в нем углерода согласно линии ограниченной растворимости *ES*. Углерод выделяется из аустенита в виде цементита, который называется вторичным цементитом ( $\Pi_{\text{втор}}$ ). Однако он, как правило, не обнаруживается, так как присоединяется к эвтектическому цементиту. Ниже температуры 727°C аустенит эвтектики состава (0,8% С) претерпевает эвтектоидное превращение  $A_{0,8} \xrightarrow{727^\circ\text{C}} \Phi_{0,025} + \Pi_{6,67}$ , т.е. образуется перлит. Таким образом, ниже 727°C ледебурит представляет собой смесь перлита и цементита. Такой ледебурит называется *превращенным* ( $\text{Л}_{\text{превр}}$ ). При охлаждении до комнатной температуры в результате изменения растворимости углерода в феррите (линия *PQ*) выделяется третичный цементит. Однако в структуре он не обнаруживается. На рис. 7.16, б показана структура белого чугуна эвтектического состава. Она представляет собой одну эвтектику — ледебурит. Темные участки (зернышки и пластинки) отвечают перлитным включениям, равномерно распределенным на светлом фоне цементита.

**Дозэвтектические белые чугуны.** Железоуглеродистые сплавы состава 2,14–4,3% С называются доэвтектическими белыми чугунами. Рассмотрим процесс кристаллизации и вторичных превращений на примере сплава II рис. 7.16. От температуры несколько ниже линии ликвидуса *AC* до 1147°C из жидкости выделяются кристаллы аустенита. Аустенит кристаллизуется в форме дендритов, которые, как правило, обладают химической неоднородностью, называемой *дендритной ликвацией*. Состав жидкой фазы меняется по линии ликвидуса, стремясь к эвтектическому, а твердой по линии солидуса, стремясь к составу точки *E*. При темпе-

ратуре  $1147^{\circ}\text{C}$  концентрация жидкой фазы достигает точки  $C$  (4,3%  $C$ ), а аустенита — точки  $E$  (2,14%  $C$ ). Из жидкости эвтектического состава образуется смесь аустенита и цементита — **ледебурит**  $1147^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, ниже эвтектической линии  $ECF$  структура характеризуется избыточными кристаллами аустенита и эвтектикой (ледебуритом). При охлаждении от  $1147$  до  $727^{\circ}\text{C}$  состав аустенита непрерывно меняется по линии  $ES$ , при этом выделяется **цементит вторичный** ( $\Pi_{\text{втор}}$ ). Вторичный цементит выделяется как из избыточного аустенита, так и из аустенита эвтектики. Однако если вторичный цементит, выделяющийся из аустенита эвтектики, присоединяется к эвтектическому цементиту, то из избыточного аустенита он выделяется в виде оболочек вокруг дендритов аустенита и представляет собой самостоятельную структурную составляющую.

Ниже  $727^{\circ}\text{C}$  весь аустенит: и избыточный, и тот, который входит в состав эвтектики, — претерпевает эвтектоидное превращение, при котором образуется перлит. Таким образом, ниже  $727^{\circ}\text{C}$  структура доэвтектического белого чугуна характеризуется следующими структурными составляющими: избыточным перлитом (бывшим аустенитом), ледебуритом превращенным, состоящим из перлита и цементита, и цементитом вторичным. Структура реального доэвтектического белого чугуна изображена на рис. 7.16, в. Чем ближе состав сплава к эвтектическому, тем больше в нем эвтектики — ледебурита.

**Заэвтектический белый чугун.** Железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода от 4,3 до 6,67% (сплав III) называются заэвтектическими белыми чугунами. Кристаллизация начинается при температуре  $t_4$  несколько ниже линии  $CD$  выпадением цементита, который называется **цементитом первичным** ( $\Pi_{\text{перв}}$ ). Состав жидкой фазы меняется по линии  $CD$ , твердая — остается без изменения. При температуре  $1147^{\circ}\text{C}$  заканчивается кристаллизация избыточных кристаллов  $\Pi_{\text{перв}}$ . Жидкость состава точки  $C$  (4,3%  $C$ ) согласно эвтектической реакции образует ледебурит. При дальнейшем охлаждении изменение состава аустенита по линии  $ES$  приводит к выделению цементита вторичного ( $\Pi_{\text{втор}}$ ), который присоединяется к эвтектическому.

Температура  $727^{\circ}\text{C}$  является температурой эвтектоидного равновесия аустенита, феррита и цементита. Ниже этой температуры аустенит превращается в перлит. Таким



образом, ниже  $727^{\circ}\text{C}$  структура заэвтектического белого чугуна характеризуется избыточными кристаллами цемента первичного (белые пластины) и превращенным ледебуритом, состоящим из темных полосок или зернышек перлита и светлой основы — цемента. На рис. 7.16, *г* изображена кривая охлаждения и структура белого заэвтектического чугуна.

### 7.3. Адсорбционное равновесие

Поверхностные явления возникают в гетерогенных системах на границе раздела фаз и имеют большое значение на практике. С ними связаны процессы смачивания и растекания, флотации, эмульгирования, моющего действия некоторых веществ, дробления твердых тел, очистки воды от загрязнений и др.

Протекание поверхностных процессов связано с уменьшением свободной поверхностной энергии.

При достаточном сближении молекул между ними возникают силы сцепления, получившие название вандерваальсовых. Эти силы проявляются в газообразных, жидких и твердых телах. Величина их у твердых веществ больше, чем у жидкостей. Слабее всего силы сцепления в газах.

Рассмотрим причины возникновения поверхностной энергии у твердого вещества. Состояние молекул в твердом веществе неодинаково и зависит от их расположения. На рис. 7.17 пунктиром условно показаны границы сфер молекулярного действия. Молекулы, расположенные внутри частицы, не имеют свободного силового поля, так как межмолекулярные силы здесь полностью компенсированы. Молекулы, расположенные на поверхности частицы,

имеют избыточное силовое поле, так как межмолекулярные силы у них компенсируются частично (заштрихованная часть). Из рис. 7.17 видно, что молекулы, расположенные на «пиках» неровной поверхности твердого вещества, обладают наибольшим избытком свободной поверхностной энергии.

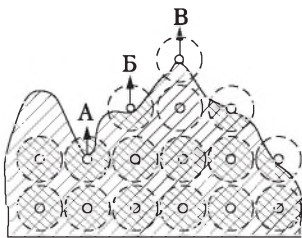


Рис. 7.17. Поверхностная энергия твердого вещества



Следовательно, величина поверхностной энергии зависит от величины и формы поверхности, которая, в свою очередь, зависит от дисперсности частиц. Если вещество подвергать дроблению, то это ведет к увеличению его удельной поверхности (поверхности, отнесенная к единице объема вещества). Например, при дроблении  $1 \text{ см}^3$  вещества до коллоидного состояния общая поверхность его частиц возрастает с  $6 \text{ см}^2$  до  $60 \text{ м}^2$ . Таким образом, чем больше развита поверхность вещества, тем интенсивнее протекают процессы, связанные с поверхностными явлениями, и, в первую очередь, адсорбция.

*Адсорбцией* называется изменение (обычно повышение) концентрации вещества (газов, паров и растворенных соединений) на границе раздела фаз за счет свободной поверхностной энергии.

Вещества, способные адсорбировать на своей поверхности другие соединения, называются *адсорбентом*. Адсорбируемое вещество называется *адсорбтивом*, а уже адсорбированное *адсорбатом*.

Адсорбент должен обладать свободным силовым полем, за счет которого поверхностный слой может притягивать к себе частицы из соприкасающейся с ним жидкой или газообразной фазы. Во многих случаях адсорбированный слой частиц является мономолекулярным, т.е. имеет толщину одной молекулы.

Адсорбционное равновесие — это равновесие динамическое. Некоторые адсорбированные молекулы отрываются от адсорбента и переходят в окружающую среду. Эта явление, обратное адсорбции, называется *десорбцией*. И наоборот, молекулы из окружающей среды могут осаждаться на адсорбент.

Положение адсорбционного равновесия зависит как от концентрации поглощаемого вещества в соприкасающейся с адсорбентом среде, так и от температуры. Увеличение концентрации адсорбтива усиливает адсорбцию, а увеличение температуры вызывает десорбцию, так как *процесс адсорбции является экзотермическим*.

Адсорбционное равновесие, как правило, устанавливается очень быстро — в течение нескольких секунд, самое большее — нескольких минут. Если адсорбционное равновесие устанавливается медленно, это значит, что процесс адсорбции связан с другими поверхностными явлениями (хемосорбцией или абсорбцией).

Молекулы газообразного или парообразного вещества могут проникать (диффундировать) в толщу адсорбента, образуя с ним однородную массу. Процесс поглощения адсорбтива всей массой поглотителя называется *абсорбцией*. Следовательно, абсорбция — явление объемное, а адсорбция — чисто поверхностное. Примером абсорбции может служить процесс растворения любого газа в жидкости.

Если поглощаемое вещество химически взаимодействует с поглотителем, то такой процесс называется *хемосорбцией*. Хемосорбция может протекать и в поверхностном слое, и в толще всего адсорбента. Например, явлением хемосорбции объясняется образование тончайшей оксидной пленки на металлах (Al, Zn, Mn), которая предохраняет их от коррозии. Если образующиеся на поверхности химические соединения будут рыхлыми, то хемосорбция может распространяться по всему адсорбенту, например коррозия железа или поглощение газов натронной известью (смесь NaOH и  $\text{Ca(OH)}_2$ ).

Эти три явления — адсорбция, абсорбция и хемосорбция объединяются под общим названием — *сорбция*.

Природа адсорбционных явлений исследовалась многими учеными. Установлено, что при различных условиях и на различных стадиях адсорбции с различной интенсивностью протекают физические и химические процессы. При адсорбции первых порций адсорбируемого вещества проявляется действие химических сил (происходит изменение формы молекул адсорбтива и деформация в них связей), а при последующей адсорбции процесс становится чисто физическим. Например, поглощение первых порций кислорода углем и многими металлами сопровождается образованием соединений его с наиболее активными участками (рис. 7.17, точка В) поверхности адсорбента. Если даже адсорбируемое вещество химически не реагирует с адсорбентом, то все же под действием наиболее активных участков поверхности адсорбента молекулы адсорбтива могут деформироваться, т.е. в молекуле происходит смещение электронных слоев по отношению к ядрам ее атомов, и молекула переходит из равновесного состояния в активное.

При адсорбции из растворов вместе с молекулами адсорбируются и ионы. Адсорбция ионов называется *полярной адсорбцией*. Например, обработка воды ионитами.

Количественной мерой адсорбции является избыток адсорбированного вещества  $\Gamma$ , который равен разности

концентраций вещества в поверхностном слое и в среде, окружающей адсорбент. Единицей измерения адсорбции ( $\Gamma$ ) является моль/м<sup>2</sup> или моль/см<sup>2</sup>.

### Адсорбция на границе жидкость — газ

Явления адсорбции в жидкостях обуславливаются ее поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение в жидкости — величина, характеризующая состояние поверхности жидкости, численно равная работе, которая затрачивается на преодоление сил притяжения между частицами, поверхностного слоя при выходе молекул на поверхность. При растворении какого-либо вещества в жидкости ее поверхностное натяжение, как правило, изменяется. Неорганические соли при растворении в воде несколько повышают величину ее поверхностного натяжения. Но это увеличение бывает незначительным, поэтому его не принимают во внимание.

Органические вещества, например жирные кислоты, спирты, кетоны, мыла, протеины, весьма значительно понижают поверхностное натяжение воды. Вещества, вызывающие резкое понижение поверхностного натяжения, называются *поверхностно-активными*.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение, адсорбируются поверхностным слоем, т.е. сосредотачиваются в нем в большей концентрации, чем в остальном объеме раствора, и тем самым еще сильнее снижают поверхностное натяжение.

Вещества же, повышающие поверхностное натяжение, наоборот, находятся в поверхностном слое в меньшей концентрации, чем в объеме раствора (это явление называется отрицательной адсорбцией).

Количественно явление адсорбции определяется уравнением Гиббса, установленным с помощью термодинамических расчетов:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_s,$$

где  $c$  — концентрация растворенного вещества, моль/л;  $\Gamma$  — избыток его в поверхностном слое, моль/см<sup>2</sup>;  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_s$  — изменение поверхностного натяжения раствора в зависимости

от его концентрации (индекс  $S$  указывает на условие неизменности величины поверхности раздела двух фаз);  $R$  — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(К·моль);  $T$  — абсолютная температура, К.

Если поверхностное натяжение  $\sigma$  уменьшается с повышением концентрации растворенного вещества, т.е. произ-

водная  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_S$  отрицательна, то величина  $\Gamma$  (поверхностный избыток) положительна, следовательно, концентрация растворенного вещества в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора. Если растворенное вещество увеличи-

вает поверхностное натяжение, т.е. производная  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_S$  положительна, то величина  $\Gamma$  отрицательна. В этом случае концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в самом растворе (отрицательная адсорбция).

Величину  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_S$  принимают за меру способности вещества понижать свободную энергию и называют *поверхностной активностью*. Построение кривой адсорбции по изменению поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества представлено на рис. 7.18. По опытным данным строят кривую  $\sigma - c$ . Затем для ряда точек, соответствующих концентрациям  $c_1, c_2, c_3 \dots$  и т.д., определяют по тангенсу угла наклона касательной к оси абсцисс величину

$\frac{\partial \sigma}{\partial c} = \operatorname{tg} \varphi$ . Умножением полученных значений  $\operatorname{tg} \varphi$  на  $c_i/RT$ ,

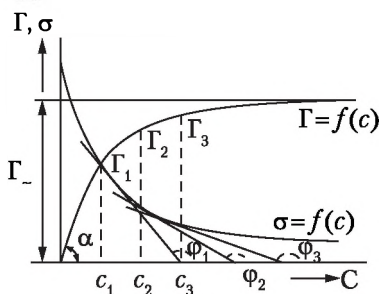


Рис. 7.18. Кривые зависимости  $\Gamma - c$  и  $\sigma - c$

$c_2/RT, c_3/RT, \dots$  получают величины адсорбции  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots$  по которым строят изотерму адсорбции Гиббса.

### Адсорбция на поверхности раздела между двумя жидкостями

На поверхности раздела между двумя жидкостями, не смешивающимися между собой или

обладающими ограниченной взаимной растворимостью, также действуют силы, стремящиеся уменьшить поверхность раздела этих жидкостей. Силы эти характеризуются поверхностным натяжением на поверхности раздела между двумя жидкостями. Если требуется увеличить поверхность раздела, то против действия этих сил необходимо затратить некоторую работу.

Адсорбция в таких системах также протекает в направлении уменьшения поверхностного натяжения. Следует отметить, что в этих случаях может наблюдаться определенная ориентация молекул в поверхностном слое, оказывающая существенное влияние на поверхностные свойства жидкостей.

### Адсорбция на поверхности твердых тел

Твердые вещества всегда обладают способностью адсорбировать своей поверхностью молекулы, атомы или ионы из окружающей среды. Для данного адсорбирующего твердого тела (адсорбента) и данного адсорбируемого газа или растворенного вещества количество адсорбтива возрастает по мере увеличения адсорбирующей поверхности. Сильно развитой адсорбируемой поверхностью обладают вещества, имеющие пористую, губчатую структуру, или вещества, находящиеся в состоянии тонкого измельчения (высокодисперсные системы — коллоиды).

Среди различных адсорбентов, применяемых на практике, первое место принадлежит *углям* (древесному, костному), которые обладают большой пористостью (внутренняя поверхность пор 1 г активированного угля достигает 200—500 м<sup>2</sup>). Кроме углей используют другие пористые вещества, например, цеолиты (1г имеет внутреннюю поверхность до 1500 м<sup>2</sup>), силикагель (внутренняя поверхность 700—800 м<sup>2</sup>, гель кремниевой кислоты), кварцевый песок, каолин, некоторые алюмосиликаты и др.

Абсолютное количество адсорбированного вещества определяют по разности между первоначальным количеством адсорбтива и оставшимся свободным после установления адсорбционного равновесия.

Равновесное количество поглощенного вещества  $x$ , приходящееся на 1 см<sup>2</sup> адсорбирующей поверхности  $S$ , называется *удельной адсорбцией*:

$$\Gamma_{\text{уд}} = x / S.$$

Она имеет размерность моль/см<sup>2</sup>. У твердых пористых адсорбентов точно определить площадь поверхности трудно, поэтому удельную адсорбцию здесь выражают в молях на 1 г адсорбента и обозначают через  $A$ :

$$A = x / m,$$

где  $m$  — масса адсорбента, г.

Для каждого адсорбента установлена максимальная величина его насыщения  $\Gamma_{\infty}$  при определенных условиях.

Выражения удельной адсорбции связаны между собой следующей зависимостью:

$$A = \Gamma \cdot S_0,$$

где  $S_0$  — поверхность 1 г адсорбента, см<sup>2</sup>.

Количество вещества, адсорбированного 1 см<sup>2</sup> поверхности адсорбента, зависит от химической природы адсорбента и адсорбтива, от состояния поверхности адсорбента, от концентрации адсорбтива и от температуры.

Для данного адсорбента и адсорбтива при постоянной температуре адсорбированное количество  $\Gamma$  зависит только от равновесной концентрации ( $c$ ) адсорбтива. На рис. 7.19 представлена изотерма адсорбции. На оси абсцисс отложены равновесные концентрации  $c_1, c_2, c_3$ , на оси ординат — соответствующие им количества адсорбированного вещества  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ . Из рисунка видно, что при повышении концентрации возрастает и  $\Gamma$ , постепенно приближаясь к предельному значению  $\Gamma_{\infty}$ . Однако на различных участках кривой это влияние сказывается неодинаково. При низких концентрациях (область I) величина адсорбированного вещества прямо пропорциональна концентрации адсорбтива. В области (II)

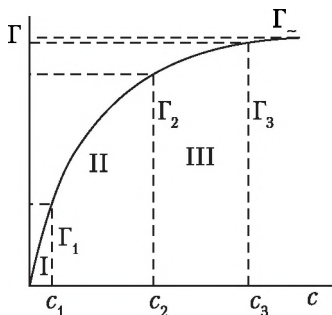


Рис. 7.19. Изотерма адсорбции Лангмюра

повышение концентрации увеличивает процесс адсорбции в меньшей степени, чем в области (I). В области (III) при больших концентрациях адсорбтива кривая стремится к прямой, параллельной оси абсцисс, что говорит о достижении полного насыщения поверхности адсорбента.

Для аналитического исследования изотермы адсорбции применяются различные уравнения, например эмпирическое уравнение Г. М. Фрейндлиха:

$$A = Kc^{\frac{1}{\beta}},$$

где  $A$  — количество адсорбированного вещества в молях на 1 г адсорбента;  $c$  — равновесная концентрация адсорбтива в объеме фазы;  $K$  и  $\beta$  — постоянные величины (находятся опытным путем).

Ниже приводятся величины констант Фрейндлиха для активированного угля.

Вещество	Температура, °C	$K$	$\beta$
Уксусная кислота	20	0,40	0,97
	50	0,66	0,08
	70	0,75	0,04
Фенол	20	0,23	17,18
	70	0,47	2,19

Уравнение Г. М. Фрейндлиха не отражает всех особенностей адсорбционной изотермы. Для промежуточных концентраций, далеких от насыщения адсорбента, оно хорошо согласуется с опытными данными и находит поэтому широкое применение. Особенно удобно оно при переходе к логарифмическим координатам, так как при логарифмировании оно превращается в уравнение прямой:

$$\lg A = \lg K + \frac{1}{\beta} \lg c,$$

а для построения прямой достаточно двух точек. Прямая строится в следующих координатах: по оси абсцисс величина логарифма концентрации, а по оси ординат — величина логарифма адсорбированного вещества.



Начальные и конечные участки кривой хорошо описываются уравнением И. Лангмюра, полученным на основе молекулярно-кинетической теории:

$$A = a \frac{bc}{1 + bc},$$

где  $a$  и  $b$  — две величины, постоянные для данной изотермы;  $A$  — количество адсорбтива, адсорбируемого данным количеством адсорбента;  $c$  — равновесная концентрация (или давление газа при достижении равновесия, если адсорбируемое вещество находится в газообразном состоянии).

При очень малых концентрациях член  $bc$  становится значительно меньше единицы, поэтому в сумме им можно пренебречь. Уравнение тогда примет следующий вид:

$$A = a \cdot b \cdot c.$$

Оно выражает прямую пропорциональность между количеством адсорбированного вещества и его концентрацией.

В области высоких концентраций член  $bc$  становится значительно больше единицы. В этом случае в знаменателе единицей можно пренебречь, и уравнение примет следующий вид:

$$A = a.$$

Это показывает, что количество адсорбированного вещества не изменяется от изменения концентрации. Следовательно, постоянная ( $a$ ) представляет собой максимальное количество адсорбтива, которое может адсорбироваться данным адсорбентом. Изотерма адсорбции справедлива для газообразных и растворенных веществ. Однако адсорбция из растворов по сравнению с газовой адсорбцией усложняется тем, что вместе с растворенным веществом может адсорбироваться и сам растворитель. Вследствие этого здесь значительно чаще встречаются изменения обычного вида изотермы.

### Практическое применение адсорбции

Процессы адсорбции играют большую роль при гетерогенном катализе с твердым катализатором. С помощью адсорбции очищают газы и растворы от нежелательных примесей или загрязнений, например, активированный уголь в противогазах, процессы осветления и обесцвечивания растворов в производстве сахара, глюкозы, нефтепродуктов, фармацевтических препаратов и др.



Процессы адсорбции применяются для извлечения какого-нибудь ценного продукта, находящегося в виде примеси в газе или в воде, например, извлечение углем фенолов из воды, силикагелем из воздуха паров ценных растворителей (бензола, ацетона). Адсорбированное вещество выделяют затем в свободном виде методами десорбции.

Почвой адсорбируются крупные и мелкие частицы из природных вод. С процессами адсорбции связаны явления, происходящие при очистке воды в осветлителях со взвешенным фильтром и при коагулировании (осаждении).

Большую роль адсорбционные явления играют в процессе биологической очистки сточных вод. В любом очистном сооружении на полях орошения, полях фильтрации, на биофильтрах, биоокислителях, в аэротенках и метантенках — первым этапом очистки является адсорбция загрязняющего воду вещества активным илом, активной пленкой или септическим илом. И только вторым этапом является его разрушение (минерализация).

Процессы умягчения и обессоливания воды методом ионного обмена основаны на явлении полярной адсорбции.

## Глава 8

# РАСТВОРЫ

---

### Освоение изложенного материала позволит:

знать растворение химических веществ как физико-химический процесс, характеризующийся теплотой образования раствора, знать природу растворяемого вещества и растворителя, влияние температуры и давления (в случаях газообразных веществ), способы выражения концентраций растворов. Знать основные свойства растворов неэлектролитов и электролитов, теорию электролитической диссоциации, гидролиз солей с изменением кислотно-основных свойств водных растворов солей;

уметь вести пересчеты концентраций растворов из одних единиц в другие. Уметь применять законы Генри и Рауля для расчетов ряда констант растворов, закон Клапейрона — Менделеева, вводить коэффициенты активности и изотонический коэффициент в расчеты по растворам. Владеть методикой определения жесткости воды и ее устранения, рН-метрией и как можно усилить либо ослабить гидролиз ряда солей в водных растворах;

владеть знаниями законов растворения химических веществ, методами криоскопии и эбуллиоскопии для расчета молярных масс веществ, определением рН растворов, методами удаления жесткости воды. Чем отличается раствор от химического соединения? Может ли быть раствор однокомпонентной системой? Какими способами следует выражать концентрацию раствора, чтобы она не зависела от температуры? Может ли быть молярная концентрация раствора больше его молярной концентрации эквивалентов и почему? Зависит ли степень диссоциации электролита от концентрации раствора и от температуры? Сколько ступенчатых констант диссоциации характеризуют диссоциацию гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ? Рассчитайте рН водного раствора гидроксида калия КОН с концентрацией 0,01 моль/л. Что такое гидролиз? В чем его отличие от диссоциации и гидратации? Как влиять на полноту гидролиза природа вещества и внешние условия? Как усилить или подавить гидролиз?

---

### 8.1. Общие положения

*Раствор* — это однородная (гомогенная) многокомпонентная система, состоящая из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

*Растворитель* — это вещество, в среде которого равномерно распределены в виде молекул или ионов растворенные соединения. Растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Если же компоненты до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, спирт и вода), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве.

Различают *истинные* и *коллоидные* растворы. К истинным растворам относятся растворы, в которых частицы растворенного вещества имеет размеры  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  м. Коллоидные растворы имеют размеры частиц  $10^{-3}$ – $10^{-7}$  м.

*По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими* (морская вода), *газообразными* (воздух) или *твердыми* (многие сплавы металлов).

### Растворение как физико-химический процесс

*Растворение* — это самопроизвольный процесс взаимодействия растворителя и растворяемого вещества, протекающий для кристаллических соединений с увеличением, а для газов с уменьшением энтропии и уменьшением энергии Гиббса системы ( $\Delta G < 0$ ), называемый *сольватацией* (если растворителем является вода — *гидратацией*).

Растворение протекает с образованием различных по форме и прочности продуктов — сольватов или гидратов. В этом участвуют силы как физической, так и химической природы. Вследствие такого рода взаимодействий процесс растворения компонентов сопровождается различными тепловыми явлениями.

*Энергетической характеристикой растворения является теплота образования раствора*, рассматриваемая как алгебраическая сумма тепловых эффектов всех эндо- и экзотермических стадий процесса. Наиболее значительными среди них являются:

- поглощающие теплоту процессы (эндотермические); такие, как разрушение кристаллической решетки, разрывы химических связей в молекулах и т.д.;
- выделяющие теплоту процессы (экзотермические), в основном образование продуктов взаимодействия растворенного вещества с растворителем (гидраты, сольваты) и др.

*Если энергия разрушения кристаллической решетки меньше энергии образования сольватов или гидратов рас-*

*творенного вещества, то растворение происходит с выделением теплоты (наблюдается разогревание).*

Так, растворение гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ) — экзотермический процесс: на разрушение кристаллической решетки тратится 884 кДж/моль, а при образовании гидратированных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  выделяется соответственно 422 и 510 кДж/моль (в целом  $422 + 510 = 932$  кДж/моль). Суммарный тепловой эффект составляет величину 48 кДж/моль.

*Если энергия кристаллической решетки больше энергии гидратации, то растворение протекает с поглощением теплоты (например, при приготовлении водного раствора нитрата аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) наблюдается понижение температуры).*

### **Насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы**

Если молекулярные или ионные частицы, распределенные в жидком растворе, присутствуют в нем в таком количестве, что при данных условиях не происходит дальнейшего растворения вещества, раствор называется насыщенным. Например, если поместить 50 г хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) в 100 г воды, то при 20°C растворится только 36 г соли, а остальные 14 г останутся в виде избытка в твердой фазе.

*Насыщенным* называется раствор, который находится в равновесии с другой фазой, представляющей собой избыток растворенного вещества.

Поместив в 100 г воды при 20°C меньше 36 г  $\text{NaCl}$ , мы получим ненасыщенный раствор.

При нагревании смеси этой соли с водой до 100°C произойдет растворение 39,8 г  $\text{NaCl}$  в 100 г воды. Если затем удалить из раствора не растворившуюся соль, а раствор осторожно охладить до 20°C, избыточное количество соли не всегда выпадает в осадок и получается пересыщенный раствор. Пересыщенные растворы очень неустойчивы. Помешивание, встряхивание, добавление крупинок соли может вызвать кристаллизацию избытка соли и переход раствора в устойчивое насыщенное состояние.

*Ненасыщенный раствор* — раствор, содержащий меньше вещества, чем насыщенный.

*Пересыщенный раствор* — раствор, содержащий больше вещества, чем насыщенный.

### Растворимость

**Растворимость** — это способность вещества образовывать с другими соединениями (растворителями) растворы. Динамическое равновесие в растворах жидкостей устанавливается при этом между растворением и образованием (осаждением, кристаллизацией) вещества. Концентрация такого раствора называется растворимостью ( $c_p$ ). Растворимость определяется максимальным количеством вещества, способным раствориться в данном растворителе при определенных температуре и давлении, т.е. концентрацией насыщенного раствора данного вещества в данном растворителе при заданных условиях.

Предельная растворимость многих веществ в воде или в других растворителях представляет собой постоянную величину. Она является качественной характеристикой растворимости и приводится в справочниках в граммах на 100 г растворителя (при определенных условиях).

Растворимость зависит от природы растворяемого вещества, растворителя, температуры и давления.

### Природа растворяемого вещества и растворителя

Предсказать и вычислить растворимость в настоящее время не представляется возможным. Это объясняется сложностью взаимодействия частиц в растворе, а также отсутствием общей теории жидкого состояния. Тем не менее многие наблюдаемые зависимости, связанные с растворимостью, объяснимы.

Известно, что силы, действующие между ковалентными молекулами, обычно неспецифичны и для малополярных молекул невелики. В смеси двух жидкостей *A* и *B*, состоящих из молекул с малополярными ковалентными связями, энергия взаимодействия частиц *A* и *B* существенно не отличается от энергии взаимодействия между частицами *A* и *A* или частицами *B* и *B*. Поэтому различные жидкие вещества с ковалентной связью в молекулах обычно неограниченно растворяются друг в друге. По этой же причине молекулярные кристаллы также хорошо растворяются в таких жидкостях. Например, растворимость толуола в бензоле не ограничена, а кристаллический нафталин хорошо растворим в неполярных жидкостях. Это объясняет справедливость старинного, подтвержденного многовековым опытом правила: «подобное растворяется в подобном».

Наоборот, если энергия взаимодействия молекул *A* и *A* или *B* и *B* больше, чем *A* и *B*, то одинаковые молекулы одного

и того же компонента будут связываться между собой и растворимость веществ *A* в *B* понизится. Это часто наблюдается при значительной полярности одного из компонентов раствора, например полярный хлороводород мало растворим в неполярном бензоле. Этим же объясняется небольшая растворимость неполярных и малополярных веществ в полярном растворителе, например, в воде. Молекулы  $H_2O$  в воде связаны друг с другом сильными водородными связями, поэтому притяжение неполярных молекул к молекулам воды меньше, чем притяжение молекул воды друг к другу.

Очень высокая растворимость веществ часто обусловлена образованием с растворителем водородных или донорно-акцепторных связей. Например, водородные связи образуются при растворении этилового спирта в воде, а донорно-акцепторные связи — при растворении  $AgCl$  в жидком аммиаке (практически не растворимый в воде  $AgCl$  хорошо растворим в жидком аммиаке с образованием комплексного соединения).

Растворимость солей в воде определяется разностью между энергией кристаллической решетки соли и энергией гидратации ионов. Эта малая разность двух больших величин пока не может быть рассчитана теоретически с достаточной точностью. Поэтому химику-неорганику приходится руководствоваться эмпирическими закономерностями. Так, почти все соли щелочных металлов и иона аммония хорошо растворимы в воде. Хорошо растворимы в воде нитраты, галогениды (кроме галогенидов серебра, ртути, свинца и таллия) и сульфаты (кроме сульфатов щелочноземельных металлов и свинца). Для переходных металлов характерны: небольшая растворимость их сульфидов, фосфатов, карбонатов и некоторых других солей, а также их гидроксидов.

Для сходных веществ (например, малополярных газов) растворимость обычно закономерно уменьшается с увеличением эндотермичности теплового эффекта процесса растворения (рис. 8.1).

Установлен ряд закономерностей, характеризующих влияние природы растворителя на растворимость. К их числу относится *правило Семенченко*: растворимость данного вещества проходит через максимум в ряду растворителей, расположенных в порядке возрастания энергии межмолекулярного взаимодействия в них. Максимум отвечает такому растворителю, взаимодействие молекул которого

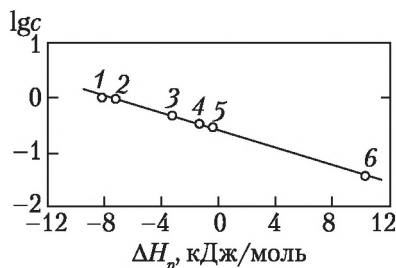


Рис. 8.1. Взаимосвязь между теплотой растворения и растворимостью газов в этаноле при 25°C:

1 – He, 2 – Ne, 3 – N<sub>2</sub>, 4 – CO, 5 – Ar, 6 – CO<sub>2</sub>

близко к взаимодействию молекул растворенного вещества. Это правило иллюстрирует рис. 8.2.

Правило Семенченко не является строгим. При условии химического взаимодействия между компонентами растворимость резко увеличивается; при этом экспериментальные точки окажутся над кривой, указанной на рис. 8.2.

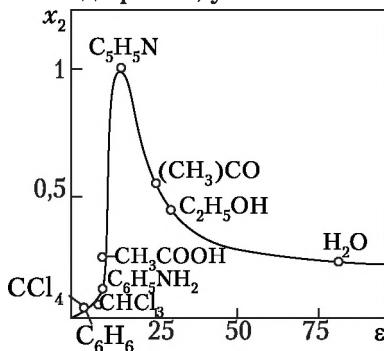


Рис. 8.2. Зависимость растворимости резорцина от диэлектрической проницаемости растворителя при 30°C

### Влияние температуры и давления

Поскольку растворимость характеризует истинное равновесие, для определения влияния температуры и давления на растворимость можно воспользоваться принципом Ле Шателье: характер влияния  $T$  и  $p$  определяется соответ-

ственно знаком теплового и объемного эффектов процесса растворения  $\Delta H_p$  и  $\Delta V_p$ , а степень этого влияния — абсолютным значением этих эффектов.

### Растворимость газов в жидкостях

Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты (вследствие сольватации их молекул). Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры растворимость газов понижается (рис. 8.3). Однако известны случаи, когда нагревание вызывает увеличение растворимости газов, например, при растворении благородных газов в некоторых органических растворителях.

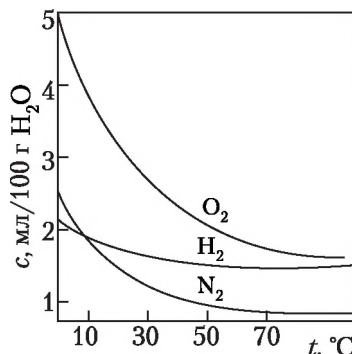


Рис. 8.3. Зависимость растворимости некоторых газов в воде при 101 кПа от температуры

Так как при растворении газообразных веществ в жидкости объем системы уменьшается ( $\Delta V < 0$ ), то рост давления способствует увеличению растворимости газов. Эта зависимость для малорастворимых веществ выражается **законом Генри (1802 г.): растворимость газа ( $S_r$ ) при постоянной температуре пропорциональна его давлению.**

$$S_r = K \cdot p,$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от вида газа, растворителя и температуры.

При растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Например, в воде растворяется столько же кислорода из воздуха, сколько его растворилось бы при контакте воды с чистым кислородом, находящимся под давлением 21 кПа (парциальное давление кислорода в воздухе).



Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и в отсутствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем. В области низких и умеренных давлений растворимость газов всегда растет с повышением давления (рис. 8.4, а). При очень высоких давлениях растворимость может достигнуть максимума (рис. 8.4, б). Это обусловлено тем, что изменение объема жидкости в результате растворения в ней газа при очень высоких давлениях становится соизмеримым с объемом растворенного газа.

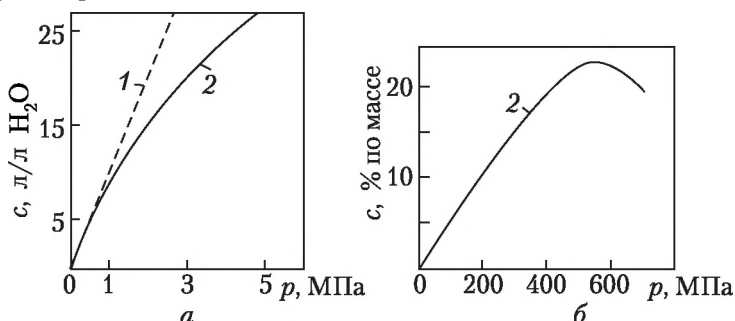


Рис. 8.4. Зависимость растворимости  $\text{CO}_2$  в воде при  $15^\circ\text{C}$  (а) и  $\text{N}_2$  при  $25^\circ\text{C}$  (б) от давления:

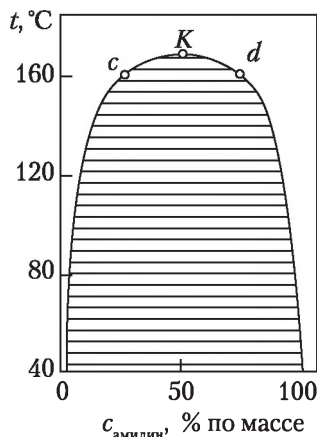
1 — по закону Генри; 2 — экспериментальные данные

Применительно к процессу растворения газа при небольших давлениях закон Генри можно сформулировать так: **объем газа, растворяющегося при данной температуре в определенном количестве растворителя, не зависит от давления газа** (это непосредственно следует из закона Бойля — Мариотта).

### Растворимость жидкостей в жидкостях

При смешивании жидкостей, между молекулами которых проявляются различной силы взаимодействия, возможны три варианта растворимости: а) неограниченная растворимость; б) ограниченная растворимость; в) практически полная нерастворимость.

Ограниченная растворимость жидкостей наблюдается, например, в системе вода — анилин. На рис. 8.5 кривая разделяет области существования гомогенных и гетерогенных систем. Заштрихованная площадь — область существования



**Рис. 8.5. Зависимость взаимной растворимости анилина и воды от температуры**

гетерогенной системы, т.е. расслаивания жидкой системы. Так, 50%-ная смесь анилин — вода при 160°C расслаивается на два взаимно насыщенных раствора (точки *c* и *d* на кривой — соответственно концентрации насыщенного раствора анилина в воде и воды в анилине при 160°C). Точка *K* — критическая температура растворения. Это та температура, начиная с которой имеет место неограниченная смешиваемость обоих компонентов. Рост взаимной растворимости с повышением температуры в данном случае обусловлен эндотермичностью процесса растворения. На растворимость жидкостей в жидкостях давление почти не влияет, поскольку объемные эффекты растворения невелики.

### **Растворимость твердых веществ в жидкостях**

На растворимости твердых веществ давление значительно не сказывается (так как  $\Delta V_p \approx 0$ ). Влияние становится ощутимым лишь при очень высоких давлениях. Например, лишь при давлении порядка  $10^9$  Па растворимость нитрата аммония в воде снижается ( $\Delta V_p > 0$ ) почти вдвое.

Температура влияет на растворимость твердых веществ по-разному. Температурную зависимость растворимости твердых веществ часто выражают графически в виде кривых растворимости (рис. 8.6).

Растворимость нитрата рубидия ( $\text{RbNO}_3$ ) и хлората калия ( $\text{KClO}_3$ ) при нагревании от 0 до 100°C увеличивается в несколько раз (процесс растворения протекает с поглощением теплоты). Для октакристаллогидрата сульфата иттер-

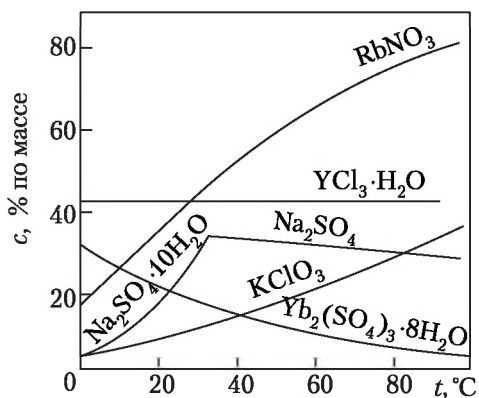


Рис. 8.6. Зависимость растворимости в воде некоторых солей от температуры

бия ( $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) теплота гидратации преобладает над теплотой разрушения кристаллической решетки и процесс растворения экзотермичен, поэтому растворимость этого соединения с повышением температуры снижается. Растворимость кристаллогидрата хлорида иттрия  $\text{YCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  практически не зависит от температуры, что связано с почти нулевым тепловым эффектом его растворения. На кривой растворимости сульфата натрия имеется излом, соответствующий  $32,4^\circ\text{C}$ . До этой температуры насыщенный раствор находится в равновесии с осадком декакристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , выше ее — с безводной солью. Резкое изменение хода кривой растворимости сульфата натрия обусловлено значительной эндотермичностью процесса растворения кристаллогидрата и экзотермичностью растворения безводной соли.

### Влияние на растворимость посторонних веществ

В присутствии примесей растворимость данного вещества обычно уменьшается. Так, растворимость газов в воде часто сильно уменьшается при внесении в воду солей или других растворимых в ней веществ. Например, в 1 г воды при  $20^\circ\text{C}$  растворяется  $\approx 3 \text{ см}^3$  хлора, а в 1 г насыщенного раствора  $\text{NaCl}$  растворяется всего  $0,3 \text{ см}^3$  хлора (поэтому хлор хранят над водным раствором соли).

Растворимость многих жидкостей понижается в присутствии солей. Например, растворимость фенола в чистой воде больше, чем в солевом растворе. Эффект понижения

растворимости в присутствии солей называется *высаливанием*. Одной из причин высаливания может быть сольватация солей, вызывающая уменьшение числа свободных молекул растворителя, а значит, и понижение растворяющей способности жидкости.

На растворимость электролитов очень сильно влияют добавки веществ, содержащих одноименные ионы.

## 8.2. Способы выражения концентрации растворов

Отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе (растворе), к объему или массе этой системы называется *концентрацией*.

Существуют различные способы выражения состава раствора. Наиболее часто используют массовую долю растворенного вещества ( $w_{\text{в}}$ ) или процентную концентрацию, молярную концентрацию ( $c_{\text{в}}$ ) и молярную концентрацию эквивалентов ( $c_{\text{эк}}$ ).

**Массовая доля растворенного вещества** ( $w_{\text{в}}$ ) — это безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества ( $m_{\text{в}}$ ) к общей массе раствора ( $m_{\text{р}}$ ):

$$w_{\text{в}} = m_{\text{в}} / m_{\text{р}}$$

Массовую долю растворенного вещества обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворенного вещества — хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) в воде равна 0,06, или 6%. Это означает, что в 100 г раствора  $\text{CaCl}_2$  содержится 6 г соли  $\text{CaCl}_2$  и 94 г воды.

**Пример 8.1.** Сколько граммов сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и воды нужно взять для приготовления 300 г 5%-ного раствора?

*Решение.*

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = w_{\text{в}} \cdot m_{\text{р}} / 100 = (5 \cdot 300) / 100 = 15 \text{ г},$$

где  $w_{\text{в}}$  — массовая доля  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в % (5%);  $m_{\text{р}}$  — масса раствора, в граммах (300 г).

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 300 \text{ г} - 15 \text{ г} = 285 \text{ г}.$$

Таким образом, для приготовления 300 г 5%-ного раствора сульфата натрия надо взять 15 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 285 г воды.

**Молярная концентрация** ( $c_{\text{в}}$ ) показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л раствора (имеет размерность моль/л).

$$c_b = n_b / V = m_b / (M \cdot V),$$

где  $n_b$  — количество молей вещества;  $V$  — объем раствора (л);  $m_b$  — масса растворенного вещества (г);  $M$  — молярная масса растворенного вещества (г/моль).

**Пример 8.2.** Какую массу хромата калия  $K_2CrO_4$  нужно взять для приготовления 1,2 л раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л?

*Решение.*

$$M_{K_2CrO_4} = 39 \cdot 2 + 52 + 16 \cdot 4 = 194 \text{ г/моль},$$

$$m_{K_2CrO_4} = c_{K_2CrO_4} \cdot M_{K_2CrO_4} \cdot V = 0,1 \cdot 194 \cdot 1,2 = 23,3 \text{ г}.$$

Таким образом, для приготовления 1,2 л раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л нужно взять 23,3 г  $K_2CrO_4$ , растворить в воде, а объем довести до 1,2 л.

**Молярная концентрация эквивалентов вещества в растворе** ( $c_{эк}$ ) обозначает число молярных масс эквивалентов данного вещества в 1 л раствора. Размерность — моль-экв./л.

$$c_{эк} = n_b / V = m_b / (M_э \cdot V),$$

где  $n_b$  — количество молярных эквивалентов вещества;  $V$  — объем раствора (л);  $m_b$  — масса растворенного вещества (г);  $M_э$  — молярная масса вещества эквивалентов растворенного вещества (г/моль).

**Пример 8.3.** Рассчитаем молярность и молярную концентрацию вещества эквивалентов у 70%-ного раствора  $H_2SO_4$  при его плотности  $\rho = 1,615$  г/мл.

*Решение.*

Для вычисления молярности данного раствора и молярной концентрации вещества эквивалентов в нем надо знать число граммов  $H_2SO_4$  в 1 л раствора. 70%-ный раствор  $H_2SO_4$  содержит 70 г  $H_2SO_4$  в 100 г раствора. Это количество раствора занимает объем

$$V = m_p / \rho = 100 / 1,615 = 61,92 \text{ мл}.$$

Для определения, сколько граммов  $H_2SO_4$  будет содержаться в 1 л этого раствора, составим пропорцию:

$$\text{в } 61,92 \text{ мл содержится } 70 \text{ г } H_2SO_4,$$

$$\text{в } 1000 \text{ мл} - x \text{ г } H_2SO_4,$$

$$x = 70 \cdot 1000 / 61,92 = 1130,49 \text{ г } H_2SO_4.$$

Молярность данного раствора равна

$$1130,49 / M_{\text{H}_2\text{SC}_4} = 1130,49 / 98 = 11,53 \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация вещества эквивалентов в этом растворе (считая, что кислота используется в реакции в качестве двухосновной и поэтому  $M_{\text{э}, \text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 49 \text{ г/моль}$ ) равна

$$1130,49 / M_{\text{э}, \text{H}_2\text{SO}_4} = 1130,49 / 49 = 23,06 \text{ моль-экв./л.}$$

Если концентрация раствора выражена в молярной концентрации вещества эквивалентов ( $c_{\text{эк}}$ ), то произведение объема раствора ( $V$ ) на эту величину представляет собой число эквивалентов соответствующего вещества в данном объеме раствора. При разбавлении или концентрировании такого раствора общее количество эквивалентов растворенного вещества не изменится. Следовательно, справедливо равенство, с помощью которого легко может быть вычислена концентрация вновь полученного раствора:

$$c_{\text{эк}, 1} \cdot V_1 = c_{\text{эк}, 2} \cdot V_2.$$

Кроме вышеперечисленных, концентрацию растворов иногда выражают количеством молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Такое выражение концентрации называют *моляльностью раствора* ( $c_m$ ). Единица измерения — моль/кг.

$$c_m = n_{\text{в}} / m_{\text{р}} = m_{\text{в}} / (M \cdot m_{\text{р}}),$$

где  $n_{\text{в}}$  — количество молей вещества;  $m_{\text{р}}$  — масса раствора (г);  $m_{\text{в}}$  — масса растворенного вещества (г);  $M$  — молярная масса растворенного вещества (г/моль).

В аналитической химии для выражения концентрации растворов часто пользуются понятием титра. *Титр* ( $T$ ) — число миллиграммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора.

Титр, молярная концентрация вещества эквивалентов и молярная масса эквивалентов вещества связаны следующим соотношением:

$$T_{\text{в}} = (c_{\text{э}} \cdot M_{\text{э}}) / 100.$$

### Пересчет концентраций растворов из одних единиц в другие

При пересчете массовой доли (процентной концентрации) вещества в молярную концентрацию или моляр-

ную концентрацию вещества эквивалентов и наоборот необходимо помнить, что массовая доля рассчитывается на определенную массу раствора, в то время как молярная концентрация и молярная концентрация вещества эквивалентов — на объем, поэтому для пересчета необходимо знать плотность раствора.

Обозначим эти величины следующими переменными:  $w$  — массовая доля (процентная концентрация, %) вещества в растворе;  $c_v$  — молярная концентрация раствора (моль/л);  $c_{\text{эк}}$  — молярная концентрация вещества эквивалентов (ранее — нормальная концентрация) в растворе (моль/л);  $M$  — молярная масса вещества (г/моль);  $M_{\text{Э}}$  — молярная масса вещества эквивалентов (г/моль);  $\rho$  — плотность раствора (г/см<sup>3</sup>).

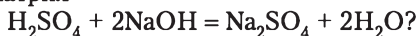
Тогда формулы для пересчета из массовой доли вещества (процентной концентрации) в молярную концентрацию и молярную концентрацию вещества эквивалентов в растворе (нормальную концентрацию) будут иметь следующий вид:

$$c_v = (w \cdot \rho \cdot 10) / M;$$

$$c_{\text{эк}} = (w \cdot \rho \cdot 10) / M_{\text{Э}}.$$

Этими же формулами можно воспользоваться, если нужно пересчитать молярную концентрацию или молярную концентрацию вещества эквивалентов в растворе в молярную долю вещества (процентную концентрацию).

**Пример 8.4.** Какова молярная концентрация 12%-ного раствора серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) с плотностью  $\rho = 1,08$  г/см<sup>3</sup> и его молярная концентрация вещества эквивалентов в реакции с гидроксидом натрия



*Решение.*

Найдем молярную массу и молярную массу вещества эквивалентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{Э, H}_2\text{SO}_4} = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль}.$$

Подставляя необходимые значения в формулы, получим:

1. Молярная концентрация 12%-ного раствора серной кислоты равна

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = (w \cdot \rho \cdot 10) / M = (12 \cdot 1,08 \cdot 10) / 98 = 1,32 \text{ моль/л}.$$

2. Молярная концентрация вещества эквивалентов в 12%-ном растворе серной кислоты равна

$$c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (w \cdot \rho \cdot 10) / M_{\text{Э}} = (12 \cdot 1,08 \cdot 10) / 49 = 2,64 \text{ моль-экв./л.}$$

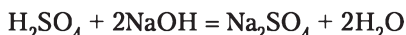
Иногда в лабораторной практике приходится пересчитывать молярную концентрацию растворов в молярную концентрацию вещества эквивалентов и наоборот. Если молярная масса эквивалента вещества равна его молярной массе (например, для  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KOH}$ ), то молярная концентрация вещества эквивалентов в растворе равна молярной концентрации. Так, раствор хлороводородной (соляной) кислоты, содержащий 1 молярную массу эквивалента этого вещества, будет одновременно одномолярным раствором. Однако для большинства соединений молярная масса эквивалентов не равна молярной массе и, следовательно, молярная концентрация вещества эквивалентов в растворах этих веществ не равна молярной концентрации.

Для пересчета из одной концентрации в другую можно использовать формулы:

$$c_{\text{в}} = c_{\text{эк}} \cdot (M_{\text{Э}} / M);$$

$$c_{\text{эк}} = c_{\text{в}} \cdot (M / M_{\text{Э}}).$$

**Пример 8.5.** Молярная концентрация раствора серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) составляет 1 моль/л. Найдем молярную концентрацию вещества эквивалентов в этом растворе, если реакция взаимодействия  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с гидроксидом натрия проходит по следующему уравнению:



*Решение.*

Найдем молярную массу и молярную массу вещества эквивалентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{Э}, \text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль}.$$

Подставляя необходимые значения в формулу, получим:

$$\begin{aligned} c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot (M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / M_{\text{Э}, \text{H}_2\text{SO}_4}) = \\ &= 1 \cdot (98 / 49) = 2 \text{ моль-экв./л.} \end{aligned}$$

**Пример 8.6.** Молярная концентрация вещества эквивалентов раствора карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в реакции



составляет 0,5 моль-экв./л. Найдем молярную концентрацию этого раствора.



*Решение.*

Найдем молярную массу и молярную массу вещества эквивалентов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3 = 106 \text{ г/моль};$$

$$M_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / 2 = 106 / 2 = 53 \text{ г/моль}.$$

Подставляя необходимые значения в формулу, получим:

$$\begin{aligned} c(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot (M_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3} / M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) = \\ &= 0,5 \cdot (53 / 106) = 0,25 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

### **Упаривание, разбавление, концентрирование, смешивание растворов**

Пусть имеется  $m$  граммов исходного раствора с массовой долей растворенного вещества  $w_1$  и плотностью  $\rho_1$ .

#### **Упаривание раствора**

**Пример 8.7.** В результате упаривания исходного раствора его масса уменьшилась на  $\Delta m$  граммов. Определим массовую долю раствора после упаривания  $w_2$ .

*Решение.*

Исходя из определения массовой доли, получим выражения для  $w_1$  и  $w_2$  ( $w_2 > w_1$ ):

$$w_1 = m_1 / m,$$

где  $m_1$  — масса растворенного вещества в исходном растворе:

$$m_1 = w_1 \cdot m;$$

$$w_2 = m_1 / (m - \Delta m) = (w_1 \cdot m) / (m - \Delta m).$$

**Пример 8.8.** Упарили 60 г 5%-ного раствора сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ) до 50 г. Определим массовую долю соли в полученном растворе.

*Решение.*

$$m = 60 \text{ г}; \Delta m = 60 - 50 = 10 \text{ г}; w_1 = 0,05 \text{ (или 5\%-ный раствор)};$$

$$w_2 = (0,05 \cdot 60) / (60 - 10) = 3 / 50 = 0,06 \text{ (или 6\%-ный раствор)}.$$

### **Концентрирование раствора**

**Пример 8.9.** Какую массу вещества ( $x$  граммов) надо дополнительно растворить в исходном растворе, чтобы приготовить раствор с массовой долей растворенного вещества  $w_2$ ?

*Решение.*

Исходя из определения массовой доли, составим выражение для  $w_1$  и  $w_2$ :

$$w_1 = m_1 / m,$$

где  $m_1$  — масса вещества в исходном растворе:

$$m_1 = w_1 \cdot m;$$

$$w_2 = (m_1 + x) / (m + x) = (w_1 \cdot m + x) / (m + x).$$

Решая полученное уравнение относительно  $x$ , получаем:

$$w_2 \cdot m + w_2 \cdot x = w_1 \cdot m + x;$$

$$w_2 \cdot m - w_1 \cdot m = x - w_2 \cdot x;$$

$$(w_2 - w_1) \cdot m = (1 - w_2) \cdot x;$$

$$x = ((w_2 - w_1) \cdot m) / (1 - w_2).$$

**Пример 8.10.** Сколько граммов хлорида калия (KCl) надо растворить в 90 г 8%-ного раствора этой соли, чтобы получить 10%-ный раствор?

*Решение.*

$$m = 90 \text{ г}; w_1 = 0,08 \text{ (или 8\%-ный раствор);}$$

$$w_2 = 0,1 \text{ (или 10\%-ный раствор);}$$

$$x = ((0,1 - 0,08) \cdot 90) / (1 - 0,1) = (0,02 \cdot 90) / 0,9 = 2 \text{ г.}$$

### Смешивание растворов с разными концентрациями

**Пример 8.11.** Смешали  $m_1$  граммов раствора № 1 с массовой долей вещества  $w_1$  и  $m_2$  граммов раствора № 2 с массовой долей вещества  $w_2$ . Образовался раствор № 3 с массовой долей растворенного вещества  $w_3$ . Как относятся друг к другу массы исходных растворов?

*Решение.*

Пусть  $w_1 > w_2$ , тогда  $w_1 > w_3 > w_2$ . Масса растворенного вещества в растворе № 1 составляет  $w_1 \cdot m_1$ , в растворе № 2 —  $w_2 \cdot m_2$ . Масса образовавшегося раствора № 3 —  $(m_1 + m_2)$ , т.е. сумма масс растворенного вещества в растворах № 1 и № 2 равна массе этого вещества в образовавшемся растворе № 3:

$$w_1 \cdot m_1 + w_2 \cdot m_2 = w_3 \cdot (m_1 + m_2);$$

$$w_1 \cdot m_1 + w_2 \cdot m_2 = w_3 \cdot m_1 + w_3 \cdot m_2;$$

$$w_1 \cdot m_1 - w_3 \cdot m_1 = w_3 \cdot m_2 - w_2 \cdot m_2;$$

$$(w_1 - w_3) \cdot m_1 = (w_3 - w_2) \cdot m_2;$$

$$m_1 / m_2 = (w_3 - w_2) / (w_1 - w_3).$$

Таким образом, массы смешиваемых растворов  $m_1$  и  $m_2$  обратно пропорциональны разностям массовых долей  $w_1$  и  $w_2$  смешиваемых растворов и массовой доли смеси  $w_3$  (*правило смешивания*).

Для облегчения использования правила смешивания применяют *правило креста*:

$$\begin{array}{ccc} w_1 & & (w_3 - w_2) \\ & \diagdown & / \\ & w_3 & \\ & / & \diagdown \\ w_2 & & (w_1 - w_3) \end{array}$$

$$m_1 / m_2 = (w_3 - w_2) / (w_1 - w_3)$$

Как видно из этой схемы, при ее составлении слева пишут одну под другой массовые доли (процентные концентрации) обоих исходных растворов, а в центре — конечную концентрацию получаемой смеси. Справа, по противоположным концам диагоналей (т.е. крест на крест), помещают разности между каждой из начальных концентраций и конечной концентрации. Для этого по диагонали из большего значения концентрации вычитают меньшее, получают  $(w_1 - w_3)$ ,  $w_1 > w_3$  и  $(w_3 - w_2)$ ,  $w_3 > w_2$ . Каждая из полученных разностей показывает весовое количество того из растворов с массовой долей вещества (процентной концентрацией), написанной на той же горизонтальной строке, которое нужно взять для приготовления заданного раствора. Затем составляют отношение масс исходных растворов  $m_1 / m_2$  и производят необходимые вычисления.

**Пример 8.12.** Определим массы исходных растворов с массовыми долями гидроксида натрия (NaOH) 5 и 40%, если при их смешивании образовался раствор массой 210 г с массовой долей гидроксида натрия 10%.

*Решение.*

Примем, что  $m_1$  — массовая доля 40%-ного раствора NaOH в конечном 10%-ном растворе NaOH. Тогда массовая доля 5%-ного раствора NaOH в конечном 10%-ном растворе NaOH будет составлять:  $m_2 = 210 - m_1$ .

Отсюда, используя правило смешивания, получим:

$$\begin{aligned} m_1 / (210 - m_1) &= (w_3 - w_2) / (w_1 - w_3) = (10 - 5) / (40 - 10) = \\ &= 5/30 = 1/6; 6m_1 = 210 - m_1; 7m_1 = 210; m_1 = 30 \text{ г}; \end{aligned}$$

$$m_2 = 210 - m_1 = 210 - 30 = 180 \text{ г.}$$

Таким образом, для получения 210 г 10%-ного раствора NaOH необходимо смешать 30 г 40%-ного раствора NaOH со 180 г 5%-ного раствора NaOH.

Эту задачу можно также решить с использованием «правила креста»:

$$\begin{array}{cc} 40\% & 5\% \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & 10\% \\ & \diagup \quad \diagdown \\ 5\% & 30\% \end{array}$$

В итоге получим то же самое соотношение  $m_1 / (210 - m_1) = 5 / 30$  и соответствующий результат.

### Разбавление раствора

Исходя из определения массовой доли, получим выражения для значений массовых долей растворенного вещества в исходном растворе № 1 ( $w_1$ ) и полученном растворе № 2 ( $w_2$ ):

$$w_1 = m_1 / (\rho_1 \cdot V_1);$$

$$\text{откуда } m_1 = w_1 \cdot \rho_1 \cdot V_1;$$

$$w_2 = m_2 / (\rho_2 \cdot V_2);$$

$$m_2 = w_2 \cdot \rho_2 \cdot V_2.$$

Раствор № 2 получают, разбавляя раствор № 1, поэтому  $m_1 = m_2$ . Отсюда

$$w_1 \cdot \rho_1 \cdot V_1 = w_2 \cdot \rho_2 \cdot V_2;$$

так как  $\rho_1 \cdot V_1 = m_{p1}$  и  $\rho_2 \cdot V_2 = m_{p2}$  и, следовательно,  $w_1 \cdot m_{p1} = w_2 \cdot m_{p2}$ , то

$$m_{p1} / m_{p2} = w_2 / w_1.$$

*При одном и том же количестве растворенного вещества массы растворов и их массовые доли обратно пропорциональны друг другу.*

**Пример 8.13.** Определим массу 3%-ного раствора пероксида водорода ( $H_2O_2$ ), который можно получить разбавлением водой 50 г его 30%-ного раствора.

*Решение.*

Обозначим через  $x$  — массу ( $m_{p_2}$ ) полученного конечного раствора  $H_2O_2$ . Тогда

$$m_{p_1} / m_{p_2} = w_2 / w_1;$$

$$50 / x = 3 / 30;$$

$$x = (50 \cdot 30) / 3 = 500 \text{ г.}$$

Последнюю задачу можно также решить, используя «правило креста»:

$$\begin{array}{cc} 30\% & 3\% \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & 3\% \\ & \diagup \quad \diagdown \\ 0\% & 27\% \end{array}$$

Обозначим  $x$  массу воды ( $m_{p_2}$ ), которую необходимо добавить к раствору. С учетом того, что первоначальная масса  $H_2O_2$  равна 50 г, получим:

$$50 / x = 3 / 27;$$

$$x = (50 \cdot 27) / 3 = 450 \text{ г воды.}$$

Общая масса полученного раствора составит  $450 \text{ г} + 50 \text{ г} = 500 \text{ г}$ .

### 8.3. Общие свойства растворов

Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ. Они также называются *коллигативными* (коллективными). Такие свойства могут проявляться в полной мере только в очень разбавленных растворах, близких по свойствам к идеальным растворам, т.е. растворам, при образовании которых тепловой и объемный эффекты пренебрежимо малы ( $\Delta H \approx 0$ ,  $\Delta V \approx 0$ ).

**Закон Генри (1807 г.). Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором:**

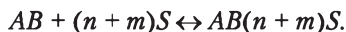
$$\bar{p} = k \cdot x_r,$$

где  $\bar{p}$  — парциальное давление газа (кПа);  $x_r$  — молярная доля газа в растворе;  $k$  — коэффициент пропорциональности, называемый *константой Генри*.

*Парциальное давление* — это давление газа, которое он бы оказывал, занимая весь объем газовой смеси при данной температуре и давлении.

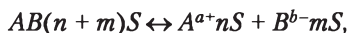
Закон Генри справедлив, если паровую фазу над раствором можно считать идеальным газом. *Идеальным* считают газ, силами взаимодействия между молекулами которого можно пренебречь.

**Законы Рауля.** Процесс растворения вещества  $AB$  сопровождается взаимодействием с молекулами  $(n + m)$  растворителя  $S$ :



Если процесс заканчивается на этой стадии, то раствор не содержит заряженных частиц (ионов) и поэтому не проводит электрический ток. Такие растворы называются **неэлектролитами**. К ним относятся вещества с прочными ковалентными неполярными или малополярными связями. Электрический ток не проводят газы, некоторые твердые вещества (неметаллы), органические соединения (сахароза, бензин, спирт) и т.д.

Если образовавшийся сольват или гидрат в дальнейшем распадается в растворе на отдельные ионы по уравнению



то в растворе имеются заряженные частицы (ионы), обуславливающие его ионную проводимость. Такие растворы проводят электрический ток и называются **электролитами**.

Исследуя свойства разбавленных растворов неэлектролитов, Ф. М. Рауль установил, что при отсутствии ионов в растворе и при наличии нелетучего вещества давление пара над ними при их кипении понижается, и тем сильнее, чем больше концентрация нелетучего компонента.

Понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов связаны только с числом растворенных частиц в определенном количестве данного растворителя и не зависят от природы растворенного вещества.

**Первый закон Рауля.** *Относительное понижение парциального давления пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита равно молярной доле растворенного нелетучего вещества ( $x_b$ ):*

$$(p^0 - p) / p^0 = x_b \text{ или } p = p^0 \cdot x_p,$$

где  $p^0$  — давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре;  $p$  — давление насыщенного пара растворителя над раствором при данной температуре;  $x_v$  и  $x_p$  — соответственно молярные доли растворенного вещества и растворителя.

Первый закон Рауля может быть описан следующими уравнениями:

$$\Delta p^0 / p = (p^0 - p) / p^0 = x_v / (x_v + x_p).$$

Исходя из этого, можно определить молярную массу растворенного вещества:

$$\Delta p^0 / p = (m_1 / M_1) / (m_1 / M_1 + m_2 / M_2),$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы растворенного вещества и растворителя;  $M_1$  и  $M_2$  — молярные массы растворенного вещества и растворителя.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля при всех концентрациях, называются идеальными.

*Для разбавленных растворов неэлектролитов понижение температуры замерзания  $\Delta T_{\text{зам}}$  и повышение температуры кипения  $\Delta T_{\text{кип}}$  растворов по сравнению с растворителем пропорционально моляльности растворенного вещества ( $c_m$ ) и не зависят от его природы. Эту закономерность называют вторым законом Рауля или следствием из него:*

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_9 \cdot c_m;$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k \cdot c_m,$$

где  $K_9$  и  $K_k$  — эбулиоскопическая и криоскопическая константы растворителя, определяемые как молярные коэффициенты, равные величине изменения температуры кипения или замерзания раствора с концентрацией вещества 1 моль/л по сравнению с чистым растворителем и зависящие только от природы растворителя;  $c_m$  — моляльность вещества в растворе (моль/1000 г растворителя).

Измеряя температуры кипения или замерзания растворов, можно рассчитать молярную массу растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = (K_9 \cdot m_1 \cdot 1000) / (M_1 \cdot m_2);$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = (K_k \cdot m_1 \cdot 1000) / (M_1 \cdot m_2),$$

где  $M_1$  — молярная масса растворенного вещества;  $m_1$  — масса растворенного вещества;  $m_2$  — масса растворителя;

$K_o$  — эбулиоскопическая константа (для воды  $0,52^\circ\text{C}$ );  
 $K_k$  — криоскопическая константа (для воды  $1,85^\circ\text{C}$ ).

### Осмоз

Осмозом называется самопроизвольный переход (диффузия) растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества.

Полупроницаемая мембрана (перегородка) изготавливается из материала, способного пропускать молекулы растворителя и полностью или частично задерживать молекулы или ионы растворенного вещества. Мембраны изготавливают в виде пленок, пластин, полых нитей из полимеров (целлюлозы, полиамидов, поливинилхлорида и др.), стекла, металлов и т.д.

Указанный процесс характеризуется **осмотическим давлением раствора** ( $\pi$ ) — давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос.

*Это давление численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, если бы оно при данной температуре находилось в виде газа и занимало бы объем, равный объему раствора (закон Вант-Гоффа, 1887 г.).*

Для вычисления осмотического давления неполярных жидкостей используют уравнение, аналогичное уравнению Клапейрона — Менделеева для газов:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ или } p \cdot V = (m / M) \cdot R \cdot T,$$

где  $n$  — число молей газа;  $m$  — масса газа;  $M$  — молярная масса газа;  $p$  — давление газа;  $V$  — объем, занимаемый газом;  $T$  — абсолютная температура в Кельвинах;  $R$  — универсальная молярная газовая постоянная ( $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ) или, если давление выражено в атмосферах,  $0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ):

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ или } \pi = (n / V) \cdot R \cdot T.$$

Откуда

$$\pi = c \cdot R \cdot T,$$

где  $\pi$  — осмотическое давление;  $c$  — молярная концентрация раствора.

Законы Вант-Гоффа и Рауля оказались не применимы к растворам электролитов и концентрированным растворам неэлектролитов. Поэтому во все формулы был введен



коэффициент ( $i$ ), названный **изотоническим коэффициентом**, который показывает, во сколько раз полученные экспериментальные характеристики больше соответствующих теоретических:

$$i = \pi_{\text{эксп}} / \pi_{\text{теор}} = \Delta T_{\text{кип (эксп)}} / \Delta T_{\text{кип (теор)}} = \Delta T_{\text{зам (эксп)}} / \Delta T_{\text{зам (теор)}}$$

Для раствора хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) значение  $i$  приближается к 2, поскольку число ионов в растворе почти в 2 раза больше числа растворенных молекул.



Значение  $i$  для раствора хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) должно было бы быть около трех, раствора сульфата алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) — пяти и т.д. Однако полученные экспериментальные величины сильно отличаются от расчетных. Так, например, для раствора сульфата калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) изотонический коэффициент равен не 3, а 2,42. Это явление можно объяснить ассоциацией гидратированных ионов в растворе. Поэтому коэффициент  $i$  в большинстве случаев выражается дробными числами. При разбавлении растворов величина  $i$  возрастает, приближаясь к целым числам. Величина  $i$  для разбавленных растворов электролитов может быть определена по следующей формуле:

$$i = 1 + \alpha(v - 1),$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации (подробно рассмотрена в следующем разделе);  $v$  — число ионов, на которые распадается молекула электролита.

#### 8.4. Электролитическая диссоциация

Изучение разбавленных растворов показало, что все их общие свойства (понижение давления пара, изменение температур кипения и замерзания, величина осмотического давления) *изменяются пропорционально числу частиц растворенного вещества*. Эта формулировка представляет собой *обобщенный закон разбавленных растворов Рауля — Вант-Гоффа*. Эта общая закономерность оказалась справедливой для растворов органических веществ в воде и для растворов в органических растворителях. При исследовании водных растворов солей, кислот, оснований было обнаружено, что изменение соответствующего свойства в зависимости от состава раствора значительно превышает

ожидаемую величину. Например, понижение температуры замерзания моляльного раствора NaCl превышает почти в два раза криоскопическую постоянную для воды ( $3,36^{\circ}\text{C}$  вместо  $1,86^{\circ}\text{C}$ ). Это свидетельствует о том, что число частиц в водных растворах кислот, оснований и солей не соответствует молярной концентрации раствора.

Кроме того, растворы, для которых характерны отклонения от законов разбавленных растворов, обладают значительной электропроводностью, в отличие от водных растворов некоторых органических веществ. Это можно объяснить наличием в растворе заряженных частиц. Растворы или расплавы веществ, проводящие электрический ток, вследствие диссоциации на отдельные ионы, называются **электролитами**.

Свойства электролитов были рассмотрены и обобщены основоположником **теории электролитической диссоциации** С. Аррениусом в 1887 г. Основные положения этой теории заключаются в следующем:

1) при растворении солей, кислот и оснований в воде происходит диссоциация этих веществ с образованием электрически заряженных частиц — катионов и анионов;

2) электропроводность таких растворов прямо пропорциональна общей концентрации ионов в растворе.

#### **Механизм электролитической диссоциации ионных веществ**

При растворении соединений с ионными связями (например, NaCl) процесс сольватации начинается с ориентации диполей растворителя вокруг всех выступов и граней кристаллов соли.

Ориентируясь вокруг ионов кристаллической решетки, молекулы растворителя образуют с ними либо водородные, либо донорно-акцепторные связи. При этом процессе выделяется большое количество энергии, которая называется **энергией сольватации**.

Энергия сольватации, величина которой сравнима с энергией кристаллической решетки, идет на разрушение кристаллической решетки. Сольватированные ионы слой за слоем переходят в растворитель и, перемешиваясь с его молекулами, образуют раствор. При этом в растворах сильных электролитов при повышении концентрации в результате ассоциации ионов могут образовываться ионные пары, тройники и т.д.

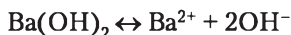
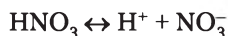
### Механизм электролитической диссоциации полярных веществ

Аналогично диссоциируют и вещества, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы). Вокруг каждой полярной молекулы вещества (например,  $\text{HCl}$ ) определенным образом ориентируются диполи растворителя. В результате взаимодействия с диполями растворителя полярная молекула еще больше поляризуется и превращается в молекулу с ионной связью, далее уже легко образуются свободные сольватированные ионы.

### Растворы электролитов

В растворах и расплавах электролиты диссоциируют (распадаются) на отдельные ионы, образование которых и объясняет ионную проводимость.

Процесс электролитической диссоциации принято записывать в виде схемы, не раскрывая его механизма и опуская растворитель, хотя он является основным участником этого процесса:



Из электронейтральности молекул вытекает, что суммарный заряд катионов и анионов должен быть равен нулю. Например, для:

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2 \cdot (+3) + 3 \cdot (-2) = +6 - 6 = 0;$$

$$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 = 1 \cdot (+1) + 1 \cdot (+3) + 2 \cdot (-2) = -1 + 3 - 4 = 0.$$

*Сильные электролиты* — вещества, которые практически полностью распадаются в растворах на ионы. Как правило, к сильным электролитам относятся соединения с ионными или сильно полярными связями: все хорошо растворимые в воде соли, сильные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и сильные основания ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$  (растворимость в воде растет от  $\text{LiOH}$  к  $\text{CsOH}$ ),  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Малорастворимые соли, основания и кислоты также относятся к сильным электролитам, хотя в ионно-молекулярных уравнениях они записываются в виде молекул из-за малой растворимости.

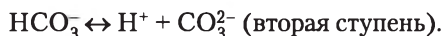
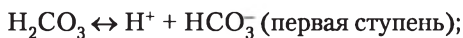
В растворе сильного электролита растворенное вещество находится в основном в виде ионов (катионов и анионов); недиссоциированные молекулы практически отсутствуют.

**Слабые электролиты** — вещества, которые в растворах только частично диссоциируют на ионы. Поэтому растворы слабых электролитов наряду с ионами содержат недиссоциированные молекулы. Слабые электролиты не могут дать большой концентрации ионов в растворе.

К слабым электролитам относятся:

- почти все органические кислоты и основания (например, уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), метиламин ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) и др.);
- некоторые неорганические кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и др.);
- гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и дистиллированная вода.

Они плохо или почти не проводят электрический ток и могут диссоциировать в растворах по ступеням. Процесс диссоциации слабого электролита обратим:



### Степень и константа электролитической диссоциации

Концентрация ионов в растворах зависит от того, насколько полно данный электролит диссоциирует на ионы, что может быть охарактеризовано *степенью* ( $\alpha$ ) и *константой диссоциации* ( $K_d$ ).

**Степень диссоциации** ( $\alpha$ ) показывает отношение числа продиссоциировавших молекул ( $N_{\text{дис}}$ ) к общему числу растворенных молекул ( $N_{\text{общ}}$ ):

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

Она может быть выражена в долях единицы или в процентах.

Степень диссоциации зависит от концентрации раствора электролита. При разбавлении водой степень диссоциации всегда увеличивается, так как увеличивается число молекул растворителя на одну молекулу растворенного вещества. По принципу Ле Шателье равновесие электролитической диссоциации в этом случае должно сместиться

в направлении образования продуктов, т.е. сольватированных ионов. Так, для 1 моль/л водного раствора уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) степень диссоциации ( $\alpha$ ) равна 0,38%, при 100-кратном разбавлении этого раствора — 4,1%, при 10 000-кратном — 30,6%. Схематически эта зависимость представлена на рис. 8.7.

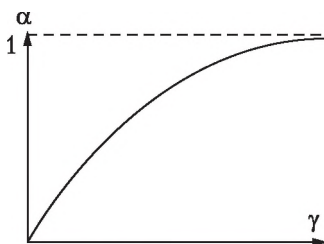
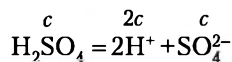


Рис 8.7. Зависимость степени электролитической диссоциации от разбавления раствора

При увеличении температуры степень диссоциации растет, так как активируются связи в молекулах. Они становятся более подвижными и легче ионизируются.

По степени диссоциации электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными электролитами те, для которых  $\alpha > 33\%$ , слабыми — если  $\alpha < 3\%$  и средней силы — если  $3\% < \alpha < 33\%$ .

В растворах сильных электролитов, диссоциацию которых можно считать полной, концентрацию ионов легко определить по концентрации ( $c$ ) и составу молекулы электролита (стехиометрическим коэффициентам), например:



Однако в связи с тем, что в этих растворах увеличиваются силы межмолекулярного взаимодействия, вокруг каждого иона создается «ионная атмосфера» из противоположно заряженных ионов, поэтому определяемое разными методами значение степеней диссоциации сильных электролитов сильно отличается от теоретической величины и называется *кажущейся степенью диссоциации*. Учет влияния вышеуказанных взаимодействий очень сложен и не всегда практически осуществим. Поэтому было предложено сохранить для описания свойств растворов все общие закономерности, применимые к идеальным растворам, но вместо входящих в них концентраций веществ ввести их активности.

Активность ( $a$ ) иона равна произведению его концентрации ( $c$ ) на коэффициент активности ( $\gamma$ ):

$$a = \gamma \cdot c.$$

В концентрированных растворах электролитов значение коэффициента активности  $\gamma \ll 1$ , что свидетельствует о взаимном влиянии ионов. С разбавлением раствора (концентрация менее 0,1 моль/л) и уменьшением влияния ионов друг на друга величина  $\gamma$  приближается к единице.

Коэффициент активности вычисляют по экспериментальным данным. Для этого измеряют какое-либо свойство раствора (например, температуру замерзания или кипения) и определяют коэффициент активности как частное от деления экспериментальной и теоретической величин. Однако этот метод позволяет определять лишь значения средних коэффициентов активности электролита. При необходимости расчета этих величин для отдельных ионов принимают, что средний коэффициент активности электролита представляет собой среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов. Так, для электролита  $A_n B_m$

$$\gamma = \sqrt[n+m]{\gamma_{A^{n+}}^n \gamma_{B^{m-}}^m}.$$

Коэффициенты активности изменяются в широких пределах и зависят от природы растворителя, растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. В области разбавленных растворов ( $< 0,1$  моль/л) коэффициенты активности зависят главным образом от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе и мало зависят от природы растворенных веществ. Эта закономерность известна в теории растворов под названием *правила ионной силы*. Согласно этому правилу ионы с одинаковым зарядом, независимо от их природы, в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности. *Ионной силой (I) раствора* называется полусумма произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum c_i \cdot z_i^2.$$

По рассчитанной величине ионной силы с помощью специальных таблиц возможно определение коэффициентов активности отдельных ионов в разбавленных растворах.

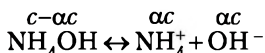
Концентрацию ионов в растворе слабого электролита можно рассчитать, зная степень диссоциации ( $\alpha$ ) и исходную концентрацию вещества ( $c_0$ ) в растворе.

**Пример 8.14.** Определим концентрацию недиссоциированных молекул и ионов в водном растворе гидроксида аммо-

ния ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) с концентрацией 0,1 моль/л, если его степень диссоциации равна 0,0134 (или 1,34%).

*Решение.*

Концентрация молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$ , которые к моменту равновесия распадутся на ионы, будет равна  $\alpha c$ . Равновесные концентрации каждого из ионов  $[\text{NH}_4^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  будут равны концентрации продиссоциировавших молекул и составят  $\alpha c$  (в соответствии с уравнением электролитической диссоциации).



$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \alpha c = 0,0134 \cdot 0,1 = 0,00134 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = c - \alpha c = 0,1 - 0,00134 = 0,09866 \text{ моль/л}.$$

Диссоциация — обратимый процесс, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов  $K_n A_m$ :



можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K_d = \frac{[K^{a+}]^n [A^{b-}]^m}{[K_n A_m]}.$$

Константа равновесия процесса электролитической диссоциации называется *константой диссоциации* ( $K_d$ ) и выражается отношением произведения равновесных концентраций (для слабых электролитов) или активностей (для сильных электролитов) ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении диссоциации, к концентрации недиссоциированных молекул.

Она характеризует способность вещества распадаться на ионы: чем выше  $K_d$ , тем больше концентрация ионов в растворе.

Диссоциация слабых многоосновных кислот или многокислотных оснований протекает по ступеням. Соответственно для каждой ступени существует своя константа диссоциации. Например, для ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):

первая ступень:



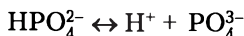
$$K_{d1} = ([\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]) / [\text{H}_3\text{PO}_4] = 7,5 \cdot 10^{-3};$$

вторая ступень:



$$K_{\text{Д}_2} = ([\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]) / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6,31 \cdot 10^{-8};$$

третья ступень:



$$K_{\text{Д}_3} = ([\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]) / [\text{HPO}_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-12};$$

$$K_{\text{Д}_1} \gg K_{\text{Д}_2} \gg K_{\text{Д}_3}.$$

Реакция полной диссоциации:



$$K_{\text{Д}_{\text{обм}}} = K_{\text{Д}_1} \cdot K_{\text{Д}_2} \cdot K_{\text{Д}_3}.$$

Константа диссоциации по первой ступени на много порядков выше остальных, так как энергия, затрачиваемая на отрыв одного электрона от нейтральной молекулы меньше, чем энергия отрыва электрона от многозарядного иона на последующих стадиях диссоциации. Значение общей константы диссоциации равно произведению значений всех ступенчатых констант диссоциации.

Константы диссоциации обычно заменяются их десятичными логарифмами, взятыми с обратным знаком:

$$pK_{\text{Д}} = -\lg K_{\text{Д}}.$$

Степень электролитической диссоциации слабого электролита ( $\alpha$ ) связана с константой диссоциации ( $K_{\text{Д}}$ ) (**закон разбавления Оствальда**).

Для слабой одноосновной кислоты НА:



$$K_{\text{Д}} = ([\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]) / [\text{НА}].$$

Если общую концентрацию слабого электролита обозначить ( $c$ ), то равновесные концентрации  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{A}^-]$  равны  $\alpha c$ , а концентрация недиссоциированных молекул (НА) будет составлять  $(c - \alpha c) = c(1 - \alpha)$ . Отсюда

$$K_{\text{Д}} = (\alpha c \cdot \alpha c) / [c \cdot (1 - \alpha)] = \alpha^2 \cdot c / (1 - \alpha).$$



В случае очень слабых электролитов ( $\alpha \ll 0,01$ ):

$$K_d = \alpha^2 \cdot c \text{ или } \alpha = \sqrt{K_d / c}.$$

**Пример 8.15.** Вычислим степень диссоциации  $\alpha$  и равновесную концентрацию ионов водорода  $[H^+]$  в водном растворе уксусной кислоты ( $CH_3COOH$ ) с концентрацией 0,1 моль/л, если ее  $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

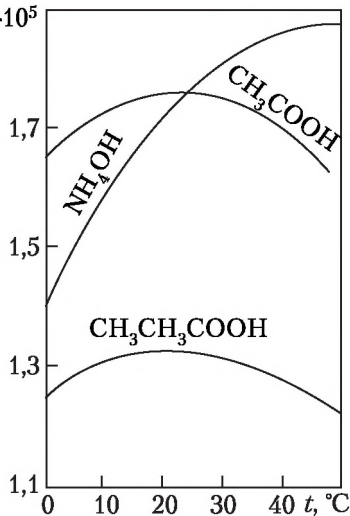
*Решение.*

Воспользуемся законом раз-  $K \cdot 10^5$   
бавления Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{K_d / c} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} / 0,1} = 0,0132 \text{ или } \alpha = 1,32\%;$$

$$[H^+] = \alpha \cdot c = 0,0132 \cdot 0,1 = 0,00132 \text{ моль/л.}$$

Константа диссоциации является характерной величиной для данного электролита и растворителя и зависит лишь от температуры (рис. 8.8). Для многих веществ константа диссоциации проходит через максимум. В соответствии с принципом Ле Шателье это объясняется переменной знака  $\Delta H$  процесса диссоциации, что связано с различным влиянием температуры на гидратацию ионов и нейтральных молекул.



**Рис 8.8. Зависимость константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах от температуры**

### Ионное произведение воды

Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по уравнению



Константа диссоциации воды описывается соотношением

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}.$$

Однако число прореагировавших молекул воды по сравнению с общим числом молекул воды незначительно. Поэтому можно считать, что концентрация воды  $[H_2O]$  при ее диссоциации практически не изменяется и выражение  $K_d$  можно записать в виде

$$K_d = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

Таким образом, константа диссоциации воды является произведением концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов. Она называется *ионным произведением воды* и обозначается  $K_w$ .

Величину  $K_w$  легко можно вычислить по уравнению  $\Delta G^0 = -RT \ln K_w$  после расчета изменения свободной энергии Гиббса в реакции диссоциации воды с привлечением табличных данных:

$$\begin{aligned} \Delta G_p^0 &= \Delta G_{H^+}^0 + \Delta G_{OH^-}^0 - \Delta G_{H_2O}^0 = \\ &= 0 + (-157,3) - (-237,19) = 79,89 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

При температуре 25°C величина  $\lg K_w$  равна

$$\lg K_w = -\Delta G_p^0 / 2,3RT = -79,89 / 2,3 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -14,03;$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Ионное произведение воды с повышением температуры непрерывно возрастает. Так, при 100°C величина  $K_w$  увеличивается до  $5,5 \cdot 10^{-13} \text{ моль}^2/\text{л}^2$ .

### рН раствора

Значение  $K_w$  является исходной величиной для расчетов концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в водных растворах, а также для количественной характеристики их кислотности или основности (щелочности).

Для характеристики кислотности и основности раствора введены специальные водородный (**рН**) и гидроксидный (**рОН**) показатели, представляющие собой соответственно десятичные логарифмы молярной концентрации ионов водорода или гидроксида в растворе, взятые с обратным знаком.

$$pH = -\lg[H^+] \text{ или через активности } pH = -\lg a_{H^+};$$

$$pOH = -\lg[OH^-] \text{ или через активности } pOH = -\lg a_{OH^-}.$$

Для чистой воды  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ ,  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  и  $pH = pOH = 7$ .

В *кислых растворах*  $[H^+] > [OH^-]$  и  $pH < 7$ . Например, в  $10^{-3}$  моль/л растворе хлороводородной (соляной) кислоты концентрация ионов водорода равна  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/литр и  $pH = -\lg 10^{-3} = 3$ .

В *щелочных растворах*  $[H^+] < [OH^-]$  и  $pH > 7$ . Например, в  $10^{-2}$  моль/л растворе гидроксида натрия (NaOH) концентрация ионов гидроксида равна  $[OH^-] = 10^{-2}$  моль/л, а ионов водорода соответственно  $[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12}$  моль/л. Отсюда  $pH$  этого раствора равняется:  $pH = -\lg 10^{-12} = 12$ .

Так как ионное произведение воды в нормальных условиях равно  $10^{-14}$ , то

$$pH + pOH = 14.$$

Диссоциация воды — процесс эндотермический, поэтому ионное произведение воды  $K_w$  сильно зависит от температуры. С ее повышением ионное произведение воды увеличивается, при этом увеличивается и концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Следовательно, изменяется и  $pH$  нейтральной среды. Если при  $25^\circ C$   $pH$  равно 7, то при  $50^\circ C$  — 6,63.

Очевидно, что значения  $pH$  разбавленных растворов непосредственно зависят от концентрации кислоты или основания, а для слабых электролитов также и от их  $K_d$ .

Для *сильных кислот*  $[H^+] = c_{к-ты}$ , следовательно,

$$pH = -\lg c_{к-ты}.$$

Для *сильных оснований*  $[OH^-] = c_{осн}$  и  $pOH = -\lg c_{осн}$ , отсюда

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg c_{осн}.$$

Для *слабых кислот*, диссоциирующих по типу



$$K_d = [H^+] \cdot [A^-] / [HA],$$

где  $[HA] = c_{к-ты}$ , при  $\alpha \rightarrow 0$ . Учитывая, что  $[H^+] = [A^-]$ , можно записать  $K_d \cdot c_{к-ты} = [H^+]^2$ , откуда  $[H^+] = \sqrt{K_d \cdot c_{к-ты}}$  и соответственно

$$pH = -\frac{1}{2}(\lg K_d + \lg c_{к-ты}) = \frac{1}{2}(pK_d - \lg c_{к-ты}),$$

где  $K_d$  — константа диссоциации слабой кислоты.

Для *слабых оснований* можно получить

$$pOH = -\frac{1}{2}(\lg K_d + \lg c_{\text{осн}})$$

или

$$pH = 14 + \frac{1}{2}(\lg K_d + \lg c_{\text{осн}}) = 14 + \frac{1}{2}(\lg c_{\text{осн}} - pK_d).$$

На практике измерение pH проводят по окислительному потенциалу ионов водорода, зависящему от их концентрации. Для этого используют специальные приборы, называемые потенциометрами или pH-метрами.

Для визуального определения pH растворов применяются специальные вещества, изменяющие свое строение и в связи с этим свою окраску в зависимости от кислотности среды, называемые кислотно-основными индикаторами (табл. 8.1), являющимися органическими веществами.

Таблица 8.1

**Изменение окраски некоторых кислотно-основных индикаторов в зависимости от pH среды**

Название	Окраска индикатора в среде		
	кислой, [H <sup>+</sup> ] > [OH <sup>-</sup> ], pH < 7	нейтральной, [H <sup>+</sup> ] = [OH <sup>-</sup> ], pH = 7	щелочной, [OH <sup>-</sup> ] > [H <sup>+</sup> ], pH > 7
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый
Метилоранж	Розовый	Оранжевый	Желтый
Универсальный индикатор	Желтый → → Красный	Желто-зеленый	Зеленый → → Синий

Для более точного определения значения pH растворов используют сложную смесь нескольких индикаторов, нанесенную на фильтровальную бумагу (так называемый Универсальный индикатор Кольтгоффа). Полоску индикаторной бумаги обмакивают в исследуемом растворе, кладут на белую непромокаемую подложку и быстро сравнивают окраску полоски с эталонной шкалой для pH. Следует отметить, что фенолфталеин как индикатор окрашивается

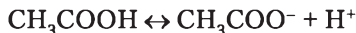
в малиновый цвет при значении  $pH = 8,5$ ; метилоранж изменяет цвет с розового на желтый при  $pH = 3,5$ . Это связано с изменениями структур органических молекул индикаторов в щелочной и кислой средах.

### Буферные растворы

В химической практике часто возникает необходимость иметь раствор с устойчивой величиной  $pH$ , заметно не изменяющейся при добавлении в раствор небольших количеств сильной кислоты или сильного основания. Растворы, обладающие способностью сохранять практически постоянным  $pH$ , получили название *буферных смесей*. Они, как правило, состоят из смеси растворов слабой кислоты и соли, образованной этой кислотой и сильным основанием ( $CH_3COOH + CH_3COONa$ ), или из растворов слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты ( $NH_4OH + NH_4Cl$ ).

Покажем, что буферная смесь ( $CH_3COOH + CH_3COONa$ ) обладает способностью в определенных пределах поддерживать постоянным  $pH$  раствора.

В присутствии соли  $CH_3COONa$  процесс диссоциации



будет сильно подавлен из-за воздействия на равновесие диссоциации  $CH_3COOH$  одноименных  $CH_3COO^-$ -ионов соли. По этой причине действующая концентрация  $CH_3COO^-$ -ионов будет равна действующей концентрации этих ионов из соли как сильного электролита, или

$$a_{CH_3COO^-} = c_{CH_3COO^-} \cdot \gamma_{CH_3COO^-} = c_{CH_3COONa} \cdot \gamma_{CH_3COO^-}.$$

Константа диссоциации  $CH_3COOH$  запишется в виде

$$K_D = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{соли}}{c_{к-ты}} = \frac{a_{H^+} \cdot c_{соли} \cdot \gamma_{CH_3COO^-}}{c_{к-ты}}.$$

Откуда

$$a_{H^+} = \frac{K_D \cdot c_{к-ты}}{c_{соли} \cdot \gamma_{CH_3COO^-}}.$$

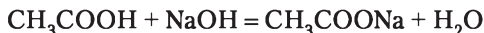
Для приближенных расчетов можно считать  $\gamma = 1$ ,

$$\bar{a}_{H^+} = \frac{K_D \cdot c_{к-ты}}{c_{соли}}.$$

и

$$pH = pK_D - \lg \frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}}.$$

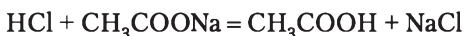
Буферное действие подобных смесей основано на следующем. Если к буферной смеси ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ) прибавить, в определенных пределах, щелочи, то произойдет реакция



суть которой заключается в соединении ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ :



Концентрация уксусной кислоты при этом уменьшается, а соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  возрастает. Введение сильной кислоты  $\text{HCl}$  в ацетатную буферную смесь приведет к реакции



(сильная кислота всегда вытесняет слабую из раствора ее соли), или в ионном виде:



т.е. будет увеличиваться концентрация уксусной кислоты и уменьшаться концентрация  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . При добавлении сильного основания или сильной кислоты изменение величин концентрации уксусной кислоты и ее соли может быть заметным, но даже при изменении отношения  $c_{\text{к-ты}} / c_{\text{соли}}$  в десять раз логарифм этой величины в приведенном выше уравнении изменится всего лишь на единицу.

Аналогичный процесс буферного действия наблюдается в случае аммонийной буферной смеси ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ). Можно показать, что в этом случае активность ионов  $\text{H}^+$  в аммонийной буферной смеси будет определяться соотношением

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_W}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{K_W}{K_D \cdot c_{\text{осн}} / c_{\text{соли}} \cdot \gamma_{\text{NH}_4^+}}.$$

Без учета ионной силы раствора:

$$pH = 14 - pK + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{соли}}}.$$

Буферным действием могут обладать также смеси солей, из которых одна вследствие гидролиза (см. далее) показы-

вает более щелочную реакцию, другая более кислую, например смесь ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).

Буферные смеси различаются по способности оказывать сопротивляющее действие растворам сильных кислот и щелочей. Если рН одного буферного раствора изменяется при добавлении, например, сильной кислоты меньше, чем другого буферного раствора при добавлении того же количества кислоты, то говорят, что первый раствор обладает большей *буферной емкостью*. Количественно буферную смесь оценивают числом молей сильного основания или сильной кислоты, добавление которых к 1 л буферной смеси вызывает изменение рН на единицу.

Разбавление буферной смеси не сопровождается заметным изменением рН, так как при разбавлении одновременно происходят два противоположно действующих процесса. С одной стороны, разбавление приводит к увеличению концентрации кислоты (или для щелочного буфера щелочи) из-за увеличения степени диссоциации; с другой стороны, разбавление влечет за собой уменьшение концентрации соли. Наиболее употребительные буферные смеси приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

**Величины рН некоторых буферных смесей**

Название смеси	Состав смеси	рН
Формиатная	$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$	3,7
Бензоатная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{ClC}_6\text{H}_4\text{COONa}$	4,2
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,7
Фосфатная	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,8
Аммонийная	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,2

**Диссоциация комплексных соединений**

В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя.

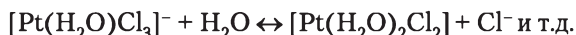
В водных растворах комплексные соли в процессе первичной электролитической диссоциации ведут себя как *сильные электролиты*, образуя положительно и отрицательно заряженные ионы внутренней и внешней сфер, причем сами комплексные ионы (внутренняя сфера) *диссоциируют по типу слабого электролита*. Например, ком-

плексное соединение  $K_2[PtCl_4]$  диссоциирует в водном растворе, главным образом, по уравнению



Это объясняется тем, что в комплексных соединениях взаимодействие между внутренней и внешней сферами осуществляется за счет ионной связи. Во внутренней сфере (комплексном ионе) между центральным атомом и его лигандами существуют более прочные ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму. В связи с этим нейтральные комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, например тетракарбонил никеля(II)  $[Ni(CO)_4]$ , в водных растворах практически не диссоциируют.

Для образовавшихся в растворе комплексных ионов характерно наличие сольватационных равновесий с образованием аквакомплексов:



В результате подобных сольватационных процессов, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя, возникают гидратированные ионы соответствующих элементов и в растворе появляются «вымытые» из комплекса ионы или молекулы.

Сольватационное равновесие комплекса вызывает в ряде случаев равновесие кислотно-основного типа, например:



Подобно ступенчатой диссоциации электролитов, первые ступени сольватационного равновесия и отвечающего ему кислотно-основного равновесия у комплексных соединений более резко выражены, чем последующие.

Комплексные ионы в растворах подвергаются также, но в значительно меньшей степени, вторичной электролитической диссоциации по типу слабых электролитов. Например, ионы  $[PtCl_4]^{2-}$  способны диссоциировать с образованием простых ионов:





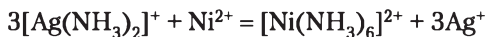
Прочность комплексного иона характеризуется его *константой нестойкости* ( $K_n$ ). Применяя закон действия масс к вышеуказанной равновесной системе, получим, например:

$$K_n = ([\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4) / [[\text{PtCl}_4]^{2-}].$$

Чем меньше величина константы нестойкости, тем устойчивей комплекс.

Усилить диссоциацию комплексного иона и даже разрушить его можно нагреванием, разбавлением, добавлением веществ, которые с одним из компонентов комплексного иона образуют еще менее диссоциирующие молекулы или ионы, а также применением окислителей и восстановителей. Числовые значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приводятся в справочниках.

**Пример 8.16.** Комплексный ион  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  ( $K_n = 9,3 \cdot 10^{-8}$ ) можно разрушить добавлением ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , так как ион  $\text{Ni}^{2+}$  образует с молекулами  $\text{NH}_3$  более прочный комплексный ион  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ( $K_n = 9,8 \cdot 10^{-9}$ ):



Добавление сильной кислоты к комплексным ионам, содержащим молекулы  $\text{NH}_3$ , приводит к их разрушению, так как ионы водорода кислоты с молекулами  $\text{NH}_3$  образуют более прочные ионы  $\text{NH}_4^+$ :



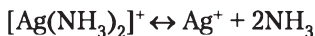
Зная величину константы нестойкости данного комплексного иона, можно также вычислить равновесную концентрацию комплексообразователя и лиганда.

**Пример 8.17.** Вычислим равновесную концентрацию комплексообразователя и лиганда в растворах  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  с концентрациями 1 моль/л и сравним полученные результаты.

*Решение.*

1. Для  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ :

если обозначим концентрацию ионов серебра  $[\text{Ag}^+]$  в растворе через  $x$ , то согласно уравнению



можем написать:

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 1 - x; [\text{Ag}^+] = x; [\text{NH}_3] = 2x.$$

Подставим в выражение константы нестойкости значения концентраций комплексообразователя  $[\text{Ag}^+]$  и лиганда  $[\text{NH}_3]$ :

$$\begin{aligned} ([\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2) / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] &= (x \cdot (2x)^2) / (1 - x) = \\ &= K_{\text{н}} = 9,3 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

В силу того что равновесная концентрация ионов серебра  $[\text{Ag}^+]$  в растворе слабого электролита очень мала по сравнению с концентрацией комплексного иона, можно значение  $(1 - x)$  приравнять к 1. Тогда получим:

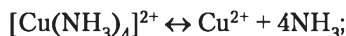
$$K_{\text{н}} = 4x^3 = 9,3 \cdot 10^{-8}.$$

Отсюда

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{9,3 \cdot 10^{-8} / 4} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_3] = 2x = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

2. Для  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  расчет проводится аналогично:



$$[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] = 1 - x, [\text{Cu}^{2+}] = x, [\text{NH}_3] = 4x;$$

$$\begin{aligned} ([\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4) / [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] &= (x \cdot (4x)^4) / (1 - x) = \\ &= K_{\text{н}} = 2,14 \cdot 10^{-13}; \end{aligned}$$

$$K_{\text{н}} = 256x^5 = 2,14 \cdot 10^{-13};$$

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = \sqrt[5]{2,14 \cdot 10^{-13} / 256} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_3] = 4x = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Сопоставляя полученные результаты, можно отметить, что равновесная концентрация комплексообразователя в растворе серебряно-аммиачного комплекса в 1,17 раза выше ( $2,8 \cdot 10^{-3} / 2,4 \cdot 10^{-3}$ ), чем в растворе медно-аммиачного комплекса, а лиганда — в 1,7 раза ниже ( $9,6 \cdot 10^{-3} / 5,6 \cdot 10^{-3}$ ).

## 8.5. Теории кислот и оснований

В настоящее время используются и разрабатываются несколько обобщенных теорий кислот и оснований. Наиболее широко применяются три теории: теория сольвосистем,

начало которой положили работы Г. Кэди и Э. Франклина (1896—1905 гг.); протонная теория, выдвинутая независимо Й. Бренстедом и Т. Лоури (1923 г.), и электронная теория, предложенная Г. Льюисом (1923 г.). Хотя эти теории исходят из разных предпосылок, они не противоречат друг другу. Каждая из этих теорий анализирует те особенности кислотно-основного взаимодействия, которых другая теория не касается. Вопрос о том, какую из указанных теорий использовать, следует решать исходя из конкретной системы и условий взаимодействия.

### Теория сольвосистем

Согласно этой теории *кислотой* является соединение, дающее в растворе те положительные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя. *Основанием* является вещество, дающее в растворе те отрицательные ионы, которые также образуются при собственной диссоциации растворителя.

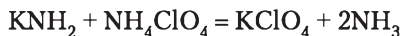
Так, собственная диссоциация воды и аммиака как растворителей выражаются следующими уравнениями:



Поэтому в данном случае кислотами будут электролиты, отщепляющие в водном растворе ионы  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), а в аммиачном растворе —  $\text{NH}_4^+$ . Основаниями — электролиты, отщепляющие в водном растворе ионы  $\text{OH}^-$ , а в аммиачном растворе —  $\text{NH}_2^-$ .

Таким образом, получающиеся в результате реакции с аммиаком амиды металлов общей формулой  $\text{Me}^+\text{NH}_2^-$  являются аналогами гидроксидов, т.е. оснований, хотя эти вещества не содержат в своем составе группу  $\text{OH}^-$ .

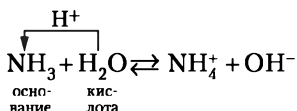
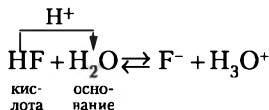
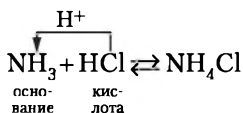
Напротив, соли аммония, растворенные в жидком аммиаке, реагируют с амидами металлов как кислоты:



### Протонная теория

По этой теории *кислоты* рассматривают как вещества, которые теряют протоны, а *основания* — как вещества, которые их присоединяют. Другими словами, кислота является

донором протона — *протогеном*, а основание — его акцептором — *протофилом*, например:



Нетрудно заметить, что кислота после потери протона превращается в частицу, которая стремится его принять, т.е. в основание. Такие пары взаимно превращаемых частиц, подобных  $\text{HF} \leftrightarrow \text{F}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3$ , называются *сопряженными кислотами и основаниями*.

По протонной теории кислоты разделяются на три типа: *нейтральные* ( $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ), *анионные*, представляющие собой отрицательные ионы ( $\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ ), и *катионные*, представляющие собой положительные ионы ( $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ).

К катионным кислотам относятся также гидратированные ионы многовалентных металлов, например соли алюминия, а также многие комплексные соединения:



Аналогичная классификация может быть дана и для оснований: нейтральные ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), анионные ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), катионные ( $\text{H}_2\text{N}^+ - \text{NH}_3^+$ ).

Переход протона от кислоты к основанию объясняется разным сродством к протону у этих веществ. Роль основания выполняет тот реагент, у которого оно выше. В ряду  $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$  сродство к протону уменьшается. Поэтому

с аммиаком  $\text{NH}_3$  вода выступает в роли кислоты, а с фтороводородом  $\text{HF}$  — в роли основания.

Растворители принято делить на *протонные* и *апротонные*. Протонные растворители могут присоединять протоны, но способность отдавать их у них выражена значительно сильнее.

Протонные растворители типа воды и аммиака амфотерны. Так, для воды характерны процессы:



В первой реакции вода отщепляет протон, следовательно, она является кислотой. Во второй реакции молекула воды присоединяет протон, следовательно, она является основанием.

Апротонные растворители — нейтральные растворители (бензол, толуол, дихлорэтан и др.). Способность присоединять или отщеплять протоны у них выражена слабо.

Сила кислоты в растворе характеризуется константой диссоциации ( $K_a$ ), которая в данном случае называется *константой кислотности*. Вместо  $K_a$  обычно приводят десятичный логарифм этой величины, взятый с обратным знаком, обозначаемый  $pK_a$ . Сила оснований определяется аналогичным образом с помощью *константы основности* ( $K_b$ ) и соответственно  $pK_b$ . Для водных растворов величины  $pK_a$  и  $pK_b$  связаны с ионным произведением воды уравнением:  $pK_a + pK_b = 14$ .

Аналогичные соотношения справедливы и для неводных растворов.

Важное значение в протонной теории имеет представление о *собственной диссоциации растворителя*, происходящей с отщеплением протона. Количественной характеристикой собственной диссоциации (ионизации) растворителя является константа  $K_s$  — *ионное произведение протонного растворителя*. Для воды  $K_s = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ . Аналогичное соотношение соблюдается и для других растворителей:  $K_s = [\text{Лионий}][\text{Лиат}]$ . Чем сильнее собственная диссоциация растворителя, тем выше его кислотность и тем в большей степени происходит сольволиз (гидролиз) веществ в данном растворителе. Вместо ионного произведения  $K_s$  обычно указывают его десятичный логарифм, взятый с обратным знаком  $pK_s$ . В табл. 8.3 приведены значения  $pK_s$  для некоторых растворителей.

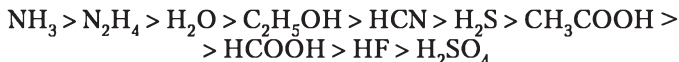
Таблица 8.3

Значения  $pK_s$  для некоторых растворителей при 25°C

Растворитель	$pK_s$	Растворитель	$pK_s$
Аммиак ( $\text{NH}_3$ )	$\approx 22$	Вода ( $\text{H}_2\text{O}$ )	14,0
Ацетонитрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	19,5	Уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	12,6
Этанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	19,1	Фтороводород ( $\text{HF}$ )	$\approx 10$
Метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	16,7	Муравьиная кислота ( $\text{HCOOH}$ )	6,2

Другой важной характеристикой растворителя по теории Бренстеда — Лоури является сродство к протону, которое определяется энергией, выделяющейся при сольватации протона в данном растворителе. Чем больше сродство к протону, тем сильнее выражены основные свойства растворителя.

В порядке уменьшения сродства к протону растворители можно расположить в следующем ряду:



Приведенный ряд изменения сродства к протону позволяет сделать важные выводы о проявлении кислотных и основных свойств вещества в различных растворителях.

Наибольшим сродством к протону обладает жидкий аммиак. Поэтому любое вещество, которое может отдавать протоны, будучи растворенным в жидком аммиаке, ведет себя как сильная кислота, в том числе и вода. Вещества, которые ведут себя в водном растворе как слабые кислоты, в жидком аммиаке становятся сильными кислотами, например  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$  и др. Более того, в среде жидкого аммиака ведут себя как кислоты такие вещества, которые в водном растворе не проявляют кислотных свойств, например спирты и даже углеводороды. Таким образом, в среде жидкого аммиака кислотные свойства веществ проявляются сильнее, чем в воде. Кроме того, различия в силе кислот в среде жидкого аммиака как бы сглаживаются. Такие растворители называются *нивелирующими*.

Если в качестве среды взять уксусную кислоту, в которой протон сольватируется очень слабо, то в этом растворителе диссоциация кислот затруднена. Поэтому кислоты,

сильные в водном растворе, проявляют себя в среде уксусной кислоты как слабые и различия в силе кислот становятся более заметными. Растворители, в которых в большей степени проявляются различия в силе кислот, называются *дифференцирующими*.

Аналогичные выводы можно сделать и для оснований. Для них уксусная кислота будет нивелирующим растворителем, а аммиак — дифференцирующим.

Несмотря на несомненные достоинства протонной теории кислот и оснований Бренстеда — Лоури с ее помощью невозможно определить кислотно-основные функции веществ, не содержащих подвижный атом водорода, например в реакции обмена между  $KF$  и  $BF_3$  с образованием комплексной соли  $K[BF_4]$ . Объяснения этому процессу дает электронная теория кислот и оснований, предложенная Г. Льюисом.

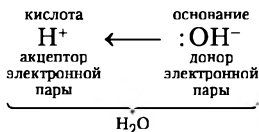
### Электронная теория

По теории Г. Льюиса, разработанной одновременно с протонной теорией, кислоты определяют как вещества, являющиеся акцепторами, а основания — донорами электронных пар, т.е. кислоты рассматриваются как электрофильные, а основания — как нуклеофильные реагенты или агенты. Таким образом, кислотно-основное взаимодействие в этой теории рассматривается как процесс образования донорно-акцепторной связи.

Следовательно, на основании теории Г. Льюиса в процессе комплексообразования комплексообразователи можно рассматривать как кислоты, которые называют *кислотами Льюиса*, а лиганды — как основания, называемые *основаниями Льюиса*, например:



Для простых реакций нейтрализации эти понятия аналогичны:



## 8.6. Производство растворимости и образование осадков

### Производство растворимости (ПР)

Поместим в химический стакан какую-либо малорастворимую соль, например хлорид серебра ( $\text{AgCl}$ ), и добавим к осадку дистиллированной воды. При этом ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , испытывая притяжение со стороны окружающих диполей воды, постепенно отрываются от кристаллов и переходят в раствор. Сталкиваясь в растворе, ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  образуют молекулы  $\text{AgCl}$  и осаждаются на поверхности кристаллов. Таким образом, в системе происходят два взаимно противоположных процесса, что приводит к динамическому равновесию, когда в единицу времени в раствор переходит столько же ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , сколько их осаждается. Накопление ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе прекращается, получается насыщенный раствор. Следовательно, в системе имеется осадок малорастворимой соли в соприкосновении с насыщенным раствором этой соли.

Константа равновесия этого процесса описывается следующим уравнением:



$$K_c = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] / [\text{AgCl}]$$

Однако ввиду того, что концентрация твердого вещества в указанном процессе (в данном примере  $\text{AgCl}$ ) является величиной постоянной, то данное выражение может быть переписано в виде

$$K_c = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Отсюда произведение концентраций или активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при постоянной температуре является постоянной величиной. Эта величина называется *произведением растворимости* (ПР).

В приведенном примере  $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ . В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрация этих ионов при вычислении произведения растворимости должна быть возведена в соответствующую степень. Например, для сульфида серебра  $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$ , а йодида свинца —  $\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$ .



В общем случае выражение произведения растворимости для малорастворимого электролита типа  $A_mB_n$  описывается уравнением

$$\text{ПР}_{A_mB_n} = [A]^m \cdot [B]^n.$$

Более строго произведение растворимости выражается через произведение активностей ионов  $\text{ПР} = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n$ . Однако ввиду того, что определение активностей отдельных ионов во многих случаях невозможно, при проведении расчетов их активности с достаточной степенью точности могут быть заменены концентрациями.

Величины произведений растворимости у разных веществ различны. Например, у карбоната кальция  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ , а у хлорида серебра  $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ .

ПР легко вычислить, зная растворимость соединения при данной температуре.

**Пример 8.18.** Растворимость карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) равна 0,0069 или  $6,9 \cdot 10^{-3}$  г/л. Найдём  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ .

*Решение.*

Выразим растворимость ( $S$ ) карбоната кальция в молях:

$$M_{\text{CaCO}_3} = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль};$$

$$S_{\text{CaCO}_3} = (6,9 \cdot 10^{-3}) / 100 = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Так как каждая молекула  $\text{CaCO}_3$  даёт при растворении по одному иону  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , то

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$\begin{aligned} \text{следовательно, } \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = \\ &= 4,8 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

Зная величину ПР, можно, в свою очередь, вычислить растворимость вещества в моль/л или г/л.

**Пример 8.19.** Произведение растворимости сульфата свинца ( $\text{PbSO}_4$ ) составляет  $\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ . Чему равна его растворимость ( $S$ ) при 25°C?

*Решение.*

Обозначим растворимость  $\text{PbSO}_4$  через ( $x$ ) моль/л. Перейдя в раствор,  $x$  молей  $\text{PbSO}_4$  дадут  $x$  ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $x$  ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ :

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x;$$

$$\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = x^2;$$

$$x = \sqrt{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Чтобы перейти к растворимости, выраженной в г/л, найденную величину умножим на молярную массу  $\text{PbSO}_4$ , после чего получим:

$$M_{\text{PbSO}_4} = 207 + 32 + 4 \cdot 16 = 303 \text{ г/моль};$$

$$S = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 303 = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ г/л.}$$

### Образование осадков

$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$  — ненасыщенный раствор;  
 $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}}$  — насыщенный раствор;  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > \text{ПР}_{\text{AgCl}}$  — пересыщенный раствор.

Осадок образуется в том случае, когда произведение концентраций ионов малорастворимого электролита превысит величину его произведения растворимости при данной температуре. Когда ионное произведение станет равным величине ПР, выпадение осадка прекращается. Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно рассчитать, будет ли выпадать осадок образующейся соли.

**Пример 8.20.** Выпадет ли осадок при смешении равных объемов растворов нитрата свинца ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) и хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) с одинаковыми концентрациями 0,2 моль/л.  $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 2,12 \cdot 10^{-4}$ .

*Решение.*

При смешивании объем раствора возрастает вдвое и концентрация каждого из веществ уменьшится вдвое, т.е. станет 0,1 моль/л или  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Такими же будут концентрации  $[\text{Pb}^{2+}]$  и  $[\text{Cl}^-]$ . Следовательно,  $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-1} \cdot (1 \cdot 10^{-1})^2 = 1 \cdot 10^{-3}$ . Полученная величина превышает  $\text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$  ( $2,12 \cdot 10^{-4}$ ). Поэтому часть соли — хлорида свинца ( $\text{PbCl}_2$ ) выпадет в осадок.

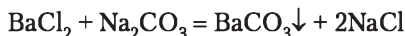
### Влияние концентрации растворов

Малорастворимый электролит с достаточно большой величиной ПР нельзя осадить из разбавленных растворов. Например, осадок хлорида свинца ( $\text{PbCl}_2$ ) не будет выпадать при смешении равных объемов растворов нитрата свинца ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) и хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) с одинаковыми концентрациями 0,1 моль/л. При смешивании равных объемов концентрации каждого из веществ станут  $0,1 / 2 = 0,05$  моль/л или  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Ионное произве-

дение  $[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 1,25 \cdot 10^{-4}$ . Полученная величина меньше  $PP_{PbCl_2} (2,12 \cdot 10^{-4})$ , следовательно, выпадения осадка не произойдет.

### ***Влияние количества осадителя***

Для возможно более полного осаждения употребляют избыток осадителя. Например, осаждается соль карбоната бария ( $BaCO_3$ ):



После прибавления эквивалентного количества карбоната натрия ( $Na_2CO_3$ ) в растворе остаются ионы  $Ba^{2+}$ , концентрация которых обусловлена величиной  $PP_{BaCO_3}$ .

Повышение концентрации ионов  $CO_3^{2-}$ , вызванное прибавлением избытка осадителя ( $Na_2CO_3$ ), повлечет за собой соответственное уменьшение концентрации ионов  $Ba^{2+}$  в растворе, т.е. увеличит полноту осаждения этого иона.

### ***Влияние одноименного иона***

Растворимость малорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименные ионы. Если к ненасыщенному раствору сульфата бария ( $BaSO_4$ ) понемногу прибавлять раствор сульфата натрия ( $Na_2SO_4$ ), то величина произведения концентраций отдельных ионов, которая была сначала меньше  $PP_{BaSO_4} (1,08 \cdot 10^{-10})$ , постепенно достигнет  $PP$  и превысит его. Начнется выпадение осадка  $BaSO_4$ . Этим приемом широко пользуются на практике для увеличения полноты осаждения веществ из растворов.

### ***Влияние температуры***

$PP$  является постоянной величиной при постоянной температуре. С увеличением температуры  $PP$  возрастает, поэтому осаждение лучше проводить из охлажденных растворов.

### ***Растворение осадков***

Правило произведения растворимости важно также и для перевода малорастворимых осадков в раствор. Предположим, что надо растворить осадок карбоната бария ( $BaCO_3$ ). Раствор, соприкасающийся с этим осадком, насыщен относительно  $BaCO_3$ .

Это означает, что  $[Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = PP_{BaCO_3}$ .

Если добавить в раствор кислоту, то ионы  $H^+$  свяжут имеющиеся в растворе ионы  $CO_3^{2-}$  в молекулы слабой

угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), которая затем разлагается на воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ):



Вследствие этого резко снизится концентрация иона  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворе и произведение концентраций ионов  $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$  станет меньше величины  $\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}$ . Раствор окажется ненасыщенным относительно  $\text{BaCO}_3$  и часть осадка  $\text{BaCO}_3$  перейдет в раствор. При добавлении достаточного количества кислоты можно весь осадок перевести в раствор. Следовательно, растворение осадка начинается тогда, когда по какой-либо причине произведение концентраций ионов малорастворимого электролита становится меньше величины ПР. Для того чтобы растворить осадок, в раствор вводят такой электролит, ионы которого могут образовывать слабо диссоциирующее соединение с одним из ионов малорастворимого электролита. Этим объясняется растворение малорастворимых гидроксидов в кислотах, например:



Ионы  $\text{OH}^-$  связываются в слабо диссоциирующие молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Величины ПР и растворимости различных соединений в воде при определенной температуре, необходимые для проведения соответствующих расчетов, приводятся в специальных таблицах. В качестве примера некоторые из этих данных представлены в табл. 8.4.

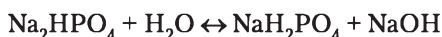
Таблица 8.4

**Произведение растворимости (ПР) и растворимость при 25°C некоторых малорастворимых веществ**

Формула	Растворимость (моль/л)	ПР
$\text{AgBr}$	$6,63 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
$\text{AgCl}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
$\text{AgI}$	$9,85 \cdot 10^{-9}$	$9,7 \cdot 10^{-17}$
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$7,12 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-12}$
$\text{BaSO}_4$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
$\text{CaCO}_3$	$6,93 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
$\text{PbCl}_2$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$
$\text{PbSO}_4$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$

## 8.7. Гидролиз солей

**Гидролиз** — это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита. (В общем случае обменное взаимодействие растворенного вещества с растворителем носит название — **сольволиз**.) Гидролизу подвержены соединения различных классов. Рассмотрим один из его случаев — гидролиз солей. В большинстве случаев гидролиз солей сопровождается изменением pH раствора. Большинство реакций гидролиза обратимы:



Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо:



Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из их гидратной оболочки с образованием слабо диссоциирующих соединений или ионов.

Способность солей подвергаться гидролизу зависит от двух факторов: свойств ионов, образующих соль; условий процесса.

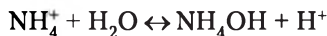
### **Отсутствие гидролиза в растворах**

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (например, LiBr, NaClO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и др.), гидролизу не подвергаются, так как ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды (pH = 7). Практически не гидролизуются также и малорастворимые соли (CaCO<sub>3</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и др.) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

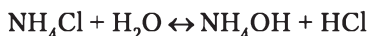
### **Гидролиз по катиону**

Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону:

в ионно-молекулярной форме:



в молекулярной форме:



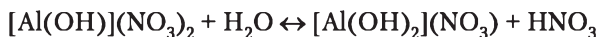
Поскольку при взаимодействии катионов слабых оснований с водой образуются ионы водорода  $H^+$ , водные растворы таких солей имеют кислую реакцию  $pH < 7$ .

Гидролиз солей, образованных катионом многоосновного слабого основания и анионом сильной кислоты, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

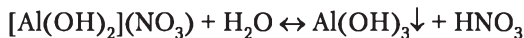
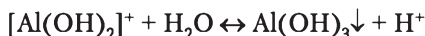
первая ступень



вторая ступень



третья ступень

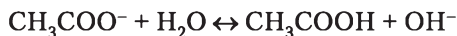


Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо — по второй ступени и совсем слабо — по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода процесс смещается в сторону исходных веществ). Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры (в этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени).

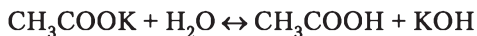
### ***Гидролиз по аниону***

Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются по аниону:

в ионно-молекулярной форме:



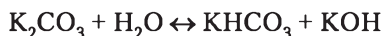
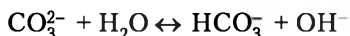
в молекулярной форме:



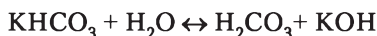
Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы  $OH^-$ , водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию  $pH > 7$ .

Соли, образованные слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

первая ступень



вторая ступень

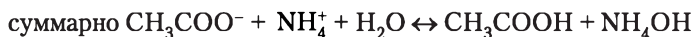
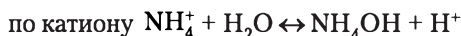
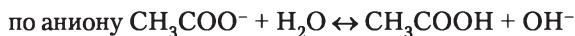


Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, вторая — слабо. Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли  $\text{KHCO}_3$ . Водный раствор такой соли имеет щелочную реакцию  $\text{pH} > 7$ .

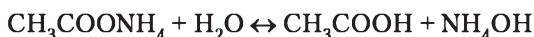
### ***Гидролиз по катиону и аниону***

Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону, и по аниону:

в ионно-молекулярной форме:



в молекулярной форме:



Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота. Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, т.е. от их констант диссоциации ( $K_d$ ).

Если  $K_d$  основания  $> K_d$  кислоты, то  $\text{pH} > 7$ ;

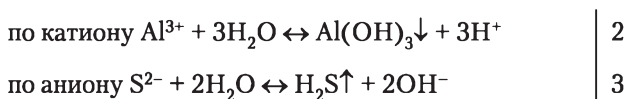
если  $K_d$  основания  $< K_d$  кислоты, то  $\text{pH} < 7$ .

В случае гидролиза уксуснокислого аммония ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) константы диссоциации гидроксида аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) соответственно равны  $1,75 \cdot 10^{-5}$  и  $1,79 \cdot 10^{-5}$ , т.е. практически равны и поэтому реакция водного раствора этой соли будет близка к нейтральной ( $\text{pH} = 7$ ).

Гидролиз соли можно по уравнению реакции сместить вправо добавлением соответствующей соли, если в результате гидролиза образуется слабый электролит, например вода.

Если в результате гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты образуются летучие продукты или мало-растворимые осадки, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо. Например, гидролиз  $\text{Al}_2\text{S}_3$  протекает следующим образом:

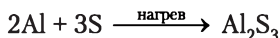
в ионно-молекулярной форме:



в молекулярной форме:



Поэтому сульфид алюминия ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) не может существовать в виде водных растворов, а может быть получен только «сухим способом», например:



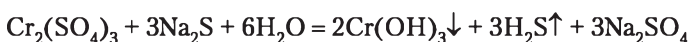
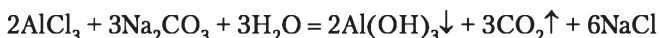
Он должен храниться в герметических сосудах, исключающих попадание влаги.

### ***Реакции обмена, сопровождающиеся гидролизом***

К числу таких реакций относятся взаимодействия солей двухзарядных катионов (кроме  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) с водными растворами карбонатов натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или калия ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), сопровождающиеся образованием газов и осадков менее растворимых основных карбонатов или оснований:



Сюда же относятся аналогичные реакции взаимодействия растворимых солей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов:





### Количественные характеристики реакции гидролиза

Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза ( $\beta$ ), представляющая собой отношение концентрации гидролизованых молекул ( $c_{\text{гидр}}$ ) к исходной концентрации растворенных молекул электролита ( $c$ ) (выражается в процентах):

$$\beta = (c_{\text{гидр}} / c) \cdot 100\%.$$

Степень гидролиза возрастает с увеличением температуры и разбавлением раствора гидролизующейся соли.

Способность данной соли подвергаться гидролизу характеризуется константой гидролиза ( $K_r$ ). Чем больше эта величина, тем сильнее протекает гидролиз (при одинаковых температуре и концентрации соли).

Для солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, константа гидролиза связана с константой диссоциации кислоты ( $K_a$ ), для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, — с константой диссоциации основания ( $K_b$ ), а для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, — с обеими этими константами следующими уравнениями:

$$K_r = K_w / K_a;$$

$$K_r = K_w / K_b;$$

$$K_r = K_w / (K_a \cdot K_b),$$

где  $K_w$  — ионное произведение воды, равное  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .

Из этих уравнений следует, что чем слабее кислота или основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные ими соли.

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением

$$K_r = \beta^2 \cdot c / (1 - \beta).$$

Если величина  $\beta$  стремится к нулю, то величина  $1 - \beta$  стремится к единице. Отсюда

$$K_r = \beta^2 \cdot c \text{ или } \beta = \sqrt{K_r / c},$$

где  $c$  — концентрация растворенного вещества (моль/л).

Если гидролиз протекает по ступеням, то константа гидролиза по первой ступени значительно больше, чем по последующим. Поэтому при расчете концентраций

ионов  $[\text{OH}^-]$  и  $[\text{H}^+]$  второй и третьей ступенью пренебрегают. Для расчета константы гидролиза по первой ступени в вышеприведенные уравнения входит константа диссоциации слабого электролита по последней ступени.

Рассчитать pH растворов солей, подвергшихся гидролизу, можно следующим образом:

1) для солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием,

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\lg c_{\text{соли}} + pK_{\text{к-ты}});$$

2) для солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием,

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\lg c_{\text{соли}} - pK_{\text{осн}});$$

3) для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием,

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(pK_{\text{к-ты}} - pK_{\text{осн}}).$$

## Глава 9

# ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

---

**Освоение изложенного материала позволит:**

**знать** строение и классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию. Отличие аэрозолей от гидрозолей и от солиозолей. Лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные) системы. Молекулярные и мицеллярные коллоиды. Свойства коллоидных систем и их электрокинетические характеристики: электрофорез, электроосмос. Строение коллоидных частиц; двойной электрических слой как совокупность диффузного и абсорбционного слоев;

**уметь** охарактеризовать изменения электрокинетического  $\zeta$  (дзета) потенциала в коллоидных системах;

**владеть** знаниями и применять их практически в разработках устойчивых коллоидных систем с целью их агрегативной устойчивости, минуя коагуляцию (применять поверхностно-активные вещества (ПАВ), стабилизаторы с целью уменьшения поверхностной энергии в результате абсорбции ПАВ, предотвращающей слипание и разрушение дисперсных систем).

---

Истинные растворы содержат молекулы или атомы, размеры которых обычно не превышают  $5 \cdot 10^{-9}$  м. При увеличении размеров частиц система становится гетерогенной, состоящей из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела. Такие системы получили название *дисперсных систем*. Вещества в диспергированном состоянии можно представить в виде совокупности большого количества мелких частиц или как массив (кусок) пронизанный мельчайшими порами. Все дисперсные системы состоят из сплошной фазы, называемой *дисперсионной средой*, и прерывистой фазы (частиц), называемой *дисперсной фазой*.

Дисперсная фаза может быть охарактеризована удельной поверхностью  $S_{уд}$ , т.е. межфазной поверхностью, приходящейся на единицу объема дисперсной фазы:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{1,2}}{V_1},$$

где  $S_{1,2}$  — суммарная поверхность между фазами один и два;  
 $V_1$  — суммарный объем дисперсной фазы.

Зная средний поперечник частиц ( $a$ ) в любой дисперсной системе можно вычислить величину ее *дисперсности* ( $D$ ):

$$D = 1 / a.$$

Дисперсность и удельная поверхность — величины взаимосвязанные:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{1,2}}{V_1} = K \frac{1}{a} = KD,$$

где  $K$  — коэффициент, зависящий от формы частицы.

Таким образом, удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности или обратно пропорциональна линейному размеру частиц.

Следует иметь в виду, что частицы дисперсной фазы редко бывают одного размера (*монодисперсные системы*). Большинство же дисперсных систем *полидисперсны*, т.е. содержат частицы разных размеров.

## 9.1. Классификация дисперсных систем

Существует несколько классификаций дисперсных систем.

По кинетическим свойствам дисперсной фазы различают *свободно-дисперсные системы*, имеющие подвижную дисперсную фазу (например, взвеси твердых частиц в газе (дым), в жидкости (муть), капель жидкости в газе (туман)) и *связно-дисперсные системы*, дисперсная фаза которых неподвижна (например, композиты, драгоценные камни).

По *дисперсности* (размеру частиц или пор дисперсной фазы) дисперсные системы подразделяют на следующие группы:

- грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии), у которых частицы имеют размер  $10^{-6}$  м и более;
- промежуточные дисперсные системы (тонкие взвеси, дымы, пористые тела), размер частиц которых лежит в пределах от  $10^{-6}$  до  $10^{-7}$  м;

- высокодисперсные системы, или собственно коллоидные системы, называемые *золями*, с размерами частиц от  $10^{-7}$  до  $10^{-9}$  м.

По агрегатному состоянию дисперсионной фазы и дисперсионной среды (табл. 9.1) дисперсионные системы подразделяют на: *аэрозоли* — системы с газообразной дисперсионной средой (дым, туман и др.), *лиозоли* — системы с жидкой дисперсионной средой. Если средой является вода, то систему называют *гидрозоле*м: глина, песок и другие вещества в воде. *Солиозоли* — системы с твердой дисперсионной средой (сплавы, цветные стекла, некоторые минералы).

Таблица 9.1

Типы дисперсных систем

Тип дисперсной системы	Фазовое состояние		Примеры
	дисперсионной фазы	дисперсионной среды	
Системы с флуктуациями плотности	Газ	Газ	Атмосфера Земли
Газовые эмульсии, пены	Газ	Жидкая	Мыльная пена
Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Газ	Твердая	Пемза, силикагель, активированный уголь
Аэрозоли	Жидкая	Газ	Туманы, облака
Эмульсии	Жидкая	Жидкая	Молоко, смазки
Пористые тела, капиллярные системы, гели	Жидкая	Твердая	Адсорбенты, влажные грунты, минералы
Аэрозоли	Твердая	Газ	Пыли, дымы, городской смог
Золи, суспензии	Твердая	Жидкая	Взвеси твердых частиц в воде и других жидкостях
Твердые коллоидные растворы	Твердая	Твердая	Сталь, сплавы, самоцветы, ситаллы

По межфазному взаимодействию (межмолекулярному взаимодействию на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды) выделяют два типа коллоидных систем — лиофильные и лиофобные.

*Лиофильные* (в воде — *гидрофильные*) системы характеризуются сильным межмолекулярным взаимодействием на границе раздела фаз. Эти системы термодинамически устойчивы, им присуще самопроизвольное диспергирование. Рост свободной энергии системы за счет диспергирования компенсируется уменьшением энтальпии за счет сольватации. При лиофильности наблюдается хорошее смачивание, малое межфазное натяжение, устойчивость поверхностей к взаимному слипанию.

*Лиофобные* (в воде — *гидрофобные*) системы по свойствам противоположны лиофильным. В них наблюдается слабое взаимодействие на границе раздела фаз и отсутствует самопроизвольное диспергирование, при плохом смачивании велико межфазное натяжение, частицы проявляют склонность к слипанию.

Наряду с лиофильными и лиофобными дисперсными системами существуют системы, которые проявляют лиофильно-лиофобные свойства. Это коллоидные растворы гидроксидов некоторых металлов ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и др.). Частицы гидроксидов в водной среде гидратированы, и системы можно рассматривать как лиофильные. Они дают высокие концентрации частиц в растворе. Раствор мало чувствителен к электролитам, но при определенных условиях частицы коагулируют без захвата дисперсионной среды, проявляя поведение лиофобных систем.

По внутренней структуре частиц дисперсные системы делятся на два основных класса: суспензоиды и молекулярные коллоиды.

**Суспензоиды** — неустойчивые и необратимые лиофобные высокодисперсные гетерогенные системы, частицы которых представляют собой агрегаты атомов или молекул, отделенные границей раздела фаз от окружающей среды. К ним относятся золи металлов, их оксидов, гидроксидов, различных неорганических солей и др. Частицы этих зольей имеют внутреннюю кристаллическую структуру соответствующего компактного вещества. Лиофобными их называют из-за слабого взаимодействия с дисперсион-

ной средой. Необратимыми они являются потому, что их сухой остаток не образует золь при контакте с дисперсионной средой. Свойства суспензоеидов определяются очень сильно развитой межфазной поверхностной энергией, что приводит к неустойчивости их без стабилизатора. Стабилизаторами в данном случае могут быть ионы, молекулы и высокомолекулярные соединения. Ионная стабилизация обусловлена адсорбцией ионов, находящихся в дисперсионной среде или диссоциацией молекул, расположенных на поверхности ядра частицы.

Высокомолекулярные соединения, адсорбируясь на поверхности частицы, образуют в поверхностном слое сетчатые и гелеобразные структуры, препятствующие объединению частиц. Их называют защитными коллоидами, а подобную стабилизацию структурно-механической. Например, гуминовые вещества являются защитными коллоидами по отношению к гидроксидам.

**Молекулярные коллоиды** — гомогенные однофазные лиофильные системы, устойчивые и обратимые, образующиеся самопроизвольно; их частицы состоят из отдельных сольватных макромолекул. Эти дисперсные системы образуются из природных или синтетических высокомолекулярных веществ, которые имеют большую молярную массу (от десяти тысяч до нескольких миллионов дальтон). Молекулы этих веществ имеют размеры коллоидных частиц, поэтому их истинные растворы рассматриваются как коллоидные системы. Образование молекулярных коллоидных систем происходит в процессе набухания, при котором молекулы дисперсионной среды проникают в твердый полимер, раздвигая макромолекулы. При неограниченном набухании полимер переходит в растворимое состояние с образованием гомогенной системы.

В отличие от частицы суспензоеида макромолекула способна изменять свою форму в весьма широких пределах. Несмотря на гомогенность молекулярных коллоидов они проявляют сходство с суспензоеидами по некоторым свойствам (например, светорассеяние и др.). Общность суспензоеидов и молекулярных коллоидов не исчерпывается размерами частиц. Растворы высокомолекулярных соединений легко превращаются в гетерогенные системы при незначительном изменении состава дисперсионной среды. Например, белок, растворенный в воде, при добавлении спирта переходит в лиофобный золь.

Следовательно, молекулярные коллоиды имеют общие свойства с истинными растворами, с одной стороны, и с суспензоидами — с другой.

Следует отметить, что подобное деление коллоидных систем приближенно, так как нельзя провести резкого разграничения между суспензоидами и молекулярными коллоидами. Например, часто при взаимодействии суспензoidных частиц образуется гель со свойствами, сходными со студнями высокомолекулярных соединений. Кроме того, среди неорганических веществ много высокомолекулярных соединений, например, коллоидную частицу алюмосиликата можно считать макромолекулой.

По внутренней структуре частиц выделяют в отдельную группу **мицеллярные коллоиды**, их называют еще **полуколлоидами**. Они образуются из органических длинноцепочечных молекул, обладающих дифильными свойствами: т.е. неполярный радикал лучше взаимодействует с органическими (неполярными) жидкостями, а полярная часть молекулы (карбоксильная и другие группы) лучше взаимодействует с полярными молекулами воды. Мицеллы образуются за счет межмолекулярных дисперсионных сил, проявляющихся при контакте неполярных частей молекул. Образование таких коллоидов характерно для водных зольей моющих веществ (например, мыло — стеарат натрия  $C_{17}H_{35}COONa$  и др.) и некоторых органических красителей с большими молекулами. Эта группа включает синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ).

## 9.2. Свойства коллоидных систем

### Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

Подобно молекулам истинного раствора, коллоидные частицы зольей находятся в непрерывном беспорядочном движении. Интенсивность движения быстро уменьшается по мере увеличения размеров частиц. Непрерывное движение препятствует оседанию частиц и является одной из причин устойчивости коллоидных систем. Беспорядочное движение коллоидных частиц получило название броуновского движения — по имени первого его наблюдателя ботаника Р. Броуна. Причиной видимого движения колло-



идных частиц является невидимое движение молекул растворителя, непрерывно сталкивающихся с коллоидными частицами.

Так как коллоидные частицы обладают тепловым движением, то для них характерно явление диффузии. Связь между средним смещением частицы —  $\Delta l$  за время  $\tau$  и коэффициентом диффузии была установлена теоретически А. Эйнштейном и выражается следующей формулой:

$$\Delta l = \sqrt{2D\tau},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии, равный количеству вещества, переходящему за 1 с через сечение в 1 см<sup>2</sup>, когда разность концентраций на расстоянии 1 см равна единице:

$$D = \frac{RT}{6\pi r\eta N},$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура системы, К;  $r$  — радиус частиц;  $\eta$  — вязкость среды;  $N$  — число Авогадро.

На основании измерений  $D$  (см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>) можно определить  $r$  взвешенных частиц и молярную массу распределенных веществ различной степени дисперсности. Для измерения величины  $D$  определяют скорость изменения концентрации в заданном слое — по изменению показателя преломления, поглощения света и другими методами.

Осмотическое давление коллоидных растворов ничтожно мало по сравнению с осмотическим давлением истинных растворов. Если взять для приготовления истинного и коллоидного растворов равные количества вещества, то частицы коллоидного раствора будут крупнее, чем частицы истинного раствора, а поэтому и число их будет меньше.

В коллоидных системах наблюдается своеобразное распределение коллоидных частиц по высоте. В нижних слоях раствора концентрация частиц дисперсной фазы значительно выше, чем в верхних. Такое распределение частиц называется **перреновским седиментационным равновесием**. Подобное распределение коллоидных частиц по высоте раствора аналогично распределению газов в атмосфере. Если коллоидную систему, имеющую указанное распределение частиц, вывести из этого равновесия, например, путем взбалтывания раствора, то через некото-

рое время она снова придет в прежнее состояние. Скорость установления седиментационного равновесия сравнительно мала (измеряется днями), однако оно сохраняется в системе в течение неопределенно долгого времени.

Характеристикой кинетической устойчивости является гипсометрический закон, который применительно к коллоидным системам имеет вид

$$h = \frac{RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{Nmg} \left( \frac{\rho}{\rho - \rho_0} \right),$$

где  $h$  — высота слоя, в котором концентрация частиц изменяется от  $n_1$  до  $n_2$ ;  $N$  — число Авогадро;  $m$  — масса частицы;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $\rho$  — плотность вещества дисперсной фазы;  $\rho_0$  — плотность дисперсионной среды.

Это уравнение позволяет определить мицеллярную массу диспергированного вещества.

### Оптические свойства коллоидных систем

Для коллоидных систем характерна оптическая неоднородность. Коллоидные частички обладают свойством рассеивать во всех направлениях падающие на них лучи света. Путь светового луча внутри раствора виден сбоку в виде светлой полосы, как путь луча, проходящего сквозь щель в ставне в затемненную комнату. Это явление известно под названием **эффекта Тиндаля**. Им пользуются для отличия коллоидных растворов от истинных, так как последние являются «оптически пустыми», потому что их мелкие частицы не рассеивают свет.

Оптические свойства дисперсных систем используются на практике для изучения их структуры, определения размеров, формы частиц и их концентрации. Все эти определения основаны на соизмеримости электромагнитной световой волны с размерами коллоидных частиц. Так как коллоидные частицы значительно меньше длины волны, то они рассеивают свет вследствие его дифракции в микрогетерогенной дисперсной системе.

### Электрокинетические явления

При пропускании постоянного тока через раствор коллоидные частицы медленно передвигаются к одному из элект-

тродов. Это явление открыл русский ученый Ф. Ф. Рейсс в 1807 г. Передвижение коллоидных частиц под влиянием электрического поля свидетельствует о том, что они несут на себе определенный электрический заряд.

При пропускании электрического тока через коллоидную систему крупные частицы коллоида (гранулы) идут к одному электроду, а противоионы — к другому. Явление движения дисперсных частиц под влиянием электрического поля называется **электрофорезом**. Отличие электрофореза от электролиза состоит в том, что процессы электролиза подчинены закону Фарадея, т.е. количества выделившихся на электродах веществ пропорциональны их эквивалентам. При электрофорезе такая пропорциональность не наблюдается: образование коллоидной частицы не связано с химическим эквивалентом данного вещества.

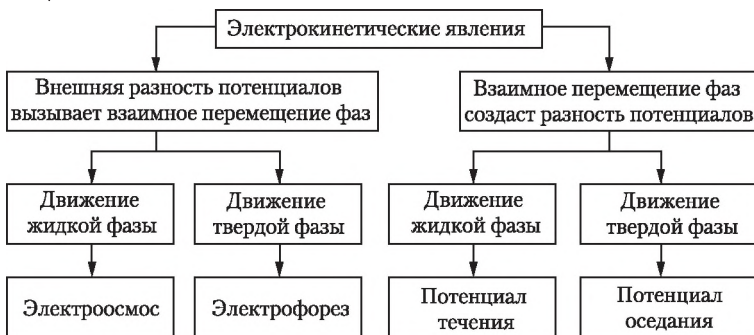
Явление движения жидкости через пористое твердое тело при наложении внешней разности потенциалов получило название **электроосмоса**. Электроосмос наблюдается при прохождении жидкости через пористые диафрагмы, приготовленные из различных материалов (фарфор, стеклянный или кварцевый порошок, мерзлый или плотный грунт и т.д.).

В опыте Рейсса взаимное перемещение жидкой и твердой фаз вызвано внешним электрическим полем. Позднее были открыты явления, обратные электроосмосу и электрофорезу. Если жидкость под давлением протекает через капилляр, то на концах капилляра появляется разность потенциалов, препятствующая протеканию жидкости. Это так называемые потенциалы течения. Такие же потенциалы возникают и на противоположных стенках пористых диафрагм, если через них пропускать под давлением жидкость. Указанное явление обратное электроосмосу.

Если частицы твердого тела быстро оседают на дно, то возникает определенная разность потенциалов между поверхностным и придонным слоями жидкости. Это так называемый **потенциал оседания частиц**. Это явление — обратное электрофорезу.

Явления взаимного перемещения твердой и жидкой фаз, связанные с возникновением разности потенциалов, называются **электрокинетическими**. Для наглядности электро-

кинетические явления можно представить в виде следующей схемы:



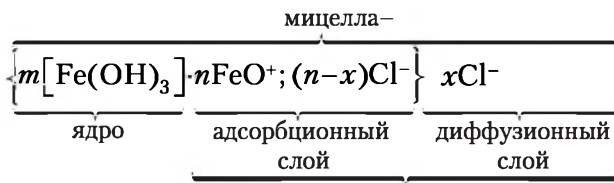
### 9.3. Строение коллоидной частицы

Частица суспензоида (мицелла) имеет сложное строение. В основе ее лежит нерастворимое в данной дисперсионной среде ядро. Обычно ядро — это микрокристалл или агрегат из микрокристаллов. Поверхность ядра за счет свободной межфазной энергии адсорбирует из окружающей среды ионы в соответствии с правилом Фаянса: на поверхности ядра лиофобной мицеллы адсорбируются преимущественно те ионы, которые имеют с ядром общие химические элементы или обладают изоморфизмом с кристаллической решеткой ядра. Эти ионы называются **потенциалобразующими**, так как сообщают частице определенный заряд. При адсорбции ионов снижается межфазная свободная энергия, что приводит систему в устойчивое состояние. Например, для золя гидроксида железа(III) потенциалобразующим ионом будет оксохлорид железа ( $\text{FeOCl}$ ), образующийся по уравнению  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{FeOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , который затем диссоциирует следующим образом:  $\text{FeOCl} \leftrightarrow \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$ . Катионы  $\text{FeO}^+$  избирательно адсорбируются на поверхности коллоидного ядра, заряжая его положительно. Если адсорбировалось  $n$  ионов  $\text{FeO}^+$ , то в растворе находится  $n$  ионов  $\text{Cl}^-$ . Катион  $\text{FeO}^+$  сообщает коллоидной частице положительный заряд, а ее **противоионами** являются ионы хлора, находящиеся в растворе. Противоионы испытывают на себе две силы: электростатическую, притягивающую их к ядру коллоидной частицы, и диффузионную, стремящуюся рассеять их по раствору. В результате совместного действия указанных

сил состояние отдельных анионов хлора неодинаково. Часть из них прочно связана с ядром коллоидной частицы, образуя на нем плотный *адсорбционный слой* ( $n - x$ ). Другая часть образует *диффузный слой*  $x$  — ионную атмосферу частицы.

Совокупность диффузного и адсорбционного слоев представляет собой *двойной электрический слой*.

Ионы диффузного слоя непрерывно обмениваются с одноименными ионами адсорбционного слоя, поэтому их называют *обменными*. Ядро с адсорбционным слоем образуют гранулу, а система, состоящая из гранулы и диффузного слоя, называется *мицеллой*.



В зависимости от концентрации исходных растворов и условий числовые значения коэффициентов  $m$ ,  $n$  и  $x$  могут изменяться в широких пределах.

Способность ионов одинакового заряда к адсорбции увеличивается с ростом их размеров:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ;  $\text{CNS}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ . При увеличении заряда иона его способность адсорбироваться возрастает:  $\text{Th}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ .

Мицелла гидроксида железа схематично представлена на рис. 9.1.

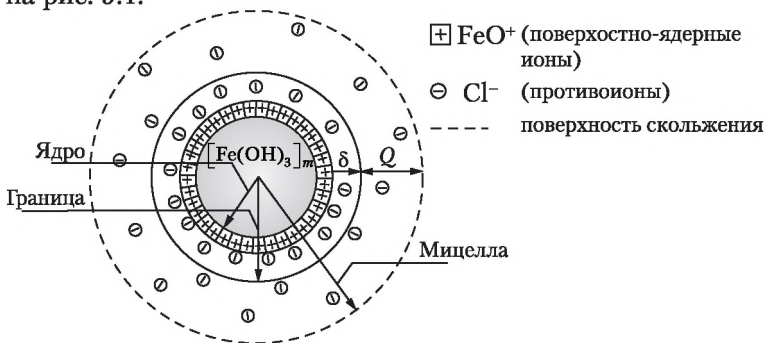


Рис. 9.1. Схема строения мицеллы гидроксида железа:

$\delta$  — адсорбционный (плотный слой);  $Q$  — диффузный слой противоионов

На рис. 9.2 показана структура двойного электрического слоя плотного и диффузного строения.

В плотном слое потенциалы твердой частицы и жидкости скомпенсированы, а при диффузном строении слоя, которое имеет место в жидкости, потенциал твердой частицы компенсируется частично, так как около нее удерживается неподвижным слоем жидкости только часть противоионов.

На границе подвижного и неподвижного слоев возникает разность потенциалов, которую называют *электрокинетическим потенциалом* и обозначают греческой буквой  $\zeta$  (дзета), отсюда его другое название — *дзета-потенциал*. Следовательно, электрокинетический, или дзета-потенциал, есть разность потенциалов на границе неподвижного (адсорбционного) слоя жидкости и подвижного (диффузного).

Полное падение потенциала на границе твердое вещество — раствор ( $NM$ ) до нулевого значения  $C$  (см. рис. 9.2) соответствует максимальной разности потенциалов твердого вещества и всех противоионов, взятых вместе. Эта максимальная разность потенциалов называется *термодинамическим потенциалом* и обозначается  $\epsilon$ . Термодинамический и электрокинетический потенциалы отличаются

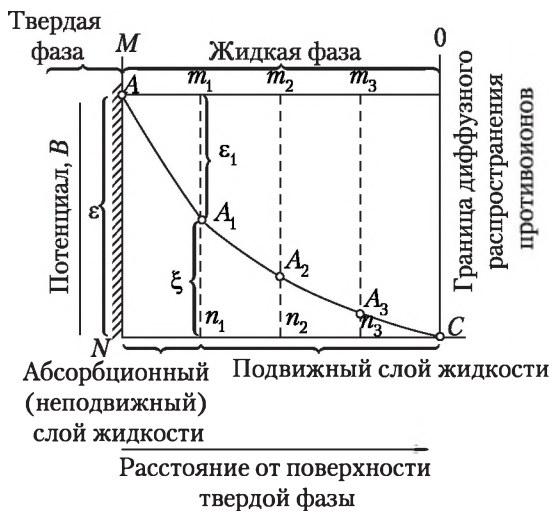


Рис. 9.2. Сопоставление термодинамического ( $\epsilon$ ) и электрокинетического ( $\zeta$ ) потенциалов

друг от друга. Они возникают в различных частях системы: первый — на границе твердой поверхности с жидкостью, а второй — на поверхности раздела между подвижным и неподвижным слоями жидкости.

Согласно теории двойного электрического слоя падение потенциала в плотном слое (линия  $AA_1$  на рис. 9.2) происходит линейно (в соответствии с теорией плоского конденсатора), а в диффузном слое эта прямолинейность не сохраняется (здесь падение потенциала происходит по экспоненциальному закону, кривая  $A_1C$  на рис. 9.2).

Термодинамический потенциал дает максимальную разность потенциалов между всеми положительными и отрицательными зарядами, а электрокинетический составляет лишь часть этой разницы. Как видно из рис. 9.2,

$$\zeta = \varepsilon - \varepsilon_1,$$

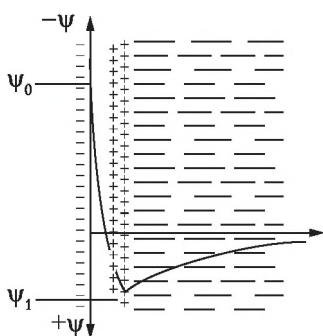
где  $\zeta$  — электрокинетический потенциал;  $\varepsilon$  — термодинамический потенциал;  $\varepsilon_1$  — падение потенциала в неподвижном слое, вызванное компенсацией зарядов твердой частицы «связанными» противоионами.

Следовательно, электрокинетический потенциал всегда меньше термодинамического и составляет его часть. Величина и знак дзета-потенциала определяются из данных по электрофорезу или электроосмосу, а также и из потенциалов течения. Порядок этой величины лежит в пределах 50–70 мВ.

В растворах потенциалопределяющих ионов наблюдается сложная зависимость дзета-потенциала от концентрации. Избыток ионов в среде может привести к перемене зарядов и потенциалов двойного электрического слоя. Изменение потенциалов может произойти за счет специфической адсорбции согласно правилу Фаянса. По этой причине с увеличением концентрации ионов значение  $\zeta$ -потенциала уменьшается, переходит изоэлектрическую точку, затем изменяет знак заряда и снова увеличивается до определенного предела. Для амфотерных веществ ( $Al_2O_3$ , белки и др.) получены подобные кривые для дзета-потенциала в зависимости от pH.

Изменение знаков  $\varepsilon$ - и  $\zeta$ -потенциалов может произойти из-за сверхэквивалентной (специфической) адсорбции противоионов в адсорбционном слое под действием дополнительных не кулоновских вандерваальсовых сил. Этой способностью обладают ионы, либо поляризующие твердую





**Рис. 9.3. Распределение ионов и падение потенциала в двойном электрическом слое при сверхэквивалентной адсорбции**

фазу (например, многовалентные ионы  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), либо сложные органические ионы (алкалоиды, ПАВ, красители), поляризованные твердой фазой. В результате двойной электрический слой приобретает сложную трехслойную структуру (рис. 9.3).

В табл. 9.2 приведены значения потенциала двойного электрического слоя ( $\phi$ -) при скорости движения частиц близкой к нулю и значения электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -) в тех же условиях на стекле в водных растворах электролитов различной концентрации.

*Таблица 9.2*

**Влияние концентрации некоторых электролитов на величины  $\phi$ - и  $\zeta$ -потенциалов стекла**

Электролит	Концентрация электролитов, моль/л			
	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$
<b><math>\phi</math>-потенциал, мВ</b>				
KCl	-92	-84	-63	-55
$\text{BaCl}_2$	-120	-108	-103	-92
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	-89	-64	-56	-38
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	-134	-120	-88	-46
<b><math>\zeta</math>-потенциал, мВ</b>				
KCl	-95	-38	-22	-4
$\text{BaCl}_2$	-29	-26	-17	-3
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	-11	-7	-1	-0,5
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	-3	21	16	4



#### 9.4. Причины устойчивости коллоидных систем

Устойчивость коллоидных систем зависит от действия трех факторов: электрического, структурно-механического и кинетического.

Электрические свойства коллоидных растворов объясняют их агрегативную устойчивость, которая проявляется в том, что частицы дисперсной фазы в коллоидном растворе не укрупняются, не слипаются. Сохранение коллоидной степени дисперсности во времени обусловлено прежде всего наличием одноименного электрического заряда частиц дисперсной фазы, вызывающего их взаимное отталкивание. С увеличением электрокинетического (дзета) потенциала растёт устойчивость коллоидных систем.

Наличие электрического заряда у частиц дисперсной фазы приводит к их значительной гидратации (полярные молекулы воды определённым образом ориентируются относительно заряженных частиц и вступают с ними во взаимодействие). Гидратная оболочка заметно снижает поверхностную энергию дисперсной фазы и тем самым уменьшает стремление частиц к укрупнению. Гидратная оболочка приводит также к разобщению частиц в коллоидном растворе, что повышает агрегативную устойчивость, а иногда даже обеспечивает сохранение коллоидной степени дисперсности.

На устойчивость коллоидной системы оказывает большое влияние стабилизатор — вещество ионного или молекулярного строения, адсорбирующееся на ядрах частиц. При ионном стабилизаторе вокруг ядер мицелл возникают двойные электрические слои, затрудняющие их объединение (электрический фактор).

При молекулярном стабилизаторе ионные слои не образуются, а на адсорбированных молекулах за счёт межмолекулярных сил возникают сольватные оболочки (слои) из молекул дисперсионной среды, мешающие объединению частиц.

Неустойчивые золи гидрофобных коллоидов, которые легко коагулируют, можно сделать очень устойчивыми по отношению к воздействию электролитов, добавляя к ним небольшое количество какого-либо гидрофильного коллоида, например желатина, гуммиарабика, гуминовых веществ и др. Такое защитное действие оказывают гидрофильные коллоиды и на суспензии, частицы которых в их присут-

ствии осаждаются чрезвычайно медленно. В природе роль защитных коллоидов играют гуминовые вещества, чаще всего по отношению к гидроксидам железа и алюминия.

Механизм защиты сводится к тому, что гидрофильные вещества, адсорбируясь на поверхности гидрофобных частиц, способствуют образованию вокруг частиц гидратных слоев за счет вандерваальсовых сил, водородных и координационных связей. Б. В. Дерягин доказал, что эти слои препятствуют сближению частиц и для преодоления их сопротивления требуется затратить работу.

Минимальное количество гидрофильного вещества, вызывающее устойчивость гидрофобных коллоидов, называется по защищаемому коллоиду «золотым числом», «серебряным числом», «рубиновым числом» и т.д. Например, «золотое число» показывает количество миллиграммов стабилизатора, которое следует добавить к 10 мл 0,0006% золя золота, чтобы защитить золь от коагуляции одним миллилитром 10%-ного раствора NaCl, например, желатина — 0,08 мг; казеина — 0,01 мг; крахмала — 25 мг.

Зольные числа тем меньше, чем сильнее защитное действие. Эти числа условны, резко изменяются при переходе от одной системы к другой, но имеют большое практическое значение в технологии и анализах в производственных лабораториях. Зольные числа зависят от природы высокомолекулярного соединения и коллоидной системы. Например, защитное действие казеина по отношению к гидрозолю золота, как видно из приведенных данных, в 2500 раз больше, чем крахмала, а защитное действие казеина по отношению к золю конго рубина больше крахмала только в 50 раз.

Такое же защитное действие на гидрофобные коллоиды оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ), в молекулы которых одновременно входят и неполярная углеводородная цепь и полярные группы (например,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  и др.), но в этом случае большое значение имеет характер ориентации ПАВ в адсорбционном слое. Полярная группа этих молекул вызывает сродство молекулы к полярной фазе (например, в воде), так как между полярными группами более сильное межмолекулярное притяжение, а неполярная или менее полярная углеводородная цепь ориентируется к неполярной фазе. Таким образом, поверхностно-активные молекулы обладают двойным

сродством, одновременно с полярной и с неполярной фазами. Концентрируясь, или адсорбируясь, на поверхности раздела фаз, поверхностно-активные вещества снижают поверхностное натяжение, уменьшают значение свободной энергии и делают поверхность раздела фаз термодинамически более устойчивой.

Устойчивость коллоидных систем в водной среде более высокая, если полярные группы ПАВ адсорбционного слоя обращены в воду, так как только при этом увеличивается гидрофильность поверхности. Установлено, что адсорбционные слои не всегда бывают сплошными. Во многих случаях стабилизация системы наступает при покрытии монослоем всего 40—60% поверхности коллоидных частиц, когда защитный слой имеет прерывный характер. Но максимальная устойчивость некоторых коллоидных систем зависит от образования полного мономолекулярного слоя (например, при добавлении желатина к золям золота или суспензиям кварца).

Можно сделать вывод: принцип получения устойчивых коллоидных систем, т.е. принцип стабилизации коллоидов, заключается в уменьшении поверхностной энергии в результате адсорбции поверхностно-активных веществ на коллоидных частицах.

Слои с адсорбированными молекулами ПАВ обладают упругостью и механической прочностью, в результате чего предотвращается слипание дисперсных частиц. Образование молекулярно-адсорбционных твердообразных слоев П. В. Ребиндер назвал *структурно-механическим фактором стабилизации*.

Кинетический фактор стабилизации коллоидных систем проявляется в средней кинетической энергии поступательного (теплового и др.) движения частиц дисперсной фазы и в средней свободной поверхностной энергии.

Возрастание средней кинетической энергии системы приводит к кинетической устойчивости (устойчивость против осаждения частиц). Возрастание свободной поверхностной энергии, приходящееся на одну частицу дисперсной фазы, снижает агрегативную устойчивость (устойчивость против слипания частиц).

Повышение температуры коллоидной системы оказывает двойственное действие на устойчивость системы. Увеличение температуры увеличивает кинетическую и уменьшает агрегативную устойчивость. С возрастом кинетической

энергии поступательного движения частиц они сближаются друг с другом на расстояния, при которых проявляются межмолекулярные силы притяжения, приводящие к укрупнению частиц.

Увеличивает устойчивость системы явление **диссолюции** — процесс постепенного растворения частиц, уменьшающий их линейные размеры.

Малые различия плотности и вязкости дисперсионной среды и дисперсной фазы способствуют устойчивости дисперсной системы. В этих условиях хаотическое движение частиц преобладает над силой тяжести, что вызывает увеличение кинетической устойчивости.

## 9.5. Разрушение дисперсных систем

Система тел находится в устойчивом равновесии в том случае, когда ее свободная энергия имеет как можно меньшую величину. Наличие в коллоидных системах большой межфазной свободной энергии вследствие развитой поверхности раздела обуславливает малую устойчивость этих систем.

Элементарный акт процесса укрупнения частиц в гетерофазных системах может включать частицы, отличающиеся по составу и структуре, и различные молекулярные образования. Если дисперсная система содержит в качестве дисперсной фазы вещества со значительной растворимостью, укрупнение частиц может быть обусловлено переносом вещества от малых частиц к более крупным из-за большей величины химического потенциала первых по сравнению с последними (эффект Кельвина). Мелкие частицы постепенно растворяются (испаряются), а крупные растут. Такой процесс укрупнения называется *изотермической перегонкой*, его схема по характеру близка к *конденсационному процессу*.

Если в укрупнении, слипании участвуют твердые частицы дисперсной фазы, то этот общий процесс называется *коагуляцией* (от лат. *coagulatio* — свертывание, сгущение). Частицы объединяются в агрегаты при соударениях, происходящих в результате броуновского движения, механического воздействия на систему, а также под действием полей.

Процесс, обратный коагуляции, — распад агрегатов до первоначальных частиц — называется *пептизацией*. Она

происходит, например, при воздействии соответствующего электролита на систему, при этом осадок переходит в золь.

Коагуляция наиболее характерна для дисперсий твердых веществ (золей, суспензий). В ходе коагуляции процесс может завершиться расслоением исходной дисперсной системы с выделением дисперсной фазы в виде коагулята (осадка, сливок). В том случае, когда частицы при образовании крупного агрегата (флокулы) в определенной степени сохраняют индивидуальность (во флокуле они разделены тонкими прослойками дисперсионной среды, содержащей в ряде случаев поверхностно-активные вещества и макромолекулы высокомолекулярных соединений), процесс такого агрегирования называется *флокуляцией*.

Если при укрупнении происходит непосредственный контакт частиц, содержащих только «материнское вещество» дисперсной фазы, и образуются объединенные макрообъекты (конденсационные структуры), такой процесс называется *конденсацией*.

Процессы укрупнения, слияния капель жидкости внутри другой жидкости (эмульсии) или газа (аэрозоли) или пузырька газа внутри жидкости (пены) называют *коалесценцией* (от лат. *coalesco* — срастаюсь, соединяюсь), т.е. это фактически также конденсационный процесс. В золях и суспензиях коалесценция практически исключается даже при непосредственном контакте твердых частиц в случае прорыва разделяющих их пленок жидкости дисперсионной среды. Процесс образования агрегатов в этом случае называется *предконденсационным*.

Разрушение подобных дисперсных систем может произойти при изменении внешних условий, например при нагревании, замораживании, действии электромагнитных полей, жестких лучей, механического и химического воздействия. Наиболее часто на практике применяется химический метод коагулирования дисперсных систем, основанный на введении в систему электролита.

### Коагулирующее действие электролита

Все электролиты вызывают коагуляцию. Вещество, коагулирующее дисперсную фазу коллоидной системы, называется *коагулянтом*, а ион, вызывающий этот процесс, — *коагулятором*.

В вопросах очистки воды  $\zeta$ -потенциал имеет большое значение. Например, при разрушении дисперсных систем

с помощью коагулянта происходит снижение  $\zeta$ -потенциала до критической величины, т.е. до изоэлектрического состояния коллоидной частицы, которому отвечает максимальный процесс коагулирования. Следовательно, коагуляция электrolитами наступает в результате сжатия диффузного слоя за счет увеличения концентрации противоионов в диффузном слое. Когда диффузный слой сожмется до определенной величины,  $\zeta$ -потенциал станет равным нулю.

Таким образом,  *$\zeta$ -потенциал является мерой устойчивости коллоидных систем.* При уменьшении  $\zeta$ -потенциала их устойчивость снижается, но это справедливо только для мало концентрированных золей.

Так объясняет механизм коагуляции электростатическая теория. По-другому трактует процесс коагуляции физическая теория, созданная Б. В. Дерягиным. Согласно ее представлениям между двумя твердыми частичками в золе образуется жидкостная пленка, оказывающая расклинивающее действие и тем самым препятствующая их сближению. Расклинивающее действие быстро возрастает с утончением пленки и сильно зависит от присутствия электролитов. При введении в дисперсную систему электролита происходит изменение прочности разделяющих частицы пленок, приводящее к нарушению стабильности золя. В момент коагуляции коллоидных частиц они должны сближаться на такое расстояние, при котором энергия их взаимного притяжения, обусловленного вандерваальсовыми силами, была бы больше энергии теплового (броуновского) движения. Сближению коллоидных частиц на достаточно малые расстояния препятствует электростатическое отталкивание между двойными электрическими слоями. Б. В. Дерягин доказал, что силы электростатического отталкивания возникают лишь при перекрытии ионных атмосфер коллоидных частиц (см. рис. 9.4). В этом состоянии происходит перераспределение ионов с местным изменением их концентраций, вследствие чего появляются дополнительные электростатические силы, приводящие к отталкиванию коллоидных частиц.

Энергию взаимодействия двух коллоидных частиц в зависимости от расстояния между их поверхностями выражают потенциальными кривыми, получаемыми суммированием рассчитанных сил межчастичного притяжения и электростатического отталкивания. На рис. 9.5 изображены потенциальные кривые взаимодействия двух колло-



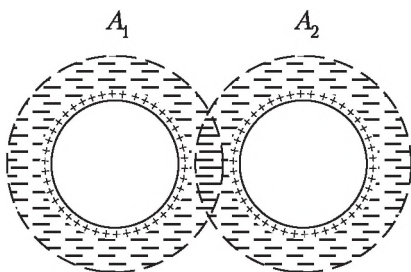


Рис. 9.4. Перекрывание ионных атмосфер двух коллоидных частиц (по Б. В. Дерягину)

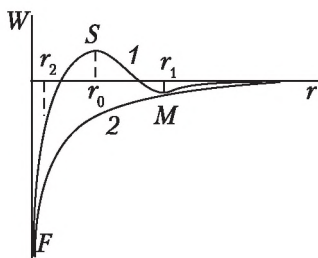


Рис. 9.5. Энергия взаимодействия двух коллоидных частиц в зависимости от расстояния между их поверхностями:  
1 — устойчивые системы;  
2 — неустойчивые системы

идных частиц. На кривой 1 при расстоянии между частицами  $r_0$  имеется энергетический барьер ( $S$ ) отталкивания, препятствующий сближению частиц; при достаточно высокой концентрации (коагулянта) электролита происходит сжатие диффузного слоя, что способствует сближению частиц на расстояние  $r_2$ , меньшее их радиусов. На этом расстоянии между частицами действуют силы притяжения и начинается процесс укрупнения частиц, приводящий к снижению дисперсности системы.

### Порог коагуляции

Минимальное количество электролита, вызывающее появление хлопьев, называется *порогом коагуляции* ( $\gamma$ );  $\gamma$  выражается в ммоль/л и соответствует сжатию двойного электрического слоя до той степени, когда он перестает служить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания.

В 1900 г. В. Гарди установил, что коагулирующим действием в электролите обладают только те ионы (коагуляторы), которые несут заряд по знаку одноименный с зарядом противоиона коллоидной частицы.

*Коагулирующее действие иона коагулятора тем больше, чем больше его валентность* (правило Шульце — Гарди).

Количественное уточнение и теоретическое обоснование правила Шульце — Гарди были даны Б. В. Дерягиным

и Л. Д. Ландау. Порог коагуляции рассчитывается по следующей формуле:

$$\gamma = C \frac{\epsilon^3 (kT)^5}{A^2 e^5 z^6},$$

где  $C$  — константа, зависящая от отношения зарядов катиона и аниона;  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана (универсальная газовая постоянная, отнесенная к одной частице);  $A$  — константа вандерваальсового притяжения;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды;  $z$  — валентность иона коагулятора.

Из уравнения следует, что значения порогов коагуляции для одно-, двух-, трех-, четырехвалентных ионов соотносятся как  $\gamma = 1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6$  или  $1 : 0,016 : 0,0013 : 0,00024$ . Но порог коагуляции является относительной характеристикой устойчивости золя по отношению к данному электролиту, так как он зависит от природы коагулируемого золя и иона коагулятора, а также от концентрации золя. Из формулы видно, что порог (концентрационной) коагуляции не зависит от потенциала поверхности частицы, но зависит от значения вандерваальсовой постоянной  $A$ , от диэлектрической проницаемости системы  $\epsilon$ , температуры и валентности иона коагулятора. Ион-партнер на коагуляцию оказывает малое влияние, несколько изменяя значение коэффициента  $C$ .

К частному случаю коагуляции электролитами относится взаимная коагуляция двух гидрофобных коллоидов с различными знаками зарядов. Здесь перекрытие ионных атмосфер способствует притяжению коллоидных частиц. Расстояние между частицами, при котором происходит взаимная коагуляция, во много раз больше радиусов частиц. Наиболее полная коагуляция наблюдается при взаимной нейтрализации зарядов частиц. При избытке одного из зольей возможно перераспределение ионов и образование измененных двойных слоев вокруг частиц. Система в целом может быть устойчивой со знаком заряда избыточного коллоида.

При взаимодействии различных гидрозолей с одноименно заряженными частицами основное значение имеют химические процессы с электролитами межчастичной жидкости с последующим смещением адсорбционного равновесия между электролитами и коллоидными частицами.



При коагуляции золя смесью двух электролитов возможны три случая.

1. **Аддитивное действие электролитов.** Их коагулирующее действие протекает независимо друг от друга, и поэтому общий результат зависит от суммы концентраций, введенных в систему веществ. Это явление наблюдается у электролитов со сходными коагулирующими свойствами.

2. **Антагонизм электролитов.** В этом случае для коагуляции необходимо большее количество ионов, чем требуется их по правилу аддитивности. Это явление повышения порога коагуляции в смеси электролитов называется антагонизмом ионов. Антагонизм ионов объясняется конкуренцией ионов за адсорбционные центры на поверхности коллоидных частиц. Антагонизм проявляется между ионами с большими различиями в коагулирующем действии, например между  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{K}^+$  при коагуляции отрицательного золя  $\text{AgI}$ .

3. **Синергизм электролитов.** Электролиты усиливают действие друг друга. Для коагуляции системы их требуется меньше, чем это нужно по правилу аддитивности.

### Скорость коагуляции

Зависимость скорости коагуляции коллоидного раствора от концентрации электролита представлена на рис. 9.6. При малых концентрациях электролита коагуляция не наблюдается, так как адсорбция противоположно заряженных ионов мала и коллоидные частицы обладают достаточным одноименным зарядом, препятствующим их объединению. Через некоторое время заряд уменьшается и между частицами начинают действовать силы притяжения.



Коагуляция в пределах от  $c_1$  до  $c_2$  называется медленной коагуляцией. При концентрации электролита  $c_2$  заряд коллоидных частиц станет равным нулю. Скорость коагуляции при этом будет максимальной, и дальнейшее прибавление электролита может привести к перезарядке коллоидных частиц.

Рис. 9.6. Кривая коагуляции

Процессы быстрой коагуляции подчиняются закону кинетики второго порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right),$$

где  $c_0$  — число частиц в единице объема до коагуляции;  $c$  — число частиц в этом же объеме после коагуляции к моменту времени  $\tau$ ;  $k$  — константа скорости коагуляции.

Время, за которое скоагулирует половина взвеси ( $c_0 / 2$ ), будет равно

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}.$$

Критерием оценки медленной коагуляции, протекающей часами, является константа скорости коагуляции  $k$ . Константу скорости определяют экспериментально и сравнивают ее с теоретической константой, вычисленной по уравнению

$$k = \frac{4RT}{3\eta N_A},$$

где  $\eta$  — вязкость среды;  $N_A$  — число Авогадро.

Если значение экспериментальной  $k$  меньше вычисленной, то это указывает на протекание в системе процесса медленной коагуляции. В условиях же быстрой коагуляции, продолжающейся секунды и доли секунды, экспериментальная и теоретическая константы должны иметь одинаковые значения.

### **Коагуляция коллоидных систем под действием физических факторов**

Коагуляция в результате механического воздействия наблюдается при механическом перемешивании коллоидных систем, перекачке через трубопроводы, всасывании через распределительные устройства и т.д. Причины коагуляции обусловлены временным нарушением адсорбционного равновесия стабилизатора у поверхности коллоидных частиц, что способствует сближению частиц на расстояние, где уже проявляются вандерваальсовы силы, что подтверждается тем, что в коагуляте, полученном в результате механической коагуляции, стабилизатора содержится всегда меньше, чем в коагуляте при коагуляции электролитами.

Коагуляция при разбавлении или концентрировании золей может быть объяснена десорбцией стабилизирующего электролита с поверхности частиц, что обуславливает падение заряда частиц. В этом случае может протекать гидролиз, способствующий снижению устойчивости системы.

При разбавлении коллоидной системы технической водой, содержащей электролиты, коагуляция системы может произойти и под действием электролитов. При выпаривании протекает процесс концентрирования золя, что приводит систему в неустойчивое состояние.

Коагулирование при нагревании можно объяснить возрастанием броуновского движения, приводящего к процессу десорбции стабилизатора с коллоидной частицы. А нарушение двойного электрического слоя способствует снижению энергетического барьера между частицами, что приводит к их слипанию.

При замораживании, по Люттермозеру, причиной коагуляции гидрозоля является отнятие воды от дисперсной фазы в результате вымораживания. Коагулирование успешнее протекает при замораживании всей массы золя. В этих условиях вследствие увеличения объема в замороженной системе развиваются большие давления. Спрессованные частички дисперсной фазы вступают друг с другом в контакт и слипаются.

А.В. Думанский считает, что при замораживании золя постепенно образуются кристаллики чистой воды, в результате в оставшейся незамерзшей воде происходит увеличение концентрации золя и электролита. Вследствие этого может возникнуть такая большая концентрация электролита, что произойдет коагуляция системы.

Р. Зигмонди установил, что коллоидная дисперсная система при замораживании тем более стойка, чем она устойчивее к влиянию электролитов или удалению воды при высушивании. Следовательно, разрушение золя при хранении или при действии физических факторов (перемешивание, замораживание, нагревание, действие света, электрического разряда, ультразвука и др.) сводится к нарушению двойного электрического слоя вокруг коллоидной частицы.

На потенциальной кривой 1 (см. рис. 9.5) на расстоянии  $r_1$  частиц друг от друга существует минимум  $M$ . Для гидрофобных золей глубина его незначительна, но для сравнительно крупных асимметричных частиц, имеющих форму палочек или пластин, энергия взаимодействия в точке  $M$

превышает энергию теплового движения и происходит взаимное притяжение частиц с большого расстояния (порядка нескольких толщин двойного электрического слоя). Это явление способствует образованию геля, который легко разрушается при встряхивании системы. Изотермическую обратимость геля  $\leftrightarrow$  золь называют *тиксотропией*. Тиксотропные структуры возникают лишь при определенных концентрациях коллоидных частиц и электролитов. Количественная характеристика тиксотропии дается путем измерения кинетики самопроизвольного восстановления механических свойств (модуля упругости на сдвиг, прочности и др.) в зависимости от времени стояния системы.

Для коагуляции гидрофильных коллоидов требуется большее количество электролита, чем для гидрофобных. Процесс коагулирования гидрофильных коллоидов называют *высаливанием* (например, высаливание мыла из водного щелочного раствора). Основную роль в этом процессе играет разрушение гидратной оболочки частиц, в то время как роль заряда частиц становится второстепенной.

Гидрофильные коллоиды при осаждении увлекают за собой жидкую фазу, иногда даже целиком застудневают, образуя с растворителем общую массу (желе, студень). Подобные осадки называются *гелями*. Процесс перехода золь в гель называется *застудневанием* или *желатинизацией*. При нагревании гель можно снова превратить в золь. С течением времени студень подвергается глубоким изменениям, сокращаясь в объеме, выделяет из себя растворитель. Это явление называется *синерезисом* или старением студня.

Гелями называют структуры, образуемые коллоидными частицами или молекулами полимеров в форме пространственных сеток, ячейки которых заполнены дисперсионной средой. Различают хрупкие гели и эластичные. К хрупким гелям относится, например, гель кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Благодаря жесткости всего каркаса хрупкого геля его объем при высушивании или оводнении мало изменяется. После высушивания хрупкие гели имеют сильнопористую структуру с множеством жестких капилляров. Образование хрупких гелей из лиофобных зольей П. А. Ребиндер рассматривает как один из видов коагуляционного структурообразования. Хрупкие гели относятся к двухфазным гетерогенным системам.

Эластичные гели или студни образуются высокомолекулярными соединениями и в отличие от хрупких гелей являются однофазными системами. Из-за гибкости цепей в про-

странственной сетке эластичные гели сравнительно легко изменяют свой объем при поглощении и отдаче дисперсионной среды. Эластичные гели способны к набуханию с увеличением объема в десятки раз по сравнению с собственным объемом полимера.

Коагуляция осложняется обратным процессом — процессом *пептизации* или дезагрегации, т.е. переходом коагулята в золь. Этот процесс совершается самопроизвольно без затраты энергии на увеличение поверхности раздела фаз. Пептизация более вероятна в свежесоздаваемых системах и зависит от лиофильности осажденного золя. Чем выше лиофильность, тем более возможна дезагрегация. С течением времени в коагуляте протекают процессы взаимодействия частиц, приводящие к уменьшению дисперсности и поверхностной энергии. В этом случае коагуляция принимает необратимый характер, и пептизация в системе не происходит. Пептизация может наступить при введении в систему электролита, содержащего потенциалобразующие ионы. Например, амфотерные коагуляты типа  $\text{Al}(\text{OH})_3$  пептизируются при добавлении щелочей или кислот в небольших количествах, но достаточных для увеличения заряда на частице. Иногда процесс пептизации коагулята может быть вызван при отмывании осадка от электролита (концентрационная коагуляция). Несмотря на кажущееся различие обоих путей (отмывка от электролита и добавление электролита), механизм пептизации в обоих случаях заключается в увеличении потенциальной энергии отталкивания, приводящем к дезагрегации частиц.

Следовательно, коагуляция — обратимый процесс, и при определенных условиях в системе устанавливается динамическое равновесие (золь  $\leftrightarrow$  агрегаты), которое мешает процессу коагуляции идти до конца.

## 9.6. Микрогетерогенные системы — суспензии, эмульсии, пены

### Суспензии

Если частицы дисперсной фазы крупнее 100 мкм, то соответствующая дисперсная система называется *суспензией* или *взвесью*. В суспензиях дисперсная фаза твердая, а дисперсионная среда жидкая. Другими словами, суспензии представляют собой взвеси порошков в жидкостях.

В масляных красках дисперсионной средой является олифа, а дисперсной фазой — твердые пигменты (оксид цинка, оксид железа и т.д.). Стабилизацию суспензий можно осуществлять молекулами мыла или молекулами поверхностно-активного полимера. Концентрированные суспензии называются пастами.

Процесс выделения суспендированных частиц, происходящий под действием силы тяжести, называется *седиментацией* или *осаждением*.

Размеры частиц, находящихся в суспендированном состоянии, могут колебаться от 100 мкм до 1 мм. Если все частицы имеют примерно одинаковые размеры, такая система называется *монодисперсной*. Если же взвешенные частицы имеют различные размеры — от малых до крупных, такая система называется *полидисперсной*.

Если система монодисперсна, выпадение частиц подчиняется **закону Стокса**: *при постоянной температуре скорость оседания частиц прямо пропорциональна квадрату их диаметра*. Закон Стокса выражается следующей формулой:

$$v = \frac{1}{18} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\eta} d^2 g,$$

где  $v$  — скорость выпадения частиц, см/с;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотность частицы и жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $\eta$  — коэффициент вязкости, г/см · с;  $d$  — диаметр частиц, см;  $g$  — ускорение силы тяжести, см/с<sup>2</sup>.

Зависимость скорости осаждения частиц от времени в монодисперсной системе выражается прямой линией, наклоненной к оси абсцисс (рис. 9.7). Точка, в которой прямая имеет перелом и идет параллельно оси абсцисс, соот-

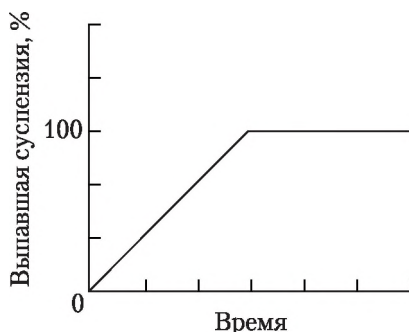


Рис. 9.7. Кривая седиментации монодисперсной суспензии

ветствует полному выпадению суспендированного вещества.

Если система полидисперсна, количество выпавшего вещества не находится в прямой пропорциональной зависимости от времени (рис. 9.8). Ход кривой указывает, что основное количество взвеси оседает в первые минуты за счет седиментации крупных частиц (участок кривой  $OA$ ).

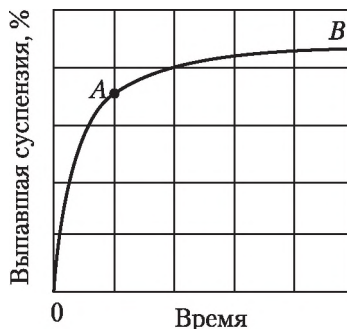


Рис. 9.8. Кривая седиментации полидисперсной суспензии

Влияние электролитов на скорость седиментации грубых суспензий аналогично их влиянию на скорость коагуляции коллоидных растворов.

### Эмульсии

*Эмульсиями* называются системы, в которых дисперсионная среда и дисперсная фаза находятся в жидком состоянии.

Необходимым условием для образования эмульсии является нерастворимость этих жидкостей друг в друге. Например, можно получить эмульсию масла, бензола, толуола в воде, но нельзя получить эмульсию спирта в воде. Взаимная нерастворимость жидкостей обусловлена различием в строении их молекул. Одна из них состоит из полярных молекул (вода), а другая — из неполярных или слабо полярных молекул (масло — под маслом понимается любая практически нерастворимая или ограниченно растворимая в воде органическая жидкость).

Для устойчивости эмульсии в систему прибавляют вещества, которые, адсорбируясь на поверхности раздела двух фаз, уменьшают поверхностное натяжение. Такие вещества называются *эмульгаторами*. К эмульгаторам относятся



поверхностно-активные вещества, состоящие из полярных (лиофильных) и неполярных (лиофобных) частей.

При введении эмульгатора в систему его молекулы ориентируются между обеими жидкостями. Полярная часть молекулы связывается с водной фазой, а неполярная — с маслом. В результате этого понижается межфазное поверхностное натяжение системы, приводящее ее к агрегативной устойчивости.

В зависимости от преобладания у эмульгатора полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) свойств различают эмульсии двух типов:

- эмульсия масла в воде (м/в);
- эмульсия воды в масле (в/м).

Первый тип эмульсии (м/в) образуется в присутствии эмульгатора с преимущественно полярным строением молекул, а второй тип (в/м) — в присутствии эмульгатора с преимущественно неполярным строением.

В. Банкрофт эту закономерность выразил в виде следующего правила: *та жидкая фаза становится дисперсионной средой, которая лучше растворяет эмульгатор*. Следовательно, как тип эмульсии, так и ее стойкость определяется эмульгатором. Замена эмульгатора может повести к обращению эмульсии, т.е. к переходу в другой тип. При механическом диспергировании жидкостей могут образовываться одновременно оба вида эмульсий, но различной стойкости. Остается лишь та эмульсия, капельки которой прочно связаны со средой и снабжены наиболее лиофильным эмульгатором.

Разбавленные (меньше 1%) и концентрированные (больше 1%) эмульсии различаются по природе агрегативной устойчивости. В стабилизации первых главную роль играют электрокинетический  $\zeta$ -потенциал и связанная с ним толщина сольватной оболочки. Заряженные одноименно капельки отталкиваются и не сливаются вместе. По свойствам разбавленные эмульсии приближаются к лиофобным коллоидным системам. В концентрированных эмульсиях устойчивость определяется прочностью межфазной поверхностной пленки, не разрушающейся при столкновении капель. Пленки и заряд капель обуславливают эмульгатор. П. А. Ребиндер и его последователи на основании обширного экспериментального материала доказали, что лучшее стабилизирующее действие оказывают пленки веществ, способных образовывать гелеобразную структуру



на поверхности капли. Пленка может быть в толщину молекулы (мономолекулярная) или состоять из нескольких молекул (полимолекулярная).

Действие эмульгатора избирательно, поэтому его находят для данной системы экспериментальным путем. При правильно подобранном эмульгаторе можно приготовить эмульсию с очень высокой концентрацией дисперсной фазы. Например, в 1%-ном растворе олеата натрия  $C_{17}H_{33}COONa$  может быть получена 99%-ная эмульсия бензола.

В некоторых случаях требуется разрушить эмульсию. Для этого наиболее эффективным является химический метод разрушения эмульгатора, например, для разрушения  $C_{17}H_{33}COONa$  — добавление кислоты. Широко используется на практике добавление к эмульсии поверхностно-активных дезэмульгаторов. Эти вещества вытесняют с поверхности капель эмульгатор, а сами не образуют химически прочной пленки на ее поверхности, и эмульсия расслаивается.

В некоторых производственных операциях, когда нужно ввести во взаимодействие две несмешивающиеся жидкости, образование эмульсии облегчает их взаимодействие из-за увеличения поверхности соприкосновения.

Эмульсии с концентрацией дисперсной фазы более 74% называют желатинированными. Они подобны гелям и студням. Примерами таких эмульсий можно назвать консистентные смазки, сливочное масло, майонез и т.д. Обычными эмульсиями считаются молоко, сливки, жидкости, применяемые при обработке металлов.

## Пены

Микрогетерогенная система, состоящая из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды, называется *пеной*.

В пенах газовые пузырьки разделены тончайшими пленками жидкости, образующими в своей совокупности пленочный каркас, который является основой пены. Устойчивость пен зависит от прочности этих пленочных каркасов. Устойчивые пены образуются в присутствии пенообразователей (или стабилизаторов пен), которые располагаются на поверхности пленок с ориентацией неполярных участков молекул в газовую среду, а полярных — в жидкость. Хорошими стабилизаторами пен могут быть вещества, которые служат эмульгаторами в жидких системах: белки,

мыла и другие соединения органического происхождения. Газообразная фаза не оказывает большого влияния на углеводородные радикалы и не препятствует им в структурообразовании прочных и эластичных пленок. Поэтому пенообразователи сообщают пенам структурно-механическую устойчивость.

Для того чтобы пузырек был устойчивым, нужно, чтобы прочность стенок, в которые он заключен, была больше разности капиллярного давления  $p = \frac{2\sigma}{r}$  в газовом пузырьке и внешнего атмосферного давления  $p_0$ , в противном случае пузырек лопнет (где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $r$  — радиус кривизны, характеризует искривление поверхности; при выпуклой поверхности радиус считается положительным, а при вогнутой — отрицательным). Для плоской поверхности  $r = \infty$ . Из приведенного выше уравнения Лапласа видно, что для плоской поверхности  $p = 0$ , для выпуклой  $p > 0$ , а для вогнутой  $p < 0$ ; эти давления суммируются с внешним давлением, оказываемым на систему.

Устойчивость эмульсий и пен измеряют по продолжительности их существования  $\tau$  в столбе высотой  $h$  см:  $\tau = h/v$ , где  $v$  — скорость расслоения эмульсии или разрушения столба пены высотой  $h$  (в см/с).

Одной из важных отраслей применения пен является их использование для обогащения ценных руд. Пены с твердыми тонкими стенками (аэрогели) широко используются для изготовления теплоизоляционных и звукоизоляционных материалов, пенопластов, пенобетонов и др. Этот метод применяется также при локальной очистке промышленных сточных вод. Методом флотации очищают стоки от нерастворимых и поверхностно-активных веществ. При незначительном пребывании сточных вод (особенно для стоков мясоконсервного производства, мыловаренного завода) во флотационных установках (в среднем в течение 15–30 мин) наблюдается высокий эффект очистки (90–98%) от взвешенных частиц.

Предпосылкой для применения флотационного метода очистки сточных вод является наличие в них флотационно-активных веществ, так как присутствие их не требует введения реагентов. Наличие в сточной воде поверхностно-активных веществ способствует образованию обильной пены на аэрируемых очистных сооружениях (в предаэроторах, аэротенках), что нежелательно для аэробных био-

химических процессов, так как пена затрудняет контакт кислорода воздуха с микрофлорой сооружения. Способы разрушения пен основаны на замещении или разрушении структурных адсорбционных слоев, стабилизирующих пену. К пеногасителям относятся вещества, вытесняющие стабилизатор из поверхностного слоя, но сами не образующие механически устойчивых слоев. Для разрушения устойчивых пен используются различные механические средства, тепловое «пережигание» пленок и др.

### 9.7. Полуколлоиды и растворы полимеров

Полуколлоидными системами называют растворы, в которых одно и то же растворенное вещество может одновременно находиться как в виде молекул, ионов, так и в виде коллоидных частиц. Это означает, что полуколлоиды — многокомпонентные системы, в которых вещество дисперсной фазы находится в динамическом равновесии: молекулярный раствор  $\leftrightarrow$  коллоидная система.

Практически это имеет место в водных растворах мыла, красителей, танинов (дубящих веществ), алкалоидов. Мыло — это соли высших жирных кислот. Например, в 1%-ном растворе олеата натрия наряду с отдельными молекулами уже имеются мицеллы. В таких растворах мицеллы обычно имеют шарообразную форму и в водной среде молекулы мыла ориентируются углеводородными радикалами внутрь. Гидрофильная полярная группа ( $-\text{COONa}$ ) взаимодействует с водой, и она ориентирована к растворителю. В 7–8%-ных растворах мыла образуются сплошные мицеллярные слои, и раствор загустевает. Мицеллярный вес пластинчатых мицелл достигает 20 000 дальтон.

Мицеллы в растворах мыла, подобно мицеллам в гидрозолях, способны к длительному существованию. Но отличие их как полуколлоидов состоит в том, что разбавление раствора вызывает распад мицелл на молекулы мыла, тогда как разбавление агрегативно устойчивого коллоида просто уменьшает число мицелл в единице объема. Таким образом, водные растворы мыла (солей карбоновых кислот  $\text{C}_{15}$ – $\text{C}_{17}$ ) щелочных металлов — лиофильные, термодинамически устойчивые, обратимые полуколлоидные системы, и они являются хорошими стабилизаторами почти всех дисперсных систем.

Как известно, углеводороды в воде практически нерастворимы. Однако если в воде растворено небольшое количе-

ство мыла, то углеводород (например, бензол, гексан и т.д.) растворится в воде. Это явление называется *коллоидной растворимостью* или *солюбилизацией*. Частицы углеводорода поглощаются внутренней частью мицелл мыла. Наиболее важное свойство растворов мыла — их моющее действие. Представление об этом развито в работах П. А. Ребиндера и его сотрудников. Действие мыла есть сложный комплекс коллоидно-химических процессов: смачивания, пептизации, эмульгирования и стабилизации загрязнений.

Чтобы смочить загрязненную поверхность, моющий раствор должен обладать достаточно низким поверхностным натяжением по сравнению с чистой водой. Трение, перемешивание, кипячение способствуют коллоидной растворимости частиц загрязнений на ткани в пенообразной коллоидной системе.

Известные моющие средства (детергенты) представляют собой смесь натриевых солей алкиларилсульфокислот ( $R - C_6H_4 - OSO_2ONa$ ) и обладают более сильным моющим действием, чем растворы олеата натрия  $C_{17}H_{33}COONa$ .

Почти все каучуки растворяются в бензоле, бензине и других углеводородах. Белки и полимеры, молекулы которых содержат много полярных групп, растворяются в полярных растворителях — воде, ацетоне, этилацетоне и т.д. Многие растворы высокомолекулярных соединений широко распространены как клеящие составы.

В разбавленных растворах полимеры находятся в виде отдельных весьма крупных молекул, называемых макромолекулами. Линейные размеры этих молекул превосходят размеры коллоидных частиц, но их поперечное сечение остается в пределах молекулярных размеров ( $10^{-8}$  см). Такая молекула не имеет поверхности раздела со средой. Растворы полимеров являются гомогенными, равновесными и обладают всеми признаками истинных растворов. Но по ряду свойств они приближаются к коллоидным системам.

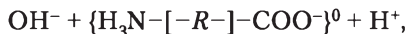
Молекулы полимеров обладают малой скоростью диффузии, не способны проникать через полупроницаемые мембраны, и, кроме того, в присутствии стабилизаторов могут образовываться устойчивые агрегаты макромолекул. Например, присутствие белковых стабилизаторов делает золь каучука устойчивым, а размеры частиц (глобул) могут достигать в поперечнике  $10^{-5}$  см.

В концентрированных растворах полимеров могут образовываться структуры, пространственные сетки, сильно загущающие раствор. Эти структуры создают аномально высокую вязкость. Застывший раствор обычно со временем претерпевает синерезис, разделяясь на две фазы: раствор высокомолекулярного вещества в растворителе и раствор растворителя в высокомолекулярном компоненте.

В отличие от низкомолекулярных соединений растворение высокомолекулярных веществ с линейными молекулами сопровождается набуханием: растворитель поглощается веществом, а объем вещества может увеличиться в 10–15 раз.

Устойчивость истинных растворов полимеров можно нарушить путем добавления нерастворяющей жидкости. Например, при добавлении воды к раствору нитроцеллюлозы в ацетоне при определенном содержании воды нитроцеллюлоза выпадает в осадок.

Выделение белков из водных растворов может быть осуществлено повышением концентрации солей. Высаливание белков производится полунасыщенными или насыщенными растворами солей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и др.) и совершенно отличается от коагуляции лиофобных коллоидов слабыми концентрациями электролитов. Снизить растворимость белков можно добавлением спирта и действием низкой температуры (до  $-5^\circ\text{C}$ ), а также увеличением или уменьшением рН раствора относительно изоточки (изоэлектрической точки) белка. Изоточка белка при определенном значении рН характеризует такое состояние, когда ион белковой молекулы в растворе несет на себе одинаковое количество положительных и отрицательных зарядов. Условно ионы белка (имеет в структуре аминокислоты) можно изобразить фрагментарно следующим образом:



где  $\text{R}$  — достаточно длинная аминокислотная цепь, последовательно соединенная амидными группами  $-\text{CO}-\text{NH}-$ .

Изосостояние белка достигается в кислой среде при  $\text{pH} < 5-6$ . В зависимости от рН молекула белка существует то в виде линейной цепочки, то сворачивается в клубок. Молекула белка представляет пример полиэлектролита, который обладает свойствами истинных и коллоидных растворов.

## Глава 10

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

---

Освоение изложенного материала позволит:

**знать** расчеты степеней окисления химических элементов, окислительно-восстановительные свойства веществ, важнейшие окислители и восстановители, классификацию окислительно-восстановительных реакций. Знать методику составления уравнений окислительно-восстановительных реакций;

**уметь** составлять не только электронный баланс, но и электронно-ионный баланс реакции. После чего проставляются коэффициенты в уравнении реакции и уравниваются количественно компоненты в схеме реакции в левой и правой частях;

**владеть** навыками составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

---

Реакции, в результате которых изменяются степени окисления химических элементов, входящих в состав реагирующих веществ, вследствие перемещения электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим, называются *окислительно-восстановительными*.

Как указывалось ранее, под степенью окисления понимается условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна. Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью — положительные. **Степень окисления** — формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью. Например, в органических соединениях углерод всегда четырехвалентен, а степень окисления атома углерода в соединениях  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$  соответственно равна  $-4$ ,  $-2$  и  $+2$ .

### Расчет степени окисления

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения.

1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю ( $\text{Na}^0$ ,  $\text{H}_2^0$ ).

2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в ионе — эта сумма равна заряду иона.

3. Постоянную степень окисления имеют атомы: щелочных и щелочноземельных металлов (+1 и +2), водорода (+1) (кроме гидридов  $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$  и др., где его степень окисления равна -1), кислорода (-2) (кроме фторидов, где он имеет положительные степени окисления, пероксидов, надпероксидов, озонидов со степенями окисления -1, -1/2 и -1/3).

#### Пример 10.1.

1. В нитрите калия ( $\text{KNO}_2$ ) степень окисления ( $x$ ) атома азота (N) составляет

$$(+1) + x + 2 \cdot (-2) = 0; x = +3.$$

2. В азотной кислоте ( $\text{HNO}_3$ ) степень окисления ( $x$ ) атома азота (N) составляет

$$(+1) + x + 3 \cdot (-2) = 0; x = +5.$$

3. В серной кислоте ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) степень окисления ( $x$ ) атома серы (S) составляет

$$2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0; x = +6.$$

4. В сернистой кислоте ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) степень окисления ( $x$ ) атома серы (S) составляет

$$2 \cdot (+1) + x + 3 \cdot (-2) = 0; x = +4.$$

5. В дихромате калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) степень окисления ( $x$ ) атома хрома (Cr) составляет

$$2 \cdot (+1) + 2 \cdot x + 7 \cdot (-2) = 0; x = +6.$$

6. В анионе  $\text{MnO}_4^-$  степень окисления ( $x$ ) атома марганца (Mn) составляет

$$x + 4 \cdot (-2) = -1; x = +7.$$

7. В анионе  $\text{HPO}_4^{2-}$  степень окисления ( $x$ ) атома фосфора (P) составляет

$$(+1) + x + 4 \cdot (-2) = -2; x = +5.$$

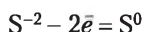
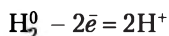


Следует отличать написание степени окисления элемента и заряда иона. При записи степени окисления элемента сначала указывают знак (+) или (–), а затем цифру, в то время как при записи заряда иона — наоборот, сначала пишут цифру, а потом знак.

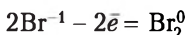
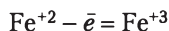
### Окисление, восстановление

Процесс отдачи электронов называется *окислением*. При этом степень окисления атомов элементов повышается. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*.

#### Пример 10.2.



восстановители       $\text{Al}^0 - 3\bar{e} = \text{Al}^{+3}$       процессы окисления

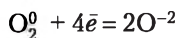
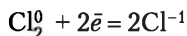


Процесс присоединения электронов называется *восстановлением*. При восстановлении степень окисления элементов понижается. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие в данной реакции электроны, называются *окислителями*.

#### Пример 10.3.



окислители       $\text{Cr}^{+6} + 3\bar{e} = \text{Cr}^{+3}$       процессы восстановления



### Окислительно-восстановительные свойства веществ

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только *окислителями*, так как эти атомы способны только принимать электроны.

Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления, могут являться только *восстано-*



вителями, поскольку эти атомы способны лишь отдавать электроны.

Соединения, содержащие атомы элементов в промежуточной степени окисления, могут быть как *окислителями*, так и *восстановителями*, в зависимости от партнера, с которым они взаимодействуют, и от условий реакции.

**Пример 10.4.** Элемент сера (S) характеризуется в соединениях степенями окисления  $-2$ ,  $+2$ ,  $+4$  и  $+6$ .

Максимальную степень окисления ( $+6$ ) сера имеет в серной кислоте ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Так как атом серы в максимальной степени окисления способен только принимать электроны, то поэтому концентрированная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является сильным окислителем.

Минимальную степень окисления ( $-2$ ) сера имеет в молекуле сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Поскольку в этой степени окисления сера способна только отдавать электроны,  $\text{H}_2\text{S}$  является сильным восстановителем.

В сернистой кислоте ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) атом серы имеет промежуточную степень окисления ( $+4$ ), т.е. может как отдавать, так и присоединять электроны, поэтому  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в реакциях, в зависимости от партнера, проявляет либо окислительные, либо восстановительные свойства.

### Важнейшие восстановители и окислители

*Восстановителями* являются:

- металлы, водород, уголь, сера;
- оксид углерода(II) ( $\text{CO}$ );
- пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) при концентрации меньше 3%;
- сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ); оксид серы(IV) ( $\text{SO}_2$ ); сернистая кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) и ее соли;
- галогеноводородные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ) и их соли;
- катионы металлов в низших степенях окисления металла:  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;
- азотистая кислота ( $\text{HNO}_2$ ); аммиак ( $\text{NH}_3$ ); гидразин ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ); оксид азота(II) ( $\text{NO}$ ).

*Окислителями* являются:

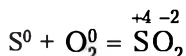
- галогены:  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ;
- перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ );
- дихромат калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ); хромат калия ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ );
- азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ );
- концентрированная серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ );
- оксид свинца(IV) ( $\text{PbO}_2$ ); оксид серебра ( $\text{Ag}_2\text{O}$ );

- пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) при концентрации больше 10%;
- хлорид железа(III) ( $\text{FeCl}_3$ );
- кислородные соединения хлора ( $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ).

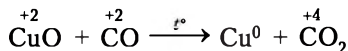
### Классификация окислительно-восстановительных реакций

#### *Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции*

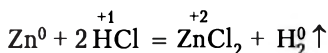
Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



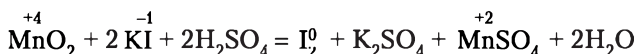
$\text{O}_2$  — окислитель;  $\text{S}$  — восстановитель;



$\text{CuO}$  — окислитель;  $\text{CO}$  — восстановитель;

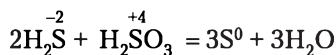


$\text{HCl}$  — окислитель;  $\text{Zn}$  — восстановитель;



$\text{MnO}_2$  — окислитель;  $\text{KI}$  — восстановитель.

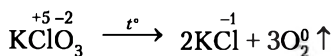
Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



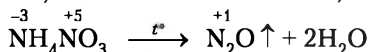
$\text{H}_2\text{SO}_3$  — окислитель;  $\text{H}_2\text{S}$  — восстановитель.

#### **Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции**

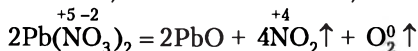
Во внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Эти реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



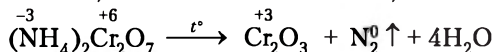
$\text{Cl}^{+5}$  — окислитель;  $\text{O}^{-2}$  — восстановитель;



$\text{N}^{-3}$  — восстановитель;  $\text{N}^{+5}$  — окислитель;

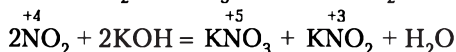
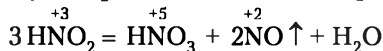
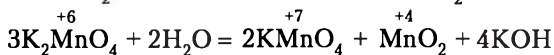
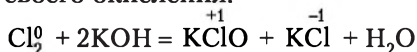


$\text{N}^{+5}$  — окислитель;  $\text{O}^{-2}$  — восстановитель;



$\text{Cr}^{+6}$  — окислитель;  $\text{N}^{-3}$  — восстановитель.

**Диспропорционирование** — окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент, входящий в состав молекулы, одновременно является и окислителем, и восстановителем, т.е. одновременно повышает и понижает степень своего окисления:

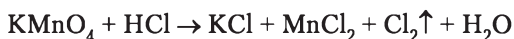


### Составление уравнений

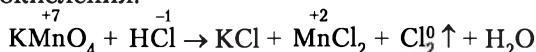
#### окислительно-восстановительных реакций

**Электронный баланс** — метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Уравнение составляется в несколько этапов.

1. Записывают схему реакции:



2. Над символами элементов проставляют меняющиеся степени окисления:



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления, определяют окислитель и восстановитель, а также число

электронов, принятых окислителем и отданных восстановителем:

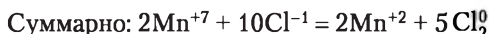
окислитель  $\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$  процесс восстановления;

восстановитель  $2\text{Cl}^{-1} - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$  процесс окисления.

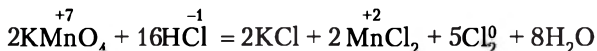
4. Уравнивают число принятых и отданных электронов с помощью электронных уравнений, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:

окислитель  $\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$  | 2 процесс восстановления

восстановитель  $2\text{Cl}^{-1} - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$  | 5 процесс окисления



5. Подставляют эти коэффициенты в схему реакции (1) и подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции



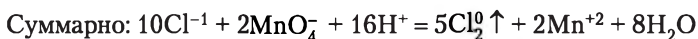
Окончательную проверку проводят, считая атомы кислорода слева и справа в этом уравнении: слева —  $2 \cdot 4 = 8$ , справа —  $8 \cdot 1 = 8$ .

**Ионно-электронный баланс (метод полуреакций)** — метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды. Для уравнивания ионной полуреакции используют ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , а также воду.

В данном примере реакция протекает в кислой среде ( $\text{HCl}$ ), а ион  $\text{MnO}_4^-$  превращается в ион  $\text{Mn}^{2+}$ . Четыре атома кислорода, высвобождающиеся при этом процессе, должны связаться в четыре молекулы воды, для чего требуется восемь ионов водорода. Исходя из этого ионно-электронный баланс данной реакции имеет вид

окислитель  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$  | 2 процесс восстановления

восстановитель  $2\text{Cl}^{-1} - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$  | 5 процесс окисления



Аналогичные рассуждения используются и при написании ионно-электронных балансов других окислительно-восстановительных реакций.

### Направление окислительно-восстановительных процессов

Очень важным в окислительно-восстановительных процессах является определение возможности и направления их самопроизвольного протекания. Возможность и направление таких процессов определяется вторым законом термодинамики. Если энергия Гиббса окислительно-восстановительного процесса меньше нуля ( $\Delta G < 0$ ), то такой процесс термодинамически возможен и самопроизвольно протекает в прямом направлении. Если  $\Delta G$  для этого процесса больше нуля, то процесс самопроизвольно проходит в обратном направлении.

Обычно процесс между окислителем и восстановителем протекает в направлении, которое приводит к образованию более слабого окислителя и более слабого восстановителя. Мерой окислительно-восстановительной способности веществ служат их *окислительно-восстановительные потенциалы* ( $E$ ). Сравнивая в первом приближении потенциалы двух сопряженных пар, можно принципиально решить вопрос, какая из них будет играть роль окислителя, а какая — восстановителя. Для этого на практике пользуются стандартными значениями окислительно-восстановительных потенциалов ( $E^0$ ). Чем ниже алгебраическое значение стандартного потенциала сопряженной пары, тем больше восстановительная способность ее восстановленной формы и меньше окислительная способность ее окисленной формы, и наоборот.

Зависимость электродного потенциала от концентрации окисленной и восстановленной форм вещества в растворе выражается уравнением В. Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}.$$

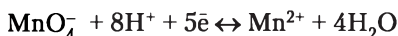
Подставляя числовые значения постоянных величин ( $R = 8,314$  Дж/моль,  $F = 96\,500$  Кл) и переводя натуральный логарифм в десятичный ( $\ln = 2,3 \lg$ ), получим при  $T = 298$  К:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b},$$

где  $E^0$  — стандартный электродный потенциал, В;  $n$  — число электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления;  $[Ox]$  и  $[Red]$  — концентрации окисленной и восстановленной форм вещества соответственно;  $a$  и  $b$  — стехиометрические коэффициенты окислительно-восстановительной реакции.

Если под действием какого-либо реагента окисленная или восстановленная форма вещества выпадает в осадок или связывается в комплексное соединение, то активности  $a_{Ox}$  и  $a_{Red}$ , а иногда и обеих форм сразу, существенно уменьшаются. Очевидно, что это вызовет заметное уменьшение или увеличение величины  $E_{Ox/Red}$ .

Любой окислительно-восстановительный переход представляется полуреакцией, которая учитывает участие в процессе не только окисленной и восстановленной форм вещества, но и молекул и ионов среды. Поскольку уравнение В. Нернста записывается на основании уравнения полуреакции, то очевидно, что величина потенциала может зависеть от концентрации ионов  $H^+$ . Например, в кислой среде переходу  $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ , описываемому полуреакцией:



отвечает уравнение Нернста:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

После преобразования легко получается уравнение:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + 0,0121 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0,094 pH$$

Из приведенного уравнения видно, что увеличение pH раствора будет приводить к заметному уменьшению  $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ . При стандартных концентрациях  $MnO_4^-$  и  $Mn^{2+}$  и pH = 0;  $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,507$  В, а при pH = 5  $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,035$  В.

Для самопроизвольного протекания окислительно-восстановительного процесса необходимо, чтобы алгебраическая величина потенциала одной сопряженной пары была бы больше другой и, следовательно, чтобы разность потенциалов сопряженных пар была величиной положи-

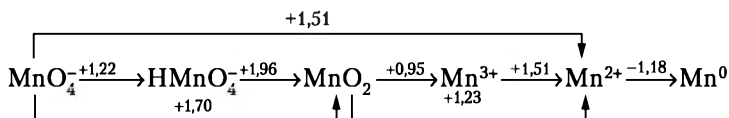
тельной. Процесс протекает до тех пор, пока потенциалы обеих пар не станут одинаковыми, после чего в системе устанавливается химическое равновесие, характеризующее константой химического равновесия, которая для окислительно-восстановительных реакций может быть выражена следующей формулой:

$$\lg K_c^0 = \frac{\Delta_f S_T^0}{2,3R} - \frac{\Delta_f H_T^0}{2,3RT}.$$

При рассмотрении окислительно-восстановительных свойств соединений любого химического элемента в растворах очень удобны **диаграммы В. М. Латимера**, которые в наглядной форме дают информацию:

- о возможных окислительно-восстановительных превращениях, происходящих с элементом и всеми его соединениями в конкретной среде (кислой, нейтральной или щелочной);
- об устойчивости соединения элемента в данной степени окисления относительно реакций диспропорционирования;
- об окислительно-восстановительном взаимодействии с растворителем, в частности, с водой.

**Диаграмма Латимера** — это записанные в порядке убывания степеней окисления все возможные формы элемента в конкретной среде, соединенные друг с другом стрелками, указывающими восстановительные переходы. Над стрелкой указывается соответствующее значение потенциала  $E_{Ox/Red}$  той пары, которую связывает стрелка. Диаграммы Латимера для отдельных элементов Периодической системы элементов приведены в соответствующих главах второго раздела данного пособия «Неорганическая химия». Например, диаграмма Латимера для марганца в кислой среде имеет вид (потенциалы приведены в В):



Из диаграммы Латимера можно получить следующую информацию:

- 1) о самом сильном окислителе (max значение  $E^0$ ) и самом сильном восстановителе (min значение  $E^0$ ).

Из всех форм марганца в кислой среде самый сильный окислитель ион —  $\text{HMnO}_4^-$  ( $E^0_{\text{HMnO}_4^-/\text{MnO}_2} = 1,96 \text{ В}$ ), самый

сильный восстановитель —  $\text{Mn}^0$  ( $E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ В}$ );

2) о возможности протекания реакций диспропорционирования.

На диаграммах Латимера легко выделить формы элемента, способные к реакциям диспропорционирования. Как правило, значения  $E^0$  постепенно уменьшаются слева направо; хорошие восстановители расположены справа, хорошие окислители — слева, а устойчивые формы в центре диаграммы. Когда монотонное уменьшение значений  $E^0$  нарушается, возникает возможность реакции диспропорционирования вещества. Как следует из диаграммы, для марганца такие аномалии наблюдаются для двух форм:  $\text{HMnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . Оба иона в кислой среде будут диспропорционировать:



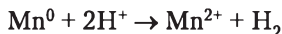
$$\Delta E^0 = 1,96 - 1,22 = 0,74 \text{ В};$$



$$\Delta E^0 = 1,51 - 0,95 = 0,56 \text{ В};$$

3) об устойчивости различных форм элемента к окислению водой или ионами водорода.

Стандартный потенциал восстановления  $\text{H}^+$  в кислой среде ( $E^0 = 0,00 \text{ В}$ ) превышает только потенциал перехода  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^0$  ( $E^0 = -1,18 \text{ В}$ ). Следовательно, из всех веществ, приведенных в диаграмме, только  $\text{Mn}^0$  будет окисляться протонами:



$$\Delta E^0 = 0 - (-1,18) = 1,18 \text{ В};$$

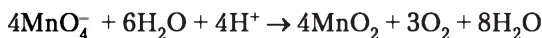
4) об устойчивости различных форм элемента к восстановлению кислородом воды.

Стандартный потенциал окисления воды в кислой среде равен 1,23 В. Следовательно, соединения марганца, имеющие большее значение потенциала, могут восстанавливаться атомом кислорода воды:

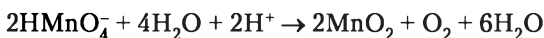


$$\Delta E^0 = 1,51 - 1,23 = 0,28 \text{ В};$$





$$\Delta E^0 = 1,70 - 1,23 = 0,47 \text{ В};$$



$$\Delta E^0 = 1,96 - 1,23 = 0,73 \text{ В}.$$

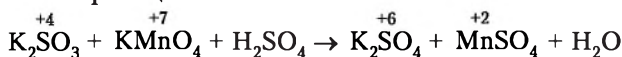
### Наиболее распространенные окислительно-восстановительные реакции

#### *Реакции с участием перманганата калия (KMnO<sub>4</sub>) в качестве окислителя*

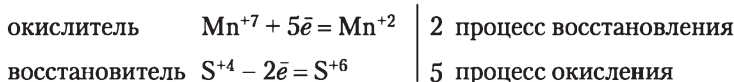
При взаимодействии KMnO<sub>4</sub> с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

#### *Реакции в кислой среде*

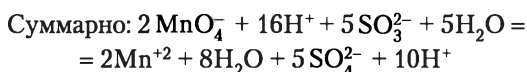
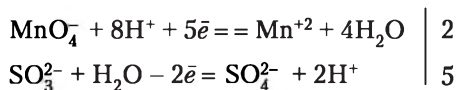
Схема реакции:



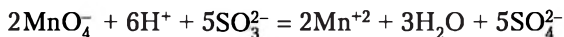
Электронный баланс:



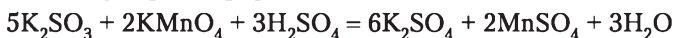
Ионно-электронный баланс:



После сокращения:



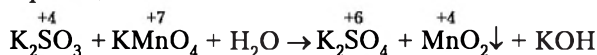
В молекулярной форме:



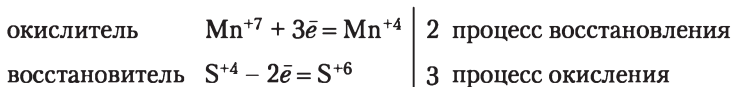
Фиолетовый раствор KMnO<sub>4</sub> обесцвечивается при добавлении раствора K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

#### *Реакции в нейтральной среде*

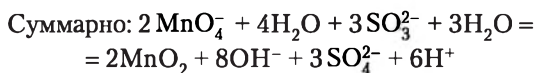
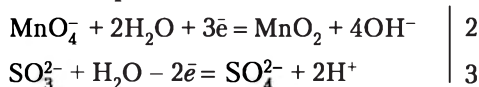
Схема реакции:



Электронный баланс:



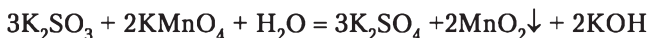
Ионно-электронный баланс:



После сокращения:



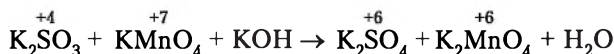
В молекулярной форме:



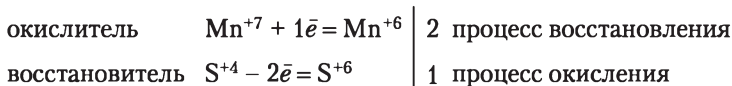
Фиолетового цвета раствор  $\text{KMnO}_4$  изменяет цвет. Наблюдается выпадение бурого осадка диоксида марганца  $\text{MnO}_2$ .

### *Реакции в щелочной среде*

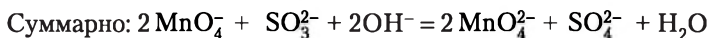
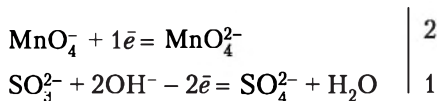
Схема реакции:



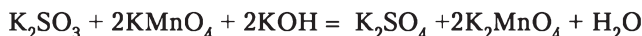
Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:



В молекулярной форме:



Фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  превращается в раствор  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  изумрудного цвета.

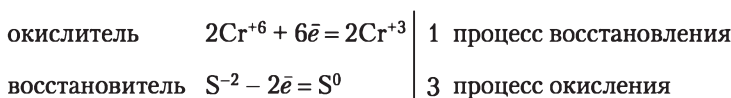
**Реакции с участием дихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ) в качестве окислителя**

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

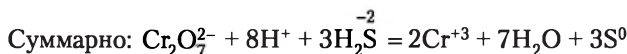
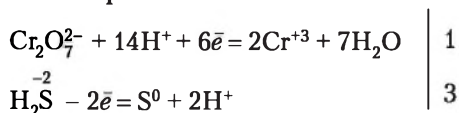
1. Схема реакции:



Электронный баланс:



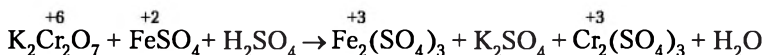
Ионно-электронный баланс:



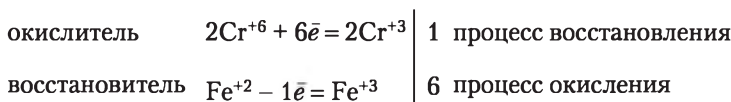
В молекулярной форме:



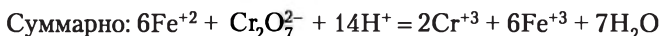
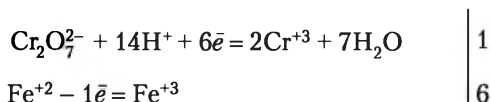
2. Схема реакции:



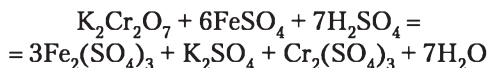
Электронный баланс:



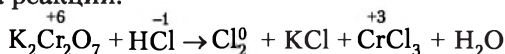
Ионно-электронный баланс:



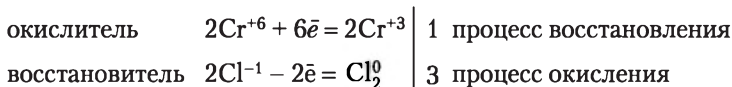
В молекулярной форме:



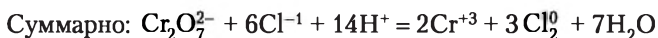
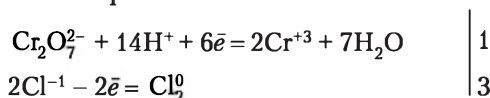
3. Схема реакции:



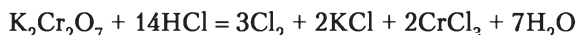
Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:



В молекулярной форме:



### Окислительные свойства азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ )

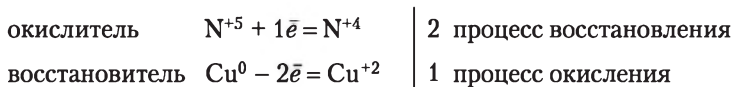
Азотная кислота характеризуется сильно выраженными окислительными свойствами. Окислителем в молекуле азотной кислоты является  $\overset{+5}{\text{N}}$ , который в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$  и силы восстановителя (например, активности металла) принимает от 1 до 8 электронов, образуя соответственно соединения:  $\overset{+4}{\text{NO}_2}$ ;  $\overset{+2}{\text{NO}}$ ;  $\overset{+1}{\text{N}_2\text{O}}$ ;  $\overset{0}{\text{N}_2}$  и  $\overset{-3}{\text{NH}_3}$  (нитрат аммония в кислой среде  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Какое из этих веществ образуется, зависит от природы восстановителя и от условий реакции, прежде всего от концентрации кислоты. Чем выше концентрация  $\text{HNO}_3$ , тем менее глубоко она восстанавливается, но водород при этом не выделяется.

Концентрированная  $\text{HNO}_3$  пассивирует некоторые металлы (Pb, Fe, Co, Ni и др.), образуя на их поверхности защитную пленку из оксидов и солей — нитратов, препятствующую растворению металла (поэтому кислоты можно перевозить в железных цистернах). При реакции концентрированной  $\text{HNO}_3$  с металлами и неметаллами чаще всего выделяется оксид азота(IV)  $\text{NO}_2$  (токсичный газ бурого цвета).

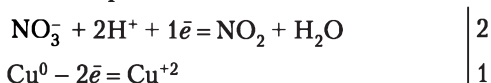
1. Схема реакции:



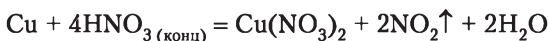
Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:

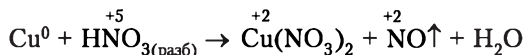


В молекулярной форме:

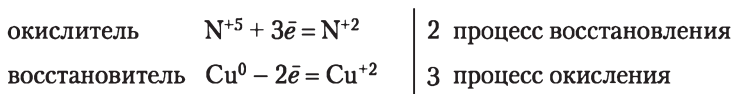


При взаимодействии разбавленной  $\text{HNO}_3$  с малоактивными металлами (например, Cu) выделяется оксид азота(II) NO. В случае более активных металлов (Fe, Zn, Mg и т.д.) образуется оксид азота(I)  $\text{N}_2\text{O}$ .

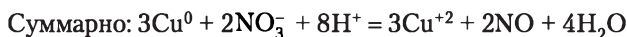
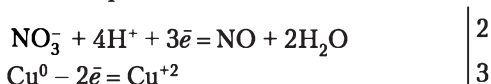
2. Схема реакции:



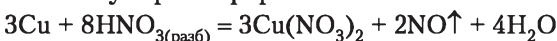
Электронный баланс:



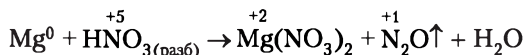
Ионно-электронный баланс:



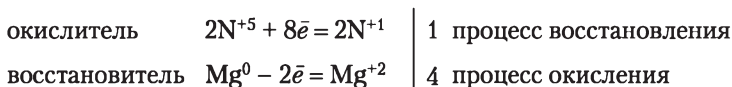
В молекулярной форме:



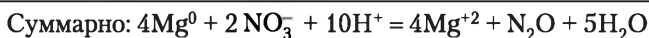
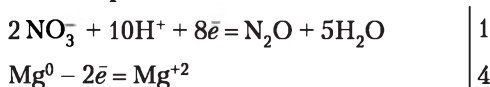
3. Схема реакции:



Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:

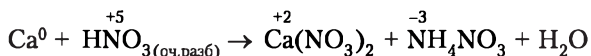


В молекулярной форме:

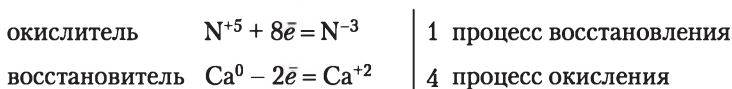


Сильно разбавленная  $\text{HNO}_3$  взаимодействует с активными металлами (Zn, Mg, Ca, Al и т.п.) с образованием аммиака ( $\text{NH}_3$ ), реагирующего с азотной кислотой и образующего в кислой среде соль — нитрат аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

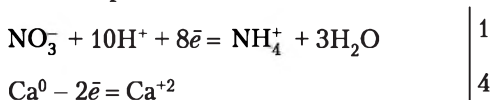
4. Схема реакции:



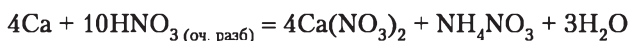
Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:



В молекулярной форме:



**Пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в окислительно-восстановительных реакциях**

Степень окисления атомов кислорода в  $\text{H}_2\text{O}_2$  равна  $-1$ , т.е. имеет промежуточное значение между его степенями

окисления в простом веществе (0) и в молекуле воды (-2). Поэтому  $\text{H}_2\text{O}_2$  обладает свойствами как окислителя, так и восстановителя, хотя ее окислительные свойства выражены более четко, чем восстановительные.

Окислительно-восстановительные свойства  $\text{H}_2\text{O}_2$  выражают следующими электронными и ионно-электронными уравнениями.

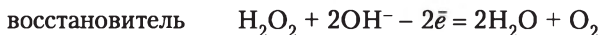
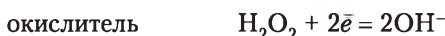
Электронные уравнения:



Ионно-электронные уравнения в кислой среде ( $\text{pH} < 7$ ):

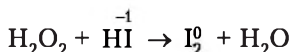


Ионно-электронные уравнения в щелочной среде ( $\text{pH} > 7$ ):

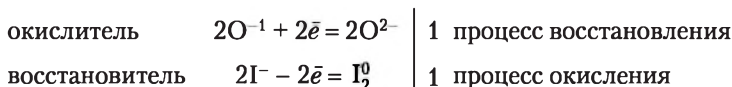


1. Обычно пероксид водорода используют как окислитель.

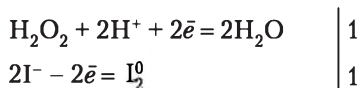
Схема реакции:



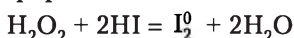
Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:

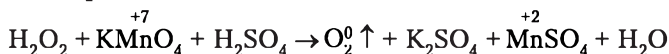


В молекулярной форме:

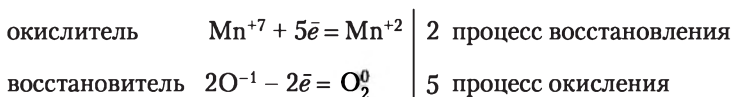


2. При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя молекулы кислорода и воду:

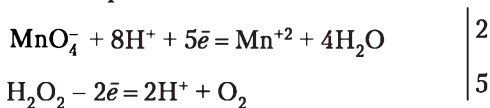
Схема реакции:



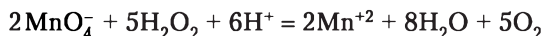
Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:



После сокращения числа протонов:



В молекулярной форме:





## Глава 11

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ

---

**Освоение изложенного материала позволит:**

**знать** понятия: стандартный электродный потенциал или потенциал электрода, нормальный водородный электрод, ряд напряжений металлов, стандартные электродные потенциалы металлов, кислорода и воды, потенциалы окислительно-восстановительных (редокси-) электродов. Иметь представление о потенциалах газовых электродов, процессах, протекающих на катоде и на аноде при электролизе и в гальванических элементах как источниках электрического тока. Знать законы электролиза М. Фарадея;

**уметь** составить схемы: электролиза водных растворов галоген-производных щелочных металлов как способ получения щелочей некоторых галогенов и т.д., электролиза расплавов веществ и способов получения чистых и очень чистых (химически чистых) металлов;

**владеть** расчетами количества электричества для электролиза с применением законов М. Фарадея, учитывать напряжение разложения, перенапряжение на электродах (поляризацию электродов) и способы защиты металлов от коррозии (при химической и электрохимической коррозии) в нейтральной среде (влажный воздух) и в кислой среде. Протекторная защита как способ защиты металлов от коррозии.

---

Электрохимия изучает процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии, называемые электрохимическими процессами. Эти процессы можно разделить на две основные группы:

- процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);
- процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

### 11.1. Стандартный электродный потенциал

Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов, соединенных металлическим проводником, и электролита между ними. В электрохимии *электродом*

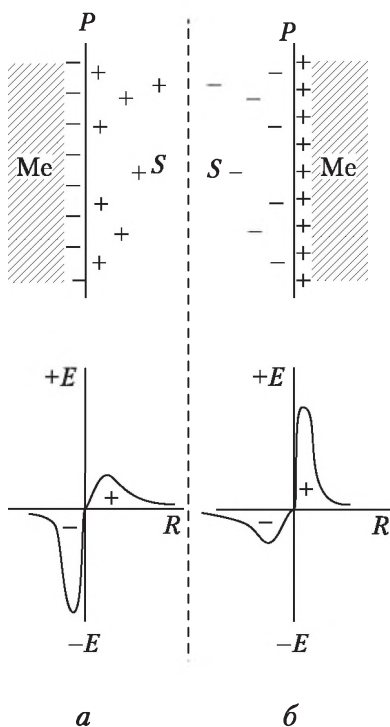


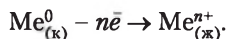
Рис. 11.1. Строение и потенциал двойного электрического слоя:

а — активный металл;  
б — металл;

Me — металл; S — раствор его соли; P — поверхность раздела; E — электрический потенциал; R — расстояние от поверхности металла

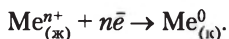
принято считать любой проводящий электроны материал (металлы, графит и т.д.), находящийся в контакте с электролитом (*полужелемент*).

При погружении металла в раствор собственной соли у поверхности раздела на границе металл — раствор возникает электрический потенциал вследствие образования *двойного электрического слоя* (рис. 11.1). В случае активного металла возможен переход его атомов, легко оставляющих электроны на электроде, из металла в раствор в виде катионов, т.е. процесс окисления:



За счет этого в растворе появляется избыток катионов, а на металле — электронов. Поверхностный слой металла заряжается отрицательно, а граничный с ним слой раствора — положительно.

Для пассивного металла, ионы которого в растворе электролита энергично принимают электроны, наблюдается обратный переход, т.е. процесс восстановления:



Это приводит к связыванию катионов поверхностью металла электрода, заряжающейся положительно, и к появлению в растворе избытка анионов из электролита, притягивающихся к поверхности металла. И в этом случае возникает двойной электрический слой, характер-

ризующийся противоположными зарядами на металле и в растворе и соответственно разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом* или *потенциалом электрода*.

Электрические заряды в растворе вследствие теплового движения ионов распределены менее плотно, чем в металле, что видно из зависимости электрического потенциала от расстояния от поверхности раздела (см. рис. 11.1). Поэтому заряженный слой в растворе называется *диффузным*.

Описанные выше процессы являются обратимыми. По мере перехода ионов активного металла в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует протеканию этого процесса и вызывает обратную реакцию восстановления ионов металла до атомов. С увеличением разности (скачка) потенциала между электродом и раствором скорость прямой реакции уменьшается, а обратной — возрастает. При некотором значении потенциала скорости прямой и обратной реакции станут равными и установится динамическое равновесие. Аналогичный процесс протекает и в случае пассивного металла.

Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия, называется *равновесным электродным потенциалом* ( $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ ).

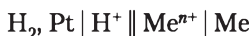
Непосредственно измерить величину этого потенциала нельзя. Однако можно определить разность электродных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов, измеренными по отношению к потенциалу нормального водородного электрода, величина которого условно приравнивается к нулю ( $E_{\text{2H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ ).

*Нормальный водородный электрод* состоит из платиновой пластинки, играющей роль инертного проводника электрического тока, на которую электролитически наносят слой платиновой черни. Платиновая чернь, представляющая собой платину в тонкодисперсном состоянии, обладает способностью адсорбировать газообразный водород. Пластиночку опускают в раствор хлороводородной (соляной) (HCl) или серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) с активной концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л (например, используется 1,25 М раствор HCl).

Во время работы очищенный газообразный водород непрерывно пропускают под давлением  $1,01 \cdot 10^5$  Па (1 атм) при температуре  $25^\circ\text{C}$  через раствор  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом протекает обратимая реакция:

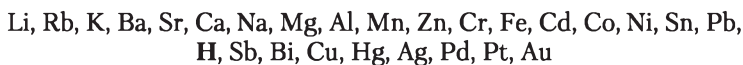


Для определения электродного потенциала металла  $\text{Me}^{n+}$  /  $\text{Me}$  собирают цепь из нормального водородного электрода и электрода, изготовленного из исследуемого металла (вертикальные черточки означают границу раздела полуэлементов, емкостей с двумя электролитами (раствор кислоты с платиной и раствор соли с металлом) и электродами, которые соединены электролитическим мостиком — U-образной стеклянной трубкой, заполненной раствором электролита, а электроды полуэлементов замкнуты — внешняя цепь — через высокоомный гальванометр), что схематично может быть представлено следующим образом:



Потенциал металлического электрода в растворе собственной соли с активной концентрацией 1 моль/л при  $25^\circ\text{C}$  и давлении  $1,01 \cdot 10^5$  Па называется *стандартным электродным потенциалом*. Величина этого потенциала количественно характеризует восстановительную и окислительную способности металла и его ионов. Чем меньше значение стандартного электродного потенциала, тем сильнее восстановительные свойства металла и слабее окислительная способность его ионов. Чем больше значение стандартного электродного потенциала, тем сильнее окислительная способность ионов металла и слабее восстановительные свойства металла.

Величины стандартных электродных потенциалов различных элементов и их ионов приведены в справочниках в порядке их возрастания. Ряд металлов, расположенных последовательно по признаку увеличения стандартного электродного потенциала, называется *рядом напряжений металлов*:



Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов.

1. Все металлы, стоящие левее (выше) водорода, имеют отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, правее (ниже) — положительные.

2. Отрицательные значения электродных потенциалов означают, что данные металлы являются восстановителями по отношению к водороду и вытесняют (восстанавливают) его из растворов минеральных кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств (HCl, разбавленная  $H_2SO_4$  и т.п.).

3. Чем ближе к началу ряда напряжений расположен металл, тем сильнее восстановительная и слабее окислительная способность его иона в растворе (т.е. тем легче его ионы отдают (окисляются) и труднее присоединяют (восстанавливаются) электроны).

4. Положительное значение электродного потенциала означает, что данные металлы являются окислителями по отношению к атомам водорода, т.е. не разлагают воду и не вытесняют водород из растворов. Наоборот, водород вытесняет металлы из растворов их солей.

5. Каждый металл способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений после него и восстанавливает ионы следующих за ним металлов в электронейтральные атомы, отдавая электроны, а сам превращается в ионы.

В табл. 11.1 приведены величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых металлов, кислорода и воды. Если атомы или ионы, находящиеся в правой колонке таблицы (восстановители), вступают в реакции с атомами или ионами, находящимися в левой колонке (окислители) и притом расположенными в таблице ниже, то первые отдают электроны (окисляются), т.е. являются восстановителями, а вторые — принимают электроны (восстанавливаются), т.е. являются окислителями.

**Пример 11.1.** Возможно ли взаимодействие меди (Cu) с раствором сульфата цинка ( $ZnSO_4$ )?

*Решение.*

Согласно табл. 11.1 стандартные электродные потенциалы этих металлов составляют:  $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$  В и  $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$  В. Так как медь имеет больший электродный потенциал и стоит в ряду напряжений после цинка, то она не способна восстанавливать ионы  $Zn^{2+}$  и вытеснять цинк из его соли. Реакция протекать не будет.

Таблица 11.1

**Стандартные электродные потенциалы металлов,  
кислорода и воды**

Окислитель	$+n\bar{e}$	Восстановитель	$E^0$ (В)
$\text{Li}^+$	$+\bar{e}$	Li	-3,04
$\text{Rb}^+$	$+\bar{e}$	Rb	-2,93
$\text{K}^+$	$+\bar{e}$	K	-2,92
$\text{Ba}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Ba	-2,91
$\text{Sr}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Sr	-2,89
$\text{Ca}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Ca	-2,87
$\text{Na}^+$	$+\bar{e}$	Na	-2,71
$\text{Mg}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Mg	-2,36
$\text{Al}^{3+}$	$+3\bar{e}$	Al	-1,66
$\text{Mn}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Mn	-1,18
$\text{Cr}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Cr	-0,91
$2\text{H}_2\text{O}$	$+2\bar{e}$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{Zn}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Zn	-0,76
$\text{Cr}^{3+}$	$+3\bar{e}$	Cr	-0,74
$\text{Fe}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Fe	-0,44
$2\text{H}^+(10^{-7} \text{ M})$	$+2\bar{e}$	$\text{H}_2$	-0,41
$\text{Cd}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Cd	-0,40
$\text{Co}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Co	-0,28
$\text{Ni}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Ni	-0,25
$\text{Sn}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Sn	-0,14
$\text{Pb}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Pb	-0,13
$\text{Fe}^{3+}$	$+3\bar{e}$	Fe	-0,04
$2\text{H}^+$	$+2\bar{e}$	$\text{H}_2$	0,00
$\text{Sn}^{4+}$	$+4\bar{e}$	Sn	+0,01
$\text{Bi}^{3+}$	$+3\bar{e}$	Bi	+0,22
$\text{Cu}^{2+}$	$+2\bar{e}$	Cu	+0,34
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$+4\bar{e}$	$4\text{OH}^-$	+0,40

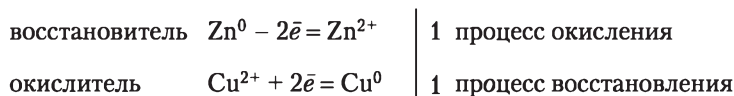
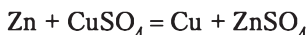
Окончание табл. 11.1

Окислитель	$+n\bar{e}$	Восстановитель	$E^0$ (В)
$\text{Cu}^+$	$+\bar{e}$	$\text{Cu}$	+0,52
$\text{Hg}_2^{2+}$	$+2\bar{e}$	$2\text{Hg}$	+0,79
$\text{Ag}^+$	$+\bar{e}$	$\text{Ag}$	+0,80
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ (10^{-7} \text{ М})$	$+4\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,82
$\text{Hg}^{2+}$	$+2\bar{e}$	$\text{Hg}$	+0,85
$\text{Pd}^{2+}$	$+2\bar{e}$	$\text{Pd}$	+0,99
$\text{Pt}^{2+}$	$+2\bar{e}$	$\text{Pt}$	+1,19
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$+4\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Au}^{3+}$	$+3\bar{e}$	$\text{Au}$	+1,50
$\text{Au}^+$	$+\bar{e}$	$\text{Au}$	+1,69

**Пример 11.2.** Возможно ли взаимодействие, если цинковую пластинку ( $\text{Zn}$ ) опустить в водный раствор сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ )?

*Решение.*

Согласно табл. 11.1 стандартные электродные потенциалы этих металлов составляют:  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$  и  $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$ . Так как цинк имеет меньший электродный потенциал и стоит в ряду напряжений до меди, то он способен восстанавливать ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и вытеснять медь из ее соли. В данном случае ион  $\text{Cu}^{2+}$  является окислителем, а  $\text{Zn}$  — восстановителем. Реакция будет протекать по следующей схеме:



Таким образом, цинк будет растворяться, а медь выделяться на цинковой пластинке.

Если концентрация (активность) одноименных ионов в растворах солей, в которые погружены металлы, не соответствует стандартному значению (1 моль/л), то величины электродных потенциалов металлов будут отличаться от величин их стандартных электродных потенциалов, приведенных в табл. 11.1. В этом случае для определения

величин электродных потенциалов металлов используют *уравнение Нернста*. Так как для металлов концентрация восстановленной формы (т.е. самого металла) является постоянной величиной, а концентрация окисленной формы соответствует концентрации его ионов в растворе соли, то уравнение Нернста можно записать в следующем виде:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}},$$

где  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  — искомый электродный потенциал металла (В);  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  — его стандартный электродный потенциал (В);  $n$  — количество электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления;  $C_{\text{Me}^{n+}}$  — концентрация ионов металла в растворе (моль/л); в случае очень концентрированных растворов вместо концентрации ионов подставляют их активность ( $a = \gamma \cdot c$ ).

**Пример 11.3.** Определим величину потенциала серебряного электрода (Ag) в растворе нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) с концентрацией 0,1 моль/л.

*Решение.*

Стандартный электродный потенциал серебра равен  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80$  В.

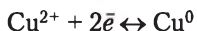
По уравнению Нернста вычисляем потенциал серебряного электрода в данных условиях:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg C_{\text{Ag}^+};$$

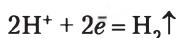
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 + (0,059/1) \cdot \lg 0,1 = 0,80 + 0,059 \cdot (-1) = 0,741 \text{ В.}$$

### Классификация электродов

Различают *обратимые* и *необратимые* электроды. При изменении направления электрического тока во внешней цепи на обратимых электродах протекают противоположно направленные процессы, на необратимых — различные процессы. Примером обратимого электрода служит медь, находящаяся в растворе собственной соли. Электродный процесс проходит либо в прямом, либо в обратном направлениях:

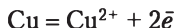


Медь, находящаяся в растворе кислоты, является уже примером необратимого электрода. В этом случае в зависимости от направления тока во внешней цепи на электроде происходит восстановление ионов водорода:





либо окисление атомов меди:



В зависимости от свойств веществ и заряженных частиц, участвующих в электрохимических процессах, и характера равновесий обратимые электроды классифицируются на: *электроды первого и второго рода, окислительно-восстановительные (редокси-) и ионообменные электроды.*

Электроды первого рода представляют собой металл или неметалл, помещенный в раствор соли, содержащей собственные ионы. Примерами служат цинковый  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$  и селеновый электроды  $\text{Se} | \text{Se}^{2-}$ .

В их электродных процессах участвует только один вид ионов, при этом устанавливаются равновесия



с соответствующими значениями электродных потенциалов  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$  и  $E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}$ . Согласно уравнению Нернста получаем следующие выражения для расчета потенциалов:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}};$$

$$E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}}.$$

Видно, что потенциалы цинкового и селенового электродов зависят от активностей собственных ионов в растворе, поэтому первый называют *обратимым относительно катионов*, а второй — *обратимым относительно анионов*.

К этой же группе относятся и амальгамные электроды, в которых восстановленной формой является амальгама металла  $\text{Me}(\text{Hg})$  (раствор металла в ртути). Примером может служить амальгамный кадмиевый электрод  $\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}(\text{Hg})$ , применяемый в стандартном элементе Э. Вестона. Последний используется в качестве эталона для измерения электродвижущей силы электрохимических цепей. С использованием амальгам удалось создать обратимые электроды на основе щелочных металлов.

### Газовые электроды

Газовые электроды (водородный, кислородный, хлорный и др.) относятся к электродам первого рода. Они могут быть обратимыми относительно катионов (водородный электрод) или анионов (кислородный, хлорный электроды). В силу конструктивных особенностей их выделяют в отдельную группу. Все они представляют собой металл, находящийся в одновременном контакте с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металл всех газовых электродов должен отвечать следующим требованиям:

- быть хорошим проводником для создания электропроводящего контакта между газом и раствором;
- быть инертным к веществам, находящимся в растворе, т.е. не загрязнять раствор собственными ионами;
- являться катализатором электродного процесса и ускорять наступление равновесия на электроде;
- обладать хорошей адсорбционной способностью и возможно большей площадью поверхности, так как в электродном процессе участвуют адсорбированный газ и его ионы в растворе.

Всем этим требованиям удовлетворяет платина, покрытая электролитическим способом платиновой чернью (моно- или биатомарный слой платины), обеспечивающей большую истинную поверхность и поглонительную способность электрода.

Кроме конструктивных особенностей спецификой всех газовых электродов является то, что вид их электродных процессов определяется кислотностью раствора, содержащего ионы газа.

Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газообразные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов ( $\bar{p}$ ). Уравнение для расчета потенциала водородного электрода имеет вид

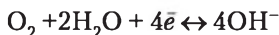
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\bar{p}_{\text{H}_2}},$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — число Фарадея (см. ниже законы электролиза).

При 298 К, учитывая, что  $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$  и  $\bar{p}_{\text{H}_2}$  при стандартных условиях равно 1, получаем:

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

Если платиновую пластину привести в контакт с кислородом, содержащим ионы, образующиеся при восстановлении кислорода ( $\text{OH}^-$ ), то на кислородном электроде  $\text{O}_2, \text{Pt} | \text{OH}^-$  протекает реакция



Равновесный потенциал кислородного электрода в зависимости от pH и концентрации кислорода при 298 К можно записать:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4}.$$

В ходе реакции активность воды ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) равна единице и, подставляя значение  $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$ , при  $\bar{p}_{\text{O}_2} = 1$  получаем:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - 0,059\text{pH}.$$

Большинство окислительно-восстановительных процессов протекают в водной среде, в которой всегда присутствуют ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , молекулы воды и растворенный кислород воздуха. Данные вещества образуют электрохимические системы с соответствующими электродными реакциями и потенциалами и поэтому могут вступать во взаимодействие с другими электрохимическими системами (сопряженными окислительно-восстановительными парами). Для оценки термодинамической устойчивости последних в водной среде следует сравнивать их потенциалы с потенциалами водородного и кислородного электродов при данной величине pH раствора.

Так как потенциалы систем:  $2\text{H}^+ | \text{H}_2$ ;  $2\text{H}_2\text{O} | \text{H}_2, 2\text{OH}^-$ ;  $\text{O}_2, 4\text{H}^+ | 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O} | 4\text{OH}^-$  зависят от pH раствора, то для более точной оценки термодинамической устойчивости окислительно-восстановительных систем в водных растворах используются **диаграммы М. Пурбе** — зависимостью  $E$  от pH (рис. 11.2).

При изменении pH раствора от 0 до 14 потенциал водородного электрода изменяется от 0 до  $-0,828$  В (рис. 11.2, прямая 1), а потенциал кислородного электрода — от  $1,229$  до  $0,401$  В (рис. 11.2, прямая 2). Этими прямыми на диаграмме ограничена область (II) электрохимической устой-

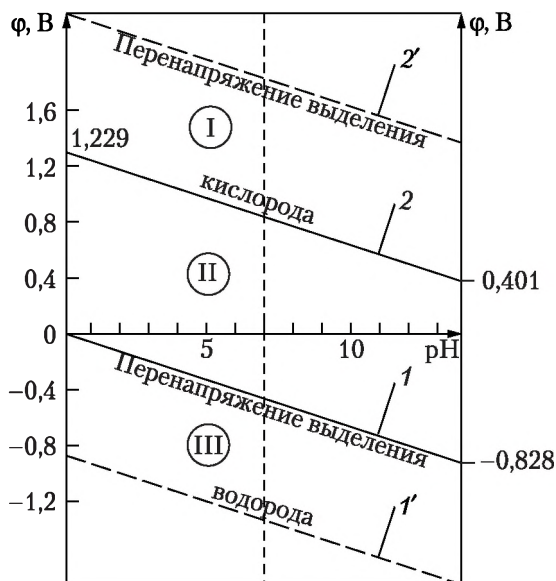
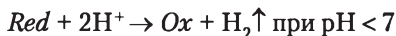


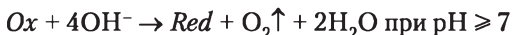
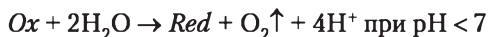
Рис. 11.2. Диаграмма электрохимической устойчивости воды

чивости воды — область потенциалов, в которой разложение воды в присутствии окислительно-восстановительных систем термодинамически невозможно.

Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых лежат в области (III) (меньше потенциала водородного электрода), в водной среде термодинамически неустойчивы, и их восстановленная форма вступает во взаимодействие с ионами  $H^+$  в кислых растворах или с молекулами воды в нейтральных и щелочных растворах с выделением водорода ( $H_2$ ).



Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых лежат в области (I) (больше потенциала кислородного электрода), в водной среде термодинамически неустойчивы, и их окисленная форма вступает во взаимодействие с молекулами воды в кислых растворах или с ионами  $OH^-$  в нейтральных и щелочных растворах с выделением кислорода ( $O_2$ ):



Термодинамически неустойчивыми являются также электрохимические системы, потенциалы которых более отрицательны, чем потенциал кислородного электрода. Их восстановленная форма вступает во взаимодействие с растворенным в воде кислородом. При этом в кислой среде, нейтральной и щелочной средах протекают следующие процессы:



Из-за кинетических затруднений выделения молекулярного водорода граница восстановительной устойчивости водных растворов на несколько десятых вольта ниже (см. рис. 11.2, линия 1'). Эта дополнительная разность потенциалов называется *перенапряжением выделения водорода*. Оно определяется механизмом реакции и зависит от природы и характера (состояния) поверхности восстановителя.

Средняя граница устойчивости окислителей в водных растворах превышает линию потенциала окисления воды примерно на 0,5 В — среднее значение *перенапряжения кислорода* (см. рис. 11.2, линия 2').

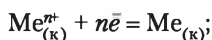
Область между пунктирными линиями приблизительно отражает диапазон устойчивости окислителей и восстановителей в водных растворах: окислители, имеющие более высокий потенциал, могут разлагать воду с выделением кислорода, а восстановители с более низким потенциалом — с выделением водорода.

### ***Электроды второго рода***

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимого соединения (например, соли), погруженного в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами его труднорастворимого соединения ( $A^{n-} | MeA, Me$ ). Примерами служат хлорсеребряный, каломельный и сурьмяный электроды.

У электродов второго рода в их электродных процессах принимают участие как катионы, так и анионы, поэтому в растворах устанавливается два вида равновесий:

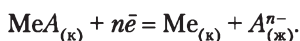
1) между атомом металла и катионом труднорастворимого соединения



2) между анионом труднорастворимого соединения и анионом в растворе



Складывая приведенные выше уравнения, получим суммарное уравнение электродного процесса:



Из полученного уравнения следует, что окисленной формой является труднорастворимое соединение ( $\text{MeA}$ ), а восстановленной — атом металла и анион раствора ( $\text{A}^{n-}$ ).

Для процесса, описываемого первым уравнением, электродный потенциал равен

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}.$$

Произведение растворимости для труднорастворимого соединения  $\text{MeA}$  имеет вид  $\text{ПР}_{\text{MeA}} = a_{\text{Me}^{n+}} \cdot a_{\text{A}^{n-}}$ , откуда  $a_{\text{Me}^{n+}} = \text{ПР}_{\text{MeA}} / a_{\text{A}^{n-}}$ . Подставляя значение данной величины в уравнение, приведенное выше, получаем:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{ПР}_{\text{MeA}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{A}^{n-}}. \quad (1)$$

Для суммарного электродного процесса соответствует следующее уравнение:

$$E_{\text{MeA}/\text{Me}, \text{A}^{n-}} = E_{\text{MeA}/\text{Me}, \text{A}^{n-}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{MeA}}}{a_{\text{Me}} a_{\text{A}^{n-}}}.$$

С учетом того что активности малорастворимого соединения и металла равны единице, уравнение принимает вид

$$E_{\text{MeA}/\text{Me}, \text{A}^{n-}} = E_{\text{MeA}/\text{Me}, \text{A}^{n-}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{A}^{n-}}. \quad (2)$$

Приравнявая уравнения (1) и (2), так как это потенциалы одного и того же электрода, получаем соотношение

между стандартными потенциалами двух указанных выше процессов:

$$E_{\text{MeA/Me, A}^{n-}}^0 = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{IP}_{\text{MA}}.$$

Последнее уравнение практически используется для расчета произведения растворимостей.

Потенциалы электродов второго рода устойчивы во времени и хорошо воспроизводятся, поэтому они нашли широкое применение в качестве электродов сравнения при потенциометрических измерениях.

Все электроды представляют собой окислительно-восстановительные системы, поскольку в их электродных процессах принимают участие электроны. Однако выделяют в особую группу электроды, в электродных процессах которых не участвует материал электрода и простые вещества, например, газы. Их объединяют под общим названием *окислительно-восстановительных (редокси-) электродов*.

### **Потенциалы окислительно-восстановительных (редокси-) электродов**

Такие электроды состоят из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители.

В общем виде равновесие на электродах для простых систем записывается уравнением



где *Ox* — окисленная форма вещества; *Red* — восстановленная форма вещества.

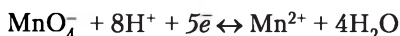
Уравнение Нернста для расчета потенциала редокси-электрода имеет вид

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

или через активности

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

В более сложных редокси-процессах участвуют ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ . В этих случаях потенциал редокси-электрода существенно зависит от pH. Например, для системы:



потенциал определяется уравнением

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c_{\text{MnO}_4^-} \cdot c_{\text{H}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}}$$

или через активности:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

### Ион-селективные электроды

По определению IUPAK **ион-селективные электроды** — это сенсоры, потенциалы которых линейно зависят от  $\lg a$  определяемого иона в растворе. Важнейшей составной частью большинства из этих электродов является *полупроницаемая мембрана* — тонкая пленка, отделяющая внутренний раствор электрода от анализируемого раствора и обладающая способностью пропускать преимущественно ион только одного вида. Она содержит в своем составе ионогенные группы, ионы которых обмениваются с ионами растворов (внутреннего и внешнего). Из-за различия активностей ионов в растворе и в мембране на обеих ее сторонах возникают межфазные скачки потенциала (граничные потенциалы), а внутри — диффузионный потенциал. Их сумма называется *мембранным потенциалом* или *потенциалом мембранного электрода*. Основными характеристиками ион-селективных электродов являются: *электродная функция, время отклика и селективность*.

В зависимости от вида мембраны (твердая, жидкая, пленочная) различают:

- первичные ион-селективные электроды — электроды с кристаллическими мембранами, электроды с жесткой матрицей (стеклянные);
- электроды с подвижными носителями — положительно заряженными, отрицательно заряженными, незаряженными (с нейтральными переносчиками);
- сенсibilизированные (активированные) электроды — ферментные, газочувствительные.

В настоящее время созданы ион-селективные электроды для нескольких десятков катионов и анионов. Определение их концентрации сводится к измерению ЭДС ( $E$ ) галь-



ванического элемента, составленного из анализируемого и стандартного растворов, в каждый из которых погружены идентичные ион-селективные электроды. Концентрацию определяемого иона ( $c$ ) в растворе вычисляют по формуле

$$\lg c = \frac{Z \cdot E}{\theta} + \lg c_0,$$

где  $c_0$  — концентрация определяемого иона в стандартном растворе;  $Z$  — заряд определяемого иона;  $\theta$  (греч. — тэта) — изотермическая константа, равная 58,2 мВ при 25°C.

Среди ион-селективных электродов с твердыми мембранами важнейшим является стеклянный электрод. Он представляет собой стеклянную трубку с выдутым на одном конце шариком с очень тонкими стенками, выполняющим роль твердой мембраны (жесткой матрицы). Шарик заполнен раствором HCl определенной концентрации (внутренний раствор), в который погружен хлор-серебряный электрод.

Потенциалоопределяющий процесс на границе внутреннего раствора-стекло заключается в обмене ионами щелочного металла, содержащимися в стекле (например,  $\text{Na}^+$ ), и ионами водорода ( $\text{H}^+$ ), находящимися в растворе. Скачок потенциала, возникающий на внутренней поверхности мембраны, постоянен и обусловлен одновременным распределением ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$  между двумя фазами: стеклом и раствором. Таким образом, поверхность стеклянной мембраны обладает свойствами и водородного и натриевого электродов. Для кислых и слабощелочных растворов (рН до 10–12) стеклянный электрод ведет себя как водородный электрод с электродной функцией, зависящей от рН раствора:

$$E = E^0 - 0,059\text{pH}.$$

Для сильнощелочных растворов (рН > 12), в которых стеклянный электрод ведет себя как натриевый, выражение электродного потенциала принимает вид:

$$E = E^0 + 0,059\text{pH}.$$

Если внешний раствор соединить с электродом сравнения (хлорсеребряным, каломельным и т.п.), то получится гальванический элемент, ЭДС которого линейно зависит от рН раствора:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

## 11.2. Гальванический элемент и химические источники тока

Два металла, будучи погруженными в растворы их солей, которые сообщаются между собой посредством электролитического мостика, заполненного электролитом, образуют гальванический элемент. Пластины металлов, погруженные в растворы, называются электродами данного элемента. Если соединить наружные концы электродов (полюсы элемента) проводником, то от металла, у которого величина стандартного электродного потенциала меньше, начинают перемещаться электроны к металлу, у которого она больше (например, от Zn к Cu или от Zn к Pb). Уход электронов нарушает равновесие, существующее между металлом и его ионами в растворе, и вызывает переход в раствор нового количества ионов — металл постепенно растворяется. В то же время электроны, переходящие к другому металлу, разряжают у его поверхности находящиеся в растворе катионы — металл выделяется из раствора.

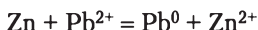
Электрод, на котором протекает окисление, называется *анодом*. Электрод, на котором протекает восстановление, называется *катодом*. В свинцово-цинковом элементе цинковый электрод является анодом ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ ), а свинцовый — катодом ( $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ ). В гальваническом элементе анодом становится электрод, изготовленный из металла, обладающего меньшим стандартным электродным потенциалом, а катодом — большим стандартным электродным потенциалом.

Таким образом, в замкнутом гальваническом элементе происходит взаимодействие между металлом и раствором соли другого металла, не соприкасающимися непосредственно друг с другом. Атомы первого металла, отдавая электроны, превращаются в ионы и переходят в раствор, а ионы второго металла, присоединяя электроны, превращаются в атомы и осаждаются на электроде. Первый металл вытесняет второй из раствора его соли.

При работе гальванического элемента, составленного из цинка и свинца, погруженных соответственно в растворы  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , у электродов происходят следующие процессы:

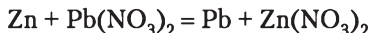
восстановитель	$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$	1 процесс окисления
окислитель	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^0$	1 процесс восстановления на катоде

Суммируя оба процесса, получаем уравнение



выражающее происходящую в элементе реакцию в ионной форме.

Молекулярное уравнение той же реакции будет иметь вид



*Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) равна разности потенциалов двух его электродов.* При ее определении вычитают из большего потенциала меньший, т.е. из потенциала катода ( $E_{\text{кат}}$ ) потенциал анода ( $E_{\text{ан}}$ ).

$$\text{ЭДС} = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}.$$

Нормальная (стандартная) ЭДС гальванического элемента равна разности нормальных (стандартных) потенциалов его электродов. Например, ЭДС, рассмотренного выше свинцово-цинкового элемента равна

$$\text{ЭДС} = E_{\text{кат}}^0 - E_{\text{ан}}^0 = -0,13 - (-0,76) = 0,63 \text{ В},$$

где  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ , а  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ .

Такую величину ЭДС будет иметь при условии, что металлы погружены в растворы их солей, в которых концентрация ионов равна 1 моль/л. При других концентрациях растворов величины электродных потенциалов металлов, а следовательно, и ЭДС будут иные. Их можно вычислить по приведенной ранее формуле Нернста.

**Пример 11.4.** Найдем ЭДС гальванического элемента, образованного цинковым электродом, опущенным в 0,1 М раствор нитрата цинка ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), и свинцовым электродом, опущенным в 2 М раствор нитрата свинца ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ).

*Решение.*

Стандартные электродные потенциалы цинка и свинца составляют:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}, \quad E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}.$$

По уравнению Нернста вычисляем потенциалы цинкового и свинцового электродов в данных условиях:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg C_{\text{Zn}^{2+}};$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + (0,059/2) \cdot \lg 0,1 = -0,76 + 0,0295 \cdot (-1) = -0,79 \text{ В};$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg C_{\text{Pb}^{2+}};$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 + (0,059/2) \cdot \lg 2 = -0,13 + 0,0295 \cdot 0,3010 = -0,12 \text{ В.}$$

Находим электродвижущую силу гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,12 - (-0,79) = 0,67 \text{ В.}$$

### Химические источники тока

В химических источниках тока химическая энергия преобразуется в электрическую. К химическим источникам тока относят гальванические элементы, топливные элементы и аккумуляторы.

*Гальванические элементы* могут быть соединены последовательно или параллельно. Работа, совершаемая движущимися во внешней цепи электронами (так называемый *разрядный ток*), определяется свободной энергией окислительно-восстановительной реакции. Из-за омического падения и электродной поляризации разрядное напряжение гальванического элемента несколько меньше его ЭДС. Поляризация рассмотрена подробно в параграфа 11.3 настоящего пособия. Посредством последовательного соединения гальванических элементов в батарею может быть реализовано любое требуемое разрядное напряжение:

$$U = E_s - I(r_1 + r_2) - \Delta E,$$

где  $E_s$  — ЭДС элемента;  $I$  — ток;  $r_1$  и  $r_2$  — сопротивления проводников первого и второго рода внутри элемента;  $\Delta E$  — поляризация элемента (сумма катодной и анодной поляризаций).

При работе гальванического элемента уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, возрастает поляризация электродов, что приводит к уменьшению ЭДС элемента в соответствии с уравнением Нернста. Кривая изменения напряжения во времени в процессе разряда называется *разрядной кривой элемента*.

Для получения высокого напряжения желательно, чтобы на электродах возникали максимально высокие потенциалы. Наиболее отрицательные потенциалы имеют щелочные и щелочноземельные металлы, однако все они могут быть использованы только с неводными электролитами. Наиболее положительные потенциалы имеют оксиды

и другие соединения некоторых металлов, а также фосфор и хлор. Предельную разность потенциалов ( $\approx 5$  В) имеет пара литий-фтор. В выпускаемых промышленностью химических источниках тока окислителями служат, главным образом,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NiOOH}$ ,  $\text{MnO}_2$ , восстановителями —  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Fe}$ , хлориды меди и свинца и др.

Основные характеристики ионпроводящих материалов, обуславливающие их выбор для химических источников тока: электрическая проводимость, совместимость с активными материалами, температуры замерзания и кипения. В большинстве случаев используются водные растворы щелочей, кислот или солей, имеющие высокую электрическую проводимость и существующие в жидком состоянии в широких пределах температур. Начинают применяться твердые электролиты, например  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , которые облегчают герметизацию и миниатюризацию.

Основные показатели химических источников тока:

1) разрядное напряжение;  
2) емкость — количество электричества, которое отдает источник тока при разряде. Она определяется массой запасенных в элементе реагентов и степенью их превращения. При увеличении тока разряда и понижении температуры степень превращения реагентов и емкость элементов снижаются;

3) удельная энергия — энергия, отдаваемая при разряде, отнесенная к единице массы. Так как при увеличении тока напряжение элемента падает, удельная энергия также уменьшается;

4) сохраняемость — срок хранения элементов, в течение которого его характеристики остаются в заданных пределах. Ухудшение характеристик элементов вызывается коррозией электродов и другими побочными реакциями. С увеличением температуры сохраняемость элементов уменьшается.

Рассмотрим для примера работу марганцево-цинкового элемента (рис. 11.3), применяющегося для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитол, карманных фонарей и др. Анодом служит цинковый электрод (1), катодом — электрод из смеси  $\text{MnO}_2$  с графитом (3), токоотводом служит графит (4). В качестве электролита используется паста, состоящая из  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с загустителем (крахмал, мука), либо бумага, пропитанная раствором электролита (2). Схема элемента:



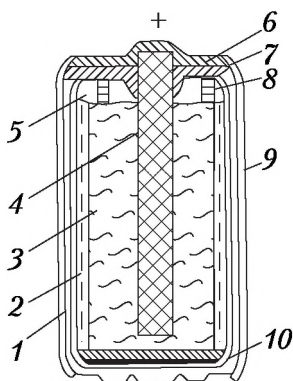
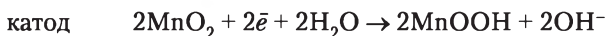


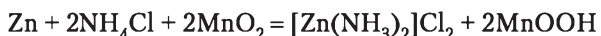
Рис. 11.3. Схема элемента  $\text{MnO}_2$ -Zn с солевым электролитом:

1 — цинковый анод; 2 — электролит; 3 — положительный электрод; 4 — графитовый токоотвод; 5 — пространство для сбора газов; 6 — крышка; 7 — уплотнение; 8 — стойка; 9 — футляр; 10 — дно

На аноде происходит окисление цинка, на катоде  $\text{Mn(IV)}$  восстанавливается до  $\text{Mn(III)}$ :

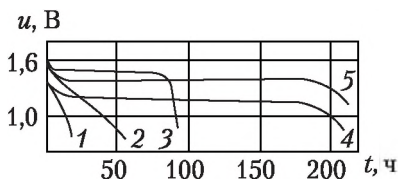


суммарное уравнение реакции процесса:



Разрядная кривая элемента приведена на рис. 11.4 (кривая 1), а характеристики некоторых элементов в табл. 11.2. Эти элементы относительно недороги, однако их напряжение заметно падает во времени, с увеличением нагрузки и особенно резко при минусовой температуре. Элементы с такими же реагентами, но со щелочным электролитом (KOH) имеют более высокие характеристики (рис. 11.4, кривая 2 и табл. 11.2). При замене  $\text{MnO}_2$  пористым угольным электродом, содержащим катализатор восстановления кислорода воздуха, поступающего в элемент через специальные отверстия и каналы, существенно улучшаются параметры элемента (рис. 11.4, кривая 4 и табл. 11.2). Серебряно-цинковые элементы имеют высокое напряже-

ние и удельную энергию (рис. 11.4, кривая 3 и табл. 11.2), но они дороги из-за стоимости серебра.



**Рис. 11.4. Разрядные кривые элементов одинаковой массы:**  
марганцево-цинковых с солевым (1) и щелочным (2)  
электролитом, серебряно-цинкового (3),  
воздушно-цинкового (4) и сульфиджелезно-литиевого  
с неводным раствором электролита (5)

Напряжение элементов можно увеличить при использовании анодов, имеющих более низкий электродный потенциал, например магния. Однако такие аноды в водных растворах взаимодействуют с водой с выделением водорода, что приводит к потере емкости элемента при хранении (к саморазряду). Поэтому разработаны элементы, которые

Таблица 11.2

**Параметры некоторых химических элементов**

Электрохимическая ячейка	Растворитель	Среднее напряжение, В	Удельная энергия		Сохраняемость, годы
			Вт · ч/кг	Вт · ч/м <sup>3</sup>	
Zn NH <sub>4</sub> Cl MnO <sub>2</sub>	Вода	1,3–1,1	45–60	100–130	0,5–2,0
Zn KOH MnO <sub>2</sub>	Вода	1,3–1,1	60–90	150–210	1,5–3,0
Zn KOH O <sub>2</sub> , C	Вода	1,25–1,1	100–200	300–500	2–3
Zn KOH AgO	Вода	1,6–1,5	110–130	200–300	2–3
Mg NaCl CuCl	Вода	1,3–1,1	30–60	60–100	до 10
Li LiClO <sub>4</sub>  FeS <sub>2</sub>	ПК* – ДМЭ*	1,6–1,5	130–200	260–400	5
Li LiClO <sub>4</sub>  MnO <sub>2</sub>	ПК	3,0–2,8	150–300	300–600	5–10
Li LiAlCl <sub>4</sub>  SOCl <sub>2</sub>	SOCl <sub>2</sub>	3,5–3,0	300–600	500–1100	5–10

\*ПК – пропиленкарбонат, ДМЭ – диметоксиэтан.

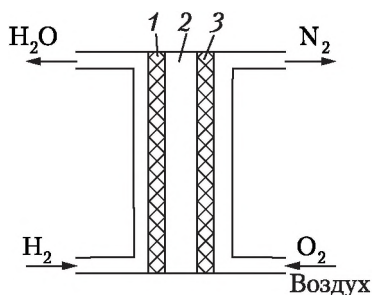


Рис. 11.5. Схема кислородно-водородного топливного элемента:

1 — анод; 2 — электролит; 3 — катод

приводятся в рабочее состояние (активируются) перед началом их использования. Примером такого элемента может служить медно-хлоридно-магниевый, где анод — магний, катод —  $\text{CuCl}$ , электролит — сухой  $\text{NaCl}$ . Элемент хранится в сухом состоянии и перед использованием заливается водой.

Коррозию можно предотвратить применением неводных электролитов, в которых устойчивы даже щелочные металлы. В последние годы разработаны элементы с литиевыми анодами, неводными электролитами (например, пропиленкарбонат) и катодами на основе оксидов марганца и меди, сульфидов железа, фтороуглерода, тионилхлорида и др. Такие элементы характеризуются стабильным напряжением, высокой удельной емкостью, сохраняемостью и способностью работать при отрицательных температурах (до  $-50^\circ\text{C}$ ). Они используются в электронной аппаратуре, портативных ЭВМ, часах и т. д.

### Топливные элементы и электрохимические энергоустановки

Если окислитель и восстановитель хранятся вне элемента и в процессе работы подаются к электродам, которые не расходуются, то элемент может работать долгое время. Такие элементы называют *топливными*. Удельная энергия топливных элементов значительно выше удельной энергии гальванических элементов. В топливных элементах в качестве восстановителей обычно используют водород, метанол, метан, а в качестве окислителя — кислород воздуха.

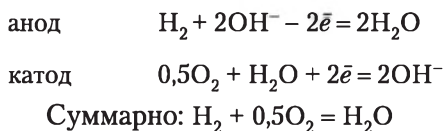


Рассмотрим работу топливного элемента на примере кислородно-водородной системы с щелочным электролитом, представленного на рис. 11.5. К аноду подводится топливо (восстановитель), в данном примере — водород, к катоду — окислитель — обычно чистый кислород или кислород воздуха. Схема кислородно-водородного топливного элемента может быть записана в следующем виде:



где  $\text{M}$  — проводник первого рода, играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода.

При работе данного топливного элемента на электродах проходят следующие процессы:



Для большинства топливных элементов ЭДС составляет 1,0—1,5 В. Снижение поляризации топливных элементов достигается применением катализаторов, увеличением поверхности электродов, повышением температуры и концентрации (или давления) реагентов. Для увеличения поверхности обычно применяют пористые электроды, изготовленные из мелких порошков металла или угля. В качестве катализаторов используют металлы платиновой группы. На этих электродах уже при 25—100°C удается достичь высоких скоростей восстановления кислорода и окисления водорода. Топливные элементы, работающие при таких температурах, называют *низкотемпературными*. Ионными проводниками в них служат растворы KOH,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или ионообменные мембраны.

Однако природные виды топлива: нефть, природный газ и особенно уголь в низкотемпературных топливных элементах практически не окисляются. Процесс электроокисления этих видов топлива значительно ускоряется при повышении температуры в высокотемпературных топливных элементах, работающих при температуре больше 500°C. В таких элементах, естественно, не могут применяться водные растворы электролитов, поэтому используются или расплавленные соли ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ), или твердые ионные проводники — твердые электролиты,

например смесь  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$ . Вместо платиновых катализаторов в высокотемпературных топливных элементах применяют на аноде никель, а на катоде — оксид никеля,  $LaCoO_3$  или  $La_xSr_{1-x}MnO_3$ . Параметры различных топливных элементов приведены в табл. 11.3.

Для увеличения напряжения топливные элементы соединяют в батареи, которые могут иметь удельную энергию 400—800 Вт · ч/кг с КПД 60—70%, обеспечивающие космонавтов в полетах и электроэнергией и водой. Установку, состоящую из батарей топливных элементов, систем хранения, обработки и подвода топлива и окислителя, отвода продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры, а также преобразования тока и напряжения, называют *электрохимической энергоустановкой*. Построены электрохимические установки мощностью от 40 кВт до 11 МВт.

Таблица 11.3

**Основные виды топливных элементов**

Тип топливного элемента	Рабочая температура, °C	Электролит	Материал		Плотность мощности, Вт/см <sup>2</sup>
			анода	катода	
ТЭ с щелочным электролитом	80—95	Раствор КОН в матрице	Ni + Pt	Ni + Pt	0,16—0,20
ТЭ с твердотопливным электролитом	90	Ионообменная мембрана	Графит + + Pt – Ru	Графит + + Pt	0,20—0,40
ТЭ с фосфорноокислым электролитом	200	98% $H_3PO_4$	Графит + Pt	Графит + Pt	0,14—0,16
ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом	650	$Li_2CO_3$ + + $Na_2CO_3$	Ni + Cr	NiO	0,16—0,20

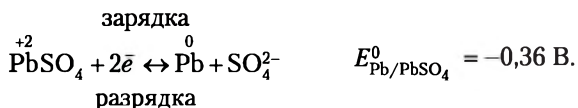
Окончание табл. 11.3

Тип топливного элемента	Рабочая температура, °C	Электролит	Материал		Плотность мощности, Вт/см <sup>2</sup>
			анода	катода	
ТЭ с твердо-оксидным электролитом	1000	ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> MnO <sub>3</sub>	0,2—0,25

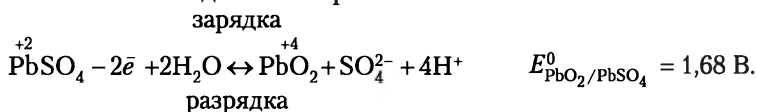
### Аккумуляторы

Устройства, в которых электрическая энергия превращается в химическую, а затем химическая энергия снова превращается в электрическую, называют *аккумуляторами*. В процессе накопления химической энергии аккумулятор работает в качестве электролизера (зарядка аккумулятора), а в процессе превращения химической энергии в электрическую (разрядка аккумулятора) он работает как гальванический элемент.

В настоящее время наиболее распространенными являются *свинцовые аккумуляторы*, в которых в качестве электролита используется водный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поэтому они называются еще кислотными. Электроды кислотного аккумулятора обычно представляют собой свинцовые решетки. Решетки вначале заполняются оксидом свинца, который при взаимодействии с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> превращается в PbSO<sub>4</sub>. Электроды разделяются друг от друга раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и пористыми сепараторами. Аккумуляторы соединяют в батарею, которая помещается в баки из эбонита или полипропилена. При работе аккумулятора на одном электроде (аноде) протекают реакции, при которых степень окисления свинца меняется от +2 до 0 и обратно:

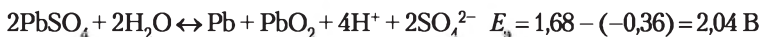


На другом электроде (катоде) степень окисления свинца меняется от +2 до +4 и обратно:



Суммарная реакция в свинцовом аккумуляторе имеет вид

зарядка



разрядка

ЭДС кислотного аккумулятора можно было бы увеличить путем его заливки концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , однако при повышении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уменьшается более чем на 30% ее электропроводимость и увеличивается растворимость свинца, поэтому оптимальными являются 32–39%-ные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,24\text{--}1,30 \text{ г/см}^3$ ).

Свинцовый аккумулятор обладает существенными достоинствами (табл. 11.4): высоким КПД ( $\approx 80\%$ ), высокой ЭДС и относительно малым изменением ее при разрядке, простотой и невысокой ценой. Недостатки свинцовых аккумуляторов: небольшая удельная энергия, саморазряд аккумулятора при хранении и малый срок службы (от двух до пяти лет).

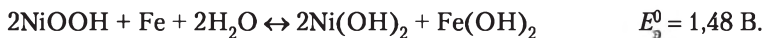
Промышленность выпускает также *щелочные аккумуляторы*. Наиболее распространенными из них являются никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы. Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательными электродами являются соответственно кадмий или железо. Ионным проводником служит 20–23%-ный раствор КОН. Суммарно уравнения реакций можно представить следующим образом:

зарядка



разрядка

зарядка



разрядка

К достоинствам никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов относятся большой срок службы (до десяти лет) и высокая механическая прочность, к недостаткам — невысокие КПД и напряжение. Никель-железные аккумуляторы дешевле никель-кадмиевых, но имеют несколько худшие показатели на единицу массы (см. табл. 11.4).

В последние годы разработаны никель-металлогидридные аккумуляторы, в которых отрицательным электродом

является гидрид металла (например,  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ). Такие аккумуляторы имеют достаточно высокие значения удельной энергии.

Активно используются и аккумуляторы с литиевым отрицательным электродом, неводными электролитами и положительным электродом на основе оксидов металлов (V, Ni, Co, Mn), которые применяют в слаботоковой аппаратуре.

Таблица 11.4

**Основные характеристики некоторых аккумуляторов**

Электрохимическая система	Среднее напряжение, В	Удельная энергия		КПД, %	Наработка, циклы
		Вт·ч/кг	Вт·ч/м <sup>3</sup>		
$\text{Pb} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{PbO}_2$	2,0–1,8	10–35	20–75	70–80	200–1000
$\text{Cd} \text{KOH} \text{NiOOH}$	1,24–1,2	10–38	40–80	55–65	500–2500
$\text{Fe} \text{KOH} \text{NiOOH}$	1,3–1,2	20–35	40–75	50–55	500–2500
$\text{MH}_x \text{KOH} \text{NiOOH}$	1,26–1,2	40–70	60–120	60–70	до 500
$\text{Zn} \text{KOH} \text{NiOOH}$	1,6–1,5	50–70	100–150	70–75	200–300
$\text{Zn} \text{ZnBr}_2 \text{Br}_2, \text{C}$	1,75–1,65	40–80	20–40	65–75	500
$\text{Na} \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \text{S}$	1,8–1,5	100–130	180–250	70–75	500–1000
$\text{Li}_x\text{C} \text{LiAsF}_6, \text{ЭК} + \text{ДЭК}^* \text{Li}_x\text{CoO}_2$	2,5–3,0	80–120	160–200	60–70	до 500

\*ЭК – этиленкарбонат, ДЭК – диэтилкарбонат.

### 11.3 Электролиз. Законы электролиза

*Электролизом* называются окислительно-восстановительные процессы, происходящие на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Сущность электролиза заключается в том, что при пропускании *постоянного тока* через раствор или расплав электролита катионы перемещаются к катоду, где вос-

становливаются, а анионы — к аноду, где окисляются. Обычно катоды изготовляют из графита, стали, Hg, Pt, Ni, аноды — из Pt, Ni, нержавеющей стали, графита, а также Ti, покрытого оксидами металлов. Как правило, используют перфорированные электроды, что позволяет увеличить их поверхность.

### Кинетика электродных процессов. Поляризация

Потенциалы электродов, измеренные в равновесных условиях, отличаются от потенциалов тех же электродов при прохождении электрического тока. Изменение потенциала электрода при прохождении электрического тока называется его *поляризацией (перенапряжением)*:

$$\Delta E = E_i - E_p,$$

где  $\Delta E$  — поляризация электрода (В);  $E_i$  — потенциал электрода при прохождении тока (В);  $E_p$  — равновесный потенциал (В).

Поляризация может наблюдаться как на катоде — *катодная поляризация*, так и на аноде — *анодная поляризация*.

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от силы протекающего через электрод тока. Согласно закону М. Фарадея сила тока пропорциональна количеству вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, т.е.

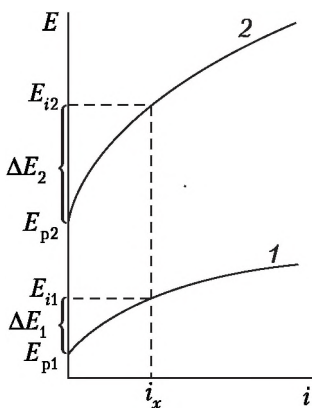


Рис. 11.6.

**Поляризационные кривые двух электродов**

скорости электрохимической реакции. Так как сила тока ( $I$ ) зависит от площади электрода ( $S$ ), то для характеристики скорости электрохимической реакции используют величину плотности тока ( $i = I/S$ ), равную отношению силы тока к площади поверхности электрода. Графическую зависимость потенциала электрода от плотности тока называют *поляризационной кривой*. На рис. 11.6 представлены поляризационные кривые двух электродов. Величину поляризации электрода можно определить по разности между потенциалом

при прохождении тока  $E_i$  и равновесным потенциалом  $E_p$ . Так, при некоторой плотности тока  $i_x$  поляризация первого электрода равна  $\Delta E_1$ , а второго электрода  $\Delta E_2$ . При одной и той же плотности тока поляризация второго электрода больше, чем первого. Из вида кривых видно, что для получения большего тока необходимо большее отклонение потенциала от его равновесного значения. Таким образом, скорость электрохимической реакции может быть увеличена повышением поляризации. Соответственно поляризация одного и того же электрода тем выше, чем больше плотность тока.

Любая электрохимическая реакция протекает как минимум в три стадии: подвод реагентов к электроду (1); собственно электрохимическая реакция (2); отвод продуктов реакции от электрода (3).

Все перечисленные стадии протекают с конечными скоростями, причем наиболее медленная из них лимитирует скорость всей электрохимической реакции. Для ее ускорения необходимо изменение потенциала электрода, т.е. его поляризация. Следовательно, возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. В зависимости от типа замедленной стадии на электроде возникает или концентрационная (первая и третья стадии), или электрохимическая поляризации (вторая стадия).

### Концентрационная поляризация

Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном пространстве при прохождении тока называется концентрационной поляризацией. В свою очередь, изменение концентрации реагирующих веществ в приэлектродном пространстве вызывается замедленностью подвода реагентов или отвода продуктов реакции. Так как по уравнению Нернста потенциал электрода пропорционален логарифму активности ионов (в разбавленных растворах концентрации ионов), то концентрационная поляризация должна быть пропорциональна разности логарифмов активностей (концентраций) ионов в приэлектродном пространстве  $a_s$  и в объеме раствора  $a_v$ :

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_s}{a_v} \approx \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_s}{c_v}.$$

С увеличением плотности тока растет разность между активностями (концентрациями) в приэлектродном пространстве и в объеме раствора и соответственно возрастает концентрационная поляризация:

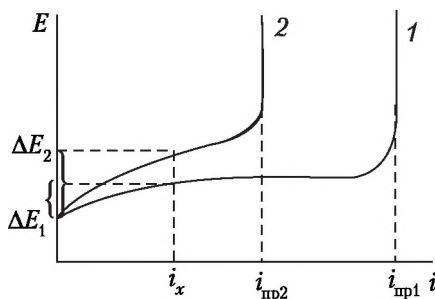
$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right),$$

где  $i_{\text{пр}}$  — предельная плотность тока;

$$i_{\text{пр}} = nFc_v D / \delta,$$

где  $c_v$  — концентрация реагента в объеме раствора;  $D$  — коэффициент диффузии реагента;  $\delta$  — толщина диффузного слоя.

Как видно из приведенных уравнений, концентрационная поляризация снижается с увеличением коэффициента диффузии и концентрации реагента, а также с уменьшением толщины диффузного слоя. Толщина этого слоя и концентрационная поляризация уменьшаются при перемешивании раствора. На рис. 11.7 приведены типичные



**Рис. 11.7. Кривые потенциал — плотность тока при концентрационной поляризации с перемешиванием (1) и без перемешивания (2)**

кривые зависимости потенциал — плотность тока для концентрационной поляризации, из которых следует, что перемешивание влияет на предельный ток и концентрационную поляризацию.

### **Электрохимическая поляризация (перенапряжение)**

Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий реакций, называ-



ется электрохимической поляризацией (перенапряжением). Замедленность электрохимических стадий объясняется существенной перестройкой структуры реагирующих частиц в ходе реакции. Электрохимические процессы проходят только тогда, когда реагирующие частицы обладают энергией, которая больше или равна энергии активации. Скорость электрохимических реакций может быть увеличена повышением температуры и применением катализатора. Энергия активации электрохимической реакции может быть также снижена при изменении потенциала электрода по сравнению с его равновесным потенциалом, т.е. при поляризации. Увеличение поляризации приводит к возрастанию плотности тока. Чем больше энергия активации процесса и чем медленнее протекает процесс при равновесии, тем большая поляризация требуется для обеспечения определенной скорости электрохимического процесса, выражаемой через плотность тока. Связь между электрохимическим перенапряжением  $\Delta E_{\text{эл}}$  и плотностью тока выражается *уравнением Тафеля* (1905 г.), которое вначале было получено эмпирически, а позднее выведено теоретически:

$$\Delta E_{\text{эл}} = a + b \cdot \lg i.$$

Константа  $b$  зависит от природы реакции и температуры и при 298 К имеет значение 0,03—0,15 (чаще всего 0,10—0,12). Константа  $a$  зависит от природы реакции, материала электрода, состава раствора и температуры. Как видно из приведенного выше уравнения,  $a = \Delta E_{\text{эл}}$  при  $i = 1$ . Константы  $a$  и  $b$  определяют из графиков зависимости поляризации от логарифма плотности тока (рис. 11.8). Кривая  $\Delta E_{\text{эл}} = f(\lg i)$  отсекает на оси ординат ( $\lg i = 1$ ) значение  $a$ , а тангенс угла наклона этой кривой  $\operatorname{tg} \alpha$  равен константе  $b$ . В табл. 11.5 приведены значения  $a$  и  $b$  для реакции катодного выделения водорода на различных металлах. Минимальное водородное перенапряжение в кислых растворах наблюдается на платине и палладии, максимальное перенапряжение — на свинце, ртути и кадмии. Перенапряжение изменяется при замене кислотных растворов на щелочные.

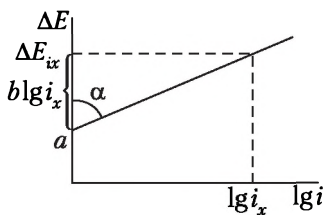


Рис. 11.8. Зависимость электрохимической поляризации электродов от  $\lg i$

Электрохимическое перенапряжение может быть снижено применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из платины, палладия и металлов группы железа. Кроме природы металла и состояния его поверхности величина поляризации (перенапряжения) зависит также от плотности тока и температуры. Повышение температуры уменьшает величину электрохимической поляризации (перенапряжения), а повышение плотности тока — увеличивает ее. При плотности тока  $0,1 \text{ А/см}^2$  перенапряжение водорода на меди составляет  $-0,85 \text{ В}$ , а при  $0,01 \text{ А/см}^2$  — только  $-0,58 \text{ В}$ .

Таблица 11.5

**Константы в уравнении Тафеля для реакции катодного выделения водорода на металлах при  $298 \text{ К}$  и  $i = 1 \text{ А/см}^2$**

Металл	Константы в растворах				Металл	Константы в растворах			
	кислотных		щелочных			кислотных		щелочных	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Pt	0,10	0,03	0,31	0,10	Ag	0,95	0,10	0,73	0,12
Pd	0,24	0,03	0,53	0,13	Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Co	0,62	0,14	0,60	0,14	Zn	1,24	0,12	1,20	0,12
Ni	0,63	0,10	0,65	0,10	Cd	1,40	0,18	1,05	0,16
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11	Hg	1,41	0,11	1,54	0,11
Cu	0,86	0,12	0,96	0,12	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25

Ниже приведены величины поляризации (перенапряжения) водорода на электродах из разных металлов в стандартных условиях и плотности тока  $0,01 \text{ А/см}^2$ :

Металл катода	Pt	Au	Fe	Cu	Zn	Hg	Sn	Pb
Перенапряжение (В)	-0,07	-0,39	-0,56	-0,58	-0,75	-1,04	-1,08	-1,09

Как видно из приведенных данных, перенапряжение водорода может достигать на некоторых электродах (особенно из Hg, Pb и Sn) весьма большой величины. Это имеет важное значение для электролиза. Благодаря перенапряжению водорода на катоде можно выделять такие металлы, которые, судя по их окислительно-восстановительным потенциалам, выделяться не должны.

Поляризация (перенапряжение) кислорода на гладком платиновом аноде при плотности тока  $0,01 \text{ А/см}^2$  состав-

ляет в кислой среде +0,40 В, а в щелочной среде достигает +1,4 В.

Поляризация наблюдается и при выделении металлов. Однако при небольших плотностях тока она обычно очень мала и ее можно не принимать во внимание.

### Последовательность электродных процессов

Для перевода различных ионов в нейтральные атомы или группы атомов требуется разное напряжение электрического тока. Одни ионы легче теряют свои заряды, другие труднее. Чем меньше величина стандартного электродного потенциала, тем труднее при прочих равных условиях разряжаются катионы на катоде. Легче всего разряжаются ионы  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ; труднее всего  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Rb}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$  (см. табл. 11.1). Чем больше величина стандартного электродного потенциала, тем труднее разряжаются анионы на аноде.

Если в растворе одновременно находятся ионы нескольких металлов, то на катоде в первую очередь разряжаются ионы того металла, у которого величина стандартного электродного потенциала больше. Например, из раствора, содержащего ионы  $\text{Sn}^{2+}$  ( $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136$  В) и  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$  В), при прочих равных условиях, сначала выделится металлическая медь, имеющая больший электродный потенциал. Однако величина электродного потенциала металла зависит от концентрации его ионов в растворе. Поэтому выделение металла с меньшим электродным потенциалом может происходить раньше, чем выделение металла с большим электродным потенциалом, если концентрация последнего мала по сравнению с первым.

На аноде в первую очередь будут разряжаться анионы с меньшим электродным потенциалом. Например, из раствора, содержащего ионы йода ( $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,621$  В) и хлора ( $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,359$  В), сначала выделится йод.

В водных растворах солей, кроме ионов соли, всегда имеются еще и ионы воды ( $\text{H}^{+}$  и  $\text{OH}^{-}$ ). Исходя из величин стандартных электродных потенциалов, ионы водорода будут разряжаться на катоде раньше, чем ионы всех металлов, имеющих меньшие потенциалы. Потенциал процесса восстановления водорода, как известно, зависит от концентрации его ионов в растворе и для случая нейтральной среды ( $\text{pH} = 7$ ) равен  $-0,41$  В. Следовательно, на катоде из нейтрального раствора будут выделяться все металлы,

имеющие электродный потенциал больший, чем указанное значение (начиная приблизительно с олова). Катионы металлов (начиная с титана  $E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^0 = -1,628 \text{ В}$ ), имеющие значительно меньший потенциал, чем  $-0,41 \text{ В}$ , на катоде разряжаться не будут, а произойдет выделение водорода. Если потенциал металла близок по величине к  $-0,41 \text{ В}$  (такие металлы, как  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ni}$ ), то в зависимости от концентрации раствора и условий электролиза (плотности тока, температуры, состава раствора и т.д.) возможно как восстановление металла, так и выделение водорода. Нередко наблюдается совместное выделение металла и водорода.

Рассмотрим поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка, приведенные на рис. 11.9. Как видно из поляризационной кривой, равновесный потенциал цинкового электрода отрицательнее потенциала водородного электрода, поэтому при малых плотностях тока на катоде выделяется лишь только водород.

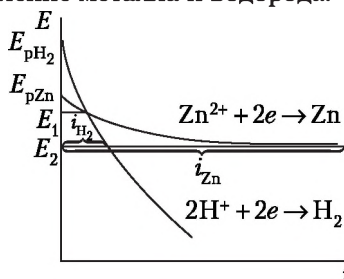


Рис. 11.9. Поляризационные кривые катодного выделения  $\text{H}_2$  и  $\text{Zn}$

Но водородное перенапряжение электрода больше, чем перенапряжение цинкового электрода, поэтому при повышении плотности тока начинает выделяться на электроде и цинк. При потенциале  $E_1$  плотности токов выделения водорода и цинка одинаковы, а при потенциале  $E_2$  плотность тока выделения  $\text{Zn}$  значительно превышает плотность тока выделения водорода и на электроде выделяется, в основном, цинк.

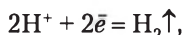
Таким образом, при электролизе растворов солей на катоде могут протекать следующие процессы:

- 1) восстановление ионов металлов:

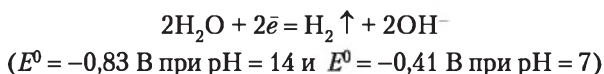


- 2) выделение водорода:

в сильноокислой среде (большая концентрация ионов  $\text{H}^+$ )



в нейтральной или щелочной среде могут восстанавливаться молекулы воды:

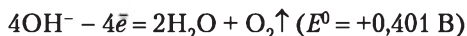


У анода могут разряжаться или ионы кислотных остатков, или гидроксидные ионы воды ( $\text{OH}^-$ ). Не следует также забывать, что материал анода в процессе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным и активным анодами. *Инертным (нерастворимым)* называется *анод*, материал которого не окисляется в процессе электролиза, например, графит, уголь, платина. *Активным (растворимым)* называется *анод*, материал которого окисляется в процессе электролиза. При использовании активного анода происходит окисление (растворение) самого материала, из которого он сделан.

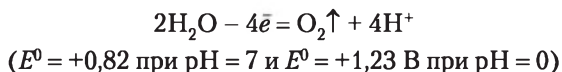
На инертном аноде при электролизе водных растворов сильных щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фтористоводородной кислоты и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода.

Протекающие при этом электрохимические реакции могут быть описаны следующими уравнениями:

а) в сильнощелочной среде окисляются ионы гидроксида:



б) в нейтральной и кислой среде окисляются молекулы воды:



В рассматриваемых случаях электрохимическое окисление воды является энергетически более выгодным процессом, так как кислородсодержащие анионы или не способны окисляться, или их окисление происходит при очень высоких потенциалах. Например, стандартный потенциал окисления иона  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}} = +2,01$  В) значительно превышает стандартный потенциал окисления воды при рН = 7 ( $E^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}} = +0,82$  В). Стандартный потенциал окисления ионов фтора еще больше — 2,87 В.

При электролизе с нерастворимым анодом на электроде может окисляться ион  $\text{OH}^-$  и другие ионы или недиссоциированные молекулы восстановителей, присутствующих в растворе. Рассмотрим поляризационные кривые

анодного выделения кислорода и хлора, приведенные на рис. 11.10. Как видно из рис. 11.2, потенциал кислородного электрода в широкой области pH отрицательнее потенциалов галогенидных ионов (за исключением иона  $I^-$ ). Однако при наличии в растворе ионов галогенов, вследствие высокой поляризации реакции выделения кислорода, на аноде в первую очередь выделяется йод, затем — бром. При наличии ионов  $Cl^-$  в растворе при малых плотностях тока идет выделение кислорода, при высоких плотностях тока наряду с этой реакцией протекает окисление ионов  $Cl^-$  и выделение  $Cl_2$ . При потенциале  $E_1$  плотности токов выделения хлора и кислорода одинаковы, а при потенциале  $E_2$  (высокая плотность тока) выделяется в основном хлор. Таким образом, при электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода разряжаются анионы ( $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$  и др.) с выделением  $Cl_2$ ,  $I_2$ , S и т.п.

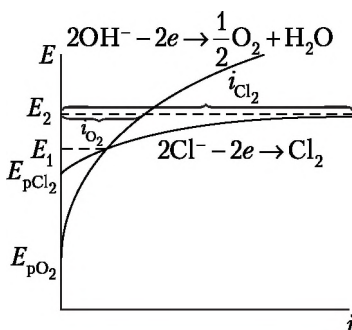


Рис. 11.10. Поларизационные кривые анодного выделения  $O_2$  и  $Cl_2$

## Типичные примеры электролиза различных соединений

### 1. Электролиз водного раствора иодида калия (KI) с угольным анодом

Иодид калия находится в растворе в виде ионов  $K^+$  и  $I^-$ . При пропускании тока ионы  $K^+$  передвигаются к катоду, ионы  $I^-$  — к аноду. Но так как калий стоит в ряду напряжений гораздо раньше водорода (см. табл. 9.1), то у катода разряжаются не ионы калия ( $E_{K^+/K}^0 = -2,925$  В), а ионы водорода ( $E_{2H^+/H_2}^0 = -0,41$  В), образовавшиеся при диссоциации (разложения) воды. Таким образом, у катода выделяется газообразный водород. По мере разряда ионов водорода диссоциируют все новые молекулы воды, вследствие чего у катода накапливаются гидроксидные ионы (освобождающиеся из молекулы воды), а также ионы  $K^+$ , непрерывно перемещающиеся к катоду. Образуется раствор КОН. У анода происходит выделение иода ( $E_{I_2/2I^-}^0 = +0,621$  В), так как ионы  $I^-$  на аноде окисляются легче, чем происхо-

дит разложение воды при  $pH = 7$  ( $E_{O_2+4H^+/2H_2O}^0 = +0,82$  В). В промышленности таким образом из вод подземных озер Восточной Сибири получают до 90% всего производимого в нашей стране йода. По аналогичному способу электролизом получают бром и хлор.

Общая схема электролиза йодида калия  $KI$  выглядит следующим образом:

$KI$ (в растворе $K^+ + I^-$ )	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-$ (KOH)	$2I^- - 2\bar{e} = I_2$

### 2. Электролиз водного раствора сульфата калия ( $K_2SO_4$ ) с угольным анодом

В результате процесса диссоциации водный раствор  $K_2SO_4$  при  $pH = 7$  содержит ионы  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H^+$  и  $OH^-$ . Так как в этих условиях ионы  $K^+$  ( $E_{K^+/K}^0 = -2,925$  В) разряжаются труднее, чем ионы  $H^+$  ( $E_{2H^+/H_2}^0 = -0,41$  В), а ионы  $SO_4^{2-}$  ( $E_{S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}}^0 = +2,01$  В) труднее, чем ионы  $OH^-$  ( $E_{O_2+4H^+/2H_2O}^0 = +0,82$  В), то при пропускании электрического тока у катода будут восстанавливаться ионы водорода, у анода — окисляться гидроксидные группы, т.е. фактически будет протекать электролиз воды. Вследствие разряда водородных и гидроксидных ионов воды и непрерывного перемещения ионов  $K^+$  к катоду, а ионов  $SO_4^{2-}$  к аноду, у катода образуется раствор гидроксида калия (KOH), а у анода — раствор серной кислоты ( $H_2SO_4$ ).

Общая схема электролиза  $K_2SO_4$  выглядит следующим образом:

$K_2SO_4$ (в растворе $2K^+ + SO_4^{2-}$ )	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-$ (KOH)	$2H_2O - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 4H^+$ ( $H_2SO_4$ )

Количество соли в растворе остается без изменения.

### 3. Электролиз водного раствора сульфата меди ( $CuSO_4$ ) с угольным анодом

Раствор содержит ионы  $Cu^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , а также ионы  $H^+$  из-за диссоциации воды и гидролиза соли и  $OH^-$



из-за диссоциации воды. Из-за гидролиза соли pH этого раствора около 4. При пропускании тока ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  перемещаются к катоду, а ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  — к аноду. Так как стандартный электродный потенциал пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ ) больше электродного потенциала пары  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  при  $\text{pH} = 4$  ( $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,23 \text{ В}$ ), то, принимая от катода по два электрона, ионы  $\text{Cu}^{2+}$  превращаются в нейтральные атомы, выделяющиеся из раствора. Катод постепенно покрывается медью. Так как стандартный электродный потенциал ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}}^0 = +2,01 \text{ В}$ ) больше электродного потенциала разложения воды при  $\text{pH} = 4$  ( $E_{\text{O}_2+4\text{H}^+}/2\text{H}_2\text{O}^0 = 1,228 - 0,059 \text{ pH} = 1,228 - 0,059 \cdot 4 = +0,995 \text{ В}$ ), то на аноде происходит выделение кислорода.

Общая схема электролиза водного раствора  $\text{CuSO}_4$  выглядит следующим образом:

$\text{CuSO}_4$ (в растворе $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ )	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ (\text{H}_2\text{SO}_4)$

#### 4. Электролиз водного раствора сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ) с медным анодом

Особым образом протекает электролиз, если анод сделан из того же металла, соль которого находится в растворе. В этом случае на аноде никакие ионы не разряжаются, но сам анод постепенно растворяется. Весь процесс сводится к выделению меди ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ ) на катоде, так как ее электродный потенциал больше, чем потенциал выделения водорода ( $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,23 \text{ В}$ ) из воды при  $\text{pH} = 4$ , и к постепенному растворению медного анода, поскольку электродный потенциал меди меньше, чем потенциал выделения кислорода ( $E_{\text{O}_2+4\text{H}^+}/2\text{H}_2\text{O}^0 = +0,995 \text{ В}$ ) из воды при  $\text{pH} = 4$ . Количество  $\text{CuSO}_4$  в растворе остается неизменным.

Общая схема электролиза водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с растворимым медным анодом выглядит следующим образом:



CuSO <sub>4</sub> (в растворе Cu <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$

Эта методика применяется для выделения чистых и сверхчистых металлов посредством многократного повторного электролиза, при котором катод с выделившимся на нем металлом становится анодом. Такие операции электролиза выполняют неоднократно и последовательно. Технически процесс называют *рафинированием* или *аффинажем*.

### Законы электролиза

Законы электролиза (М. Фарадей, 1834 г.) следующие.

**1. Массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе раствора, прямо пропорциональны количеству прошедшего через раствор электричества.**

**2. Одно и то же количество электричества при электролизе растворов с различными химическими соединениями выделяет на электродах разные вещества в количествах, пропорциональных их молярным массам эквивалентов.**

**3. Для выделения на электроде из раствора электролита одной молярной массы эквивалентов любого вещества нужно пропустить через раствор 96 500 Кл электричества:**

$$m = (I \cdot \tau \cdot M_{\text{э}}) / F \quad \text{или} \quad V = (I \cdot \tau \cdot V_{\text{э}}) / F,$$

где  $m$  — масса восстановленного или окисленного вещества (г);  $I$  — сила пропускаемого тока (А);  $\tau$  — время электролиза (с);  $M_{\text{э}}$  — молярная масса эквивалентов вещества (г/моль);  $V$  — объем восстановленного или окисленного газа (л);  $V_{\text{э}}$  — эквивалентный объем газа (л/моль);  $F$  — постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль).

На основе использования вышеуказанных законов можно производить целый ряд расчетов, связанных с процессом электролиза.

**Пример 11.5.** Сколько граммов меди (Cu) выделится на катоде при пропускании через водный раствор сульфата меди (CuSO<sub>4</sub>) тока силой 5 А в течение 10 мин (600 с)?

*Решение.*

Определим количество протекшего через раствор электричества:

$$Q = I \cdot \tau$$

$$Q = 5 \cdot 600 = 3000 \text{ Кл.}$$

Молярная масса эквивалентов меди равна

$$M_{\text{Э, Cu}} = M_{\text{Cu}} / n = 63,54 / 2 = 31,77 \text{ г/моль,}$$

где  $n$  – число принимаемых или отдаваемых веществом электронов соответственно при его восстановлении или окислении.

Следовательно, 96 500 Кл выделяют 31,77 г меди. Искомое количество меди:

$$m = (M_{\text{Э, Cu}} \cdot Q) / F = (31,77 \cdot 3000) / 96\,500 = 0,98 \text{ г.}$$

**Пример 11.6.** Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты или воды ток силой 10 А, чтобы получить при нормальных условиях 5,6 л водорода ( $\text{H}_2$ )?

*Решение.*

Находим количество электричества, которое должно пройти через раствор, чтобы из него выделилось 5,6 л водорода. Так как молярный объем эквивалентов водорода ( $V_{\text{Э, H}_2}$ ) при нормальных условиях составляет 11,2 л, то искомое количество электричества будет равно

$$Q = (F \cdot V_{\text{H}_2}) / V_{\text{Э, H}_2} = (96\,500 \cdot 5,6) / 11,2 = 48\,250 \text{ Кл.}$$

Определим время прохождения тока:

$$\tau = Q / I = 48\,250 / 10 = 4825 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин } 25 \text{ с.}$$

**Пример 11.7.** При пропускании тока через водный раствор соли серебра на катоде за 10 мин (600 с) выделился 1 г серебра (Ag). Определим силу тока.

*Решение.*

Молярная масса эквивалентов Ag равна 107,9 г. Для выделения 1 г серебра через раствор должно пройти  $96\,500 : 107,9 = 894$  Кл. Отсюда сила тока составляет

$$I = Q / \tau = 894 / 600 = 1,5 \text{ А.}$$

**Пример 11.8.** Найдём молярную массу эквивалентов олова (Sn), если при токе 2,5 А из раствора хлорида олова(II) ( $\text{SnCl}_2$ ) за 30 мин (1800 с) выделилось 2,77 г олова.

*Решение.*

Количество электричества, прошедшее через раствор за 30 мин, равно

$$Q = I \cdot \tau = 2,5 \cdot 1800 = 4500 \text{ Кл.}$$

Так как для выделения одной молярной массы эквивалентов вещества требуется 96 500 Кл, то молярная масса эквивалентов олова составляет

$$M_{\text{Э, Sn}} = (m \cdot F) / Q = (2,77 \cdot 96\,500) / 4500 = 59,4 \text{ г.}$$

На практике электролиз требует больше времени, чем это вычисляется по вышеуказанной формуле Фарадея. Причина заключается в том, что наряду с главной реакцией на электродах происходят различные побочные процессы (например, разрядка других ионов и т.п.). Необходимы дополнительные затраты электричества на поляризацию электродов и для преодоления омического падения напряжения. Поэтому коэффициент полезного действия тока (называемый иначе *выход по току* или *эффективность тока*) почти всегда меньше 100%.

Наименьшее напряжение, которое необходимо приложить к электродам для обеспечения непрерывного электролиза определенного электролита, называется его *напряжением разложения*. Значения этой величины зависят от природы катионов и анионов, входящих в состав электролита. Величины напряжений разложения различных электролитов приведены в табл. 11.6.

Таблица 11.6

**Напряжения разложения 1 мг-экв./л растворов  
некоторых электролитов**

Электролит	Напряжение разложения (В)	Электролит	Напряжение разложения (В)	Электролит	Напряжение разложения (В)
ZnSO <sub>4</sub>	2,35	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,52	HCl	1,31
ZnBr <sub>2</sub>	1,80	AgNO <sub>3</sub>	0,70	HBr	0,94
CdSO <sub>4</sub>	2,03	CuSO <sub>4</sub>	1,36	HI	0,52
CdCl <sub>2</sub>	1,88	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,67	NaOH	1,69
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,98	HNO <sub>3</sub>	1,69	KOH	1,67
NiSO <sub>4</sub>	2,09	HClO <sub>4</sub>	1,65	NH <sub>4</sub> OH	1,74
NiCl <sub>2</sub>	1,85	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,70		

### 11.4. Коррозия. Защита металлов от коррозии

*Коррозия* — это самопроизвольное разрушение металла в результате физико-химического воздействия на него окружающей среды, которое протекает с уменьшением энергии Гиббса системы.

Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 15% от ежегодного их выпуска, т.е. за шесть-семь лет теряется годовое производство металлов в мировом масштабе.

По механизму коррозионных процессов в зависимости от свойств коррозионной среды различают два основных вида коррозии:

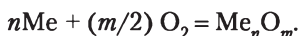
- *химическая коррозия*, протекающая в средах, не проводящих электрический ток (газовая коррозия и коррозия в неэлектролитах);
- *электрохимическая коррозия*, осуществляющаяся в средах с ионной проводимостью (анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя).

При коррозии происходит гетерогенное окисление металла, сопровождаемое восстановлением одного или нескольких компонентов среды. Если среда неэлектропроводна, то возможна химическая коррозия.

### Химическая коррозия

Химическая коррозия состоит в воздействии газообразных окислителей (кислород, галогены) на металл или паровых веществ под действием высоких температур в отсутствии влаги. Химическая коррозия возникает при контакте металла с агрессивной органической жидкостью, неэлектролитом, которой, например, является сернистая нефть.

При коррозии металла в атмосфере кислорода уравнение реакции окисления можно записать в общем виде:



Процесс может протекать при условии, если энергия Гиббса меньше нуля  $\Delta G < 0$ . Энергия Гиббса простого вещества — кислорода по определению равна нулю, поэтому  $\Delta G$  реакции рассчитывают по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{mRT}{2} \ln \bar{p}_{\text{O}_2},$$

где  $\Delta G^0$  — стандартная энергия Гиббса реакции (приведена в справочниках);  $\bar{p}_{\text{O}_2}$  — относительное парциальное давление кислорода.

Для большинства металлов стандартная энергия Гиббса их окисления (при атмосферном давлении) ниже нуля, что говорит о возможности протекания коррозии металлов. Величина  $\Delta G > 0$ , при которой коррозия невозможна, может быть при очень низком давлении  $\text{O}_2$ , что практически не реально. Термодинамический расчет указывает на возможное направление процесса, но не на его скорость.

В процессе окисления металла или сплава на его поверхности образуется оксидная пленка (окалина), мешаю-

щая диффузному процессу проникновения кислорода к металлу. Через окалину диффундирует окислитель ( $O_2$ ), а в противоположном направлении одновременно протекает диффузия ионов металла к поверхности. Атомы кислорода в пленке ионизируются:  $O + 2\bar{e} = O^{2-}$  и с ионами металла ( $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ ) образуют оксиды, располагающиеся на поверхности металла по типу пленки. Скорость окисления определяется сплошностью и защитными свойствами поверхностной пленки и зависит от наличия в ней трещин и т.д. Поскольку пленки продуктов коррозии обычно хрупки и малопластичны, образование трещин, в известной степени, зависит от того, претерпевает ли пленка в процессе роста растяжения, благоприятствующие ее разрушению, или же она образуется в условиях сжатия. Это, в свою очередь, зависит от соотношения между объемами продуктов коррозии  $V_{ок}$  и металла  $V_{Me}$ , из которого они образовались:

$$\frac{V_{ок}}{V_{Me}} = \frac{M_{ок}\rho_{Me}}{nM_{Me}\rho_{ок}},$$

где  $V_{ок}$  и  $V_{Me}$  — объемы оксида и металла соответственно;  $M_{ок}$  и  $M_{Me}$  — молярные массы оксида и металла соответственно;  $\rho_{ок}$  и  $\rho_{Me}$  — плотности оксида и металла соответственно;  $n$  — число атомов металла в молекуле оксида.

Если  $V_{ок} / V_{Me} < 1$ , то образующаяся пленка не может быть сплошной и защищать металл от дальнейшей коррозии. Толщина пленки пропорциональна времени окисления:

$$\delta = k \cdot t,$$

где  $\delta$  — толщина пленки;  $k$  — константа;  $t$  — время окисления.

У щелочных и щелочноземельных металлов этот закон линейного роста толщины пленки во времени полностью наблюдается. При росте температуры скорость окисления этих металлов резко возрастает, так как пленка препятствует отводу теплоты, выделяющейся в процессе реакции, что приводит к дополнительному нагреву металла и способствует ускорению его коррозии. Линейное увеличение толщины пленки во времени также характерно для ванадия, вольфрама и молибдена, при высоких температурах образующих летучие оксиды.

Для металлов, у которых в результате химической коррозии получаются сплошные пленки ( $V_{ок} / V_{Me} > 1$ ), про-

цесс коррозии будет тормозиться диффузией реагентов через пленку. По мере утолщения пленки дальнейший рост ее будет все время замедляться. Для таких металлов (Fe, Co, Ni, Mn, Ti) наиболее характерна параболическая зависимость для кинетики окисления, которая в простейшем случае (исключая начальный период роста пленки) определяется выражением:

$$\delta^2 = kDc_{O_2}t,$$

где  $k$  – константа;  $D$  – коэффициент диффузии иона;  $c_{O_2}$  – концентрация кислорода в газе.

Для ряда металлов (Zn, Al, Cr) установлена логарифмическая зависимость роста пленки во времени:

$$\delta = k \cdot \ln t.$$

Пленки у таких металлов обладают высокими защитными свойствами. Различают тонкие, средние и толстые пленки. Толщина тонких пленок составляет от толщины монослоя молекул до 40 нм. Такие пленки на поверхности металлов не видимы. Пленки средней толщины 40–50 нм уже вполне соизмеримы с длиной волны видимых световых лучей и поэтому окрашены. Толстые пленки могут достигать значительной толщины (например, окалина на стали, толстослойные анодные пленки на алюминиевых сплавах).

Скорость коррозии возрастает с увеличением температуры из-за повышения коэффициента диффузии и изменения защитных свойств пленки. Быстрое разрушение защитной пленки часто вызывают резкие температурные перепады. Это связано, прежде всего, с различными коэффициентами линейного расширения металла и пленки.

Таким образом, для надежной защиты металла от коррозии необходимо, чтобы пленка имела оптимальную толщину, могла тормозить диффузию агрессивного реагента и встречную диффузию ионов металла, была бы эластичной, имела хорошую адгезию к металлу (или сплаву) и одинаковый с ним коэффициент линейного расширения.

### Электрохимическая коррозия

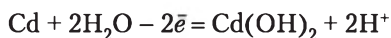
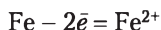
Электрохимическая коррозия состоит из двух процессов: анодного и катодного. При анодном процессе атомы металла становятся ионами и переходят непосредственно в раствор. При катодном процессе остающиеся в металле избыточные электроны присоединяются к какому-либо акцептору

или деполяризатору. Этот процесс подобен процессам, протекающим в гальванических элементах, но при электрохимической коррозии отсутствует внешняя цепь; электроны остаются в корродирующем металле; реакция протекает с выделением теплоты (не передается в виде работы).

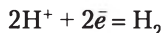
Электрохимическая коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если энергия Гиббса  $\Delta G < 0$ . Электродвижущая сила (ЭДС) равна разности потенциалов окислителя и восстановителя. Коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя ( $E_{\text{ок}}$ ) больше потенциала восстановителя-металла ( $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ ):

$$E_{\text{ок}} > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$$

Примеры анодных процессов:



Примеры катодных процессов:



Так как электрохимическая коррозия протекает через несколько взаимосвязанных стадий, то скорость ее зависит от скорости самой медленной — *лимитирующей стадии*. Поскольку коррозионные элементы являются короткозамкнутыми микроэлементами, движение электронов в металле не может быть лимитирующей стадией процесса. Движение ионов в растворе обычно также не лимитирует процесс коррозии ввиду очень малого расстояния между микроэлементами. Следовательно, лимитирующими стадиями могут быть или реакции анодного окисления металла, или реакции катодного восстановления окислителя, или и те и другие одновременно.

Рассмотрим случай коррозии с лимитирующей *катодной реакцией*. Так как растворимость кислорода в воде мала (при  $25^\circ\text{C}$  и  $\bar{p}_{\text{O}_2} = 21$  кПа растворимость  $\text{O}_2$  в воде составляет  $2,6 \cdot 10^{-7}$  моль/л), то катодное восстановление кислорода обычно ограничивается скоростью его диффузии и реакция протекает с концентрационной поляризацией.



Поэтому максимальная скорость восстановления кислорода и соответственно максимальная скорость коррозии определяется предельной плотностью тока  $i_{\text{пр}}$  восстановления кислорода по следующему уравнению:

$$i_{\text{пр}} = 4FD_{\text{O}_2}c_{\text{O}_2}\delta^{-1},$$

где  $F$  — постоянная Фарадея 96 500 Кл;  $D_{\text{O}_2}$  — коэффициент диффузии кислорода;  $c_{\text{O}_2}$  — концентрация кислорода в растворе;  $\delta$  — толщина диффузного слоя.

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией растет с увеличением коэффициента диффузии, растворимости кислорода и при перемешивании раствора (уменьшается  $\delta$ ). Кривая зависимости скорости коррозии от температуры проходит через максимум при 70–80°C. Это обусловлено увеличением коэффициента диффузии кислорода и уменьшением растворимости кислорода в воде при повышении температуры.

Для борьбы с коррозией металла, контролируемой скоростью восстановления кислорода, следует снижать его концентрацию в растворе, путем введения восстановителей. Скорость коррозии можно также снизить, изолируя металл от кислорода тем или иным способом.

Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то процесс коррозии протекает как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. Если кислород в системе отсутствует или быстро расходуется в результате коррозии, то коррозия протекает лишь с выделением водорода. Ввиду большой подвижности ионов  $\text{H}^+$  обычно стадия подвода не лимитирует реакцию катодного окисления водорода. Таким образом, скорость процесса определяется скоростью собственной реакции восстановления ионов водорода. Скорость катодного выделения водорода возрастает с увеличением температуры и концентрации ионов водорода (снижением pH). На скорость этого процесса заметно влияет природа катодных участков. Некоторые металлы (например, платина, кобальт, никель и др.) катализируют выделение водорода и катодный процесс на них протекает с высокими скоростями. Поэтому если в составе металла или сплава находятся металлы, катализирующие процесс выделения водорода, то коррозия может ускоряться за счет этих компонентов в сплаве. Влияние природы металла на скорость выделения водорода



количественно можно оценить по перенапряжению водорода на различных металлах. Чем ниже перенапряжение водорода, тем большей каталитической активностью обладает металл и тем больше скорость выделения на нем водорода и соответственно выше скорость его коррозии. Таким образом, скорость коррозии с выделением водорода может быть замедлена снижением температуры, уменьшением концентрации ионов  $H^+$ , очисткой металла от примесей, катализирующих выделение водорода, а также изоляцией поверхности металла. Перемешивание раствора практически не влияет на скорость выделения водорода.

Скорость коррозии металлов может лимитироваться также скоростью анодного процесса. В этом случае важнейшим фактором, резко тормозящим коррозию металлов, является пассивность металла.

*Пассивность металла* проявляется в заторможенности взаимодействия металла со средой, обусловленная действием так называемых пассиваторов — агрессивных реагентов, хемосорбирующихся на поверхности металла и образующих с ним твердофазные химические соединения. Это препятствует растворению металлов, их окислению. Различают оксидную, солевую и другие пассивации металлов. Наиболее важна оксидная пассивация металлов, поскольку самый распространенный пассиватор — кислород.

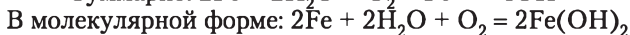
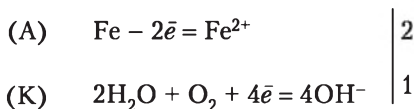
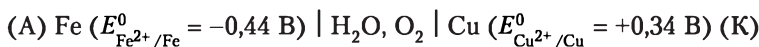
Оксидный барьер устойчив в сухом негорячем воздухе, но в присутствии воды атомы металла могут образовывать помимо пассивирующих оксидов растворимые катионы. Тогда пассивирование металла либо не наступает, либо нарушается. В этом случае коррозия данного металла протекает тем быстрее, чем выше его электродный потенциал. Для железа потенциал пассивации относительно водородного электрода равен 0,6–0,7 В. У легко пассивирующихся металлов (Al, Ni, Cr, Ti, Mo) критический потенциал пассивации на несколько десятых вольта меньше. Потенциал именуется критическим, поскольку при этом значении электродного потенциала молекулы воды, соприкасаясь с металлом, электрохимически распадаются и их кислородные атомы образуют с металлом оксиды.

Пассивация металлов способствует легированию более легко пассивирующимся химическим элементом, повышение электродного потенциала до критического значения, увеличение концентрации пассиватора вблизи поверхности металла. Пассиваторами в воде могут быть окислители,

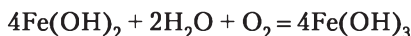
анионы труднорастворимой соли данного металла. Однако окислители играют двойную роль в коррозионных процессах. С одной стороны, они могут восстанавливаться и этим ускорять процесс коррозии металлов, а с другой — вызвать пассивность металла и резкое торможение коррозии. Некоторые ионы, например,  $\text{Cl}^-$ , наоборот, активизируют металлы, препятствуя их пассивации.

**Пример 11.9.** Электрохимическая коррозия железа (Fe), содержащего в качестве примеси медь (Cu), протекает следующим образом.

1. Нейтральная среда (влажный воздух):

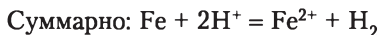
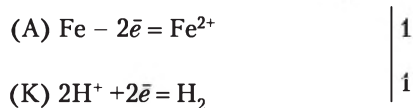


Далее  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  подвергается воздействию влаги и кислорода воздуха:



Образовавшийся гидроксид железа(III) переходит затем в  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FeOOH}$  (ржавчина).

2. Кислая среда:



Коррозия наносит большой экономический ущерб, поэтому защита металлов от коррозии имеет очень важное значение. **Методы защиты от коррозии** весьма разнообразны:

- легирование металлов (введение хрома, никеля, титана, меди и т.п.), вызывающее их пассивность;
- механическая защита путем нанесения на металл слоя масла, краски, лака, эмали и т.д. Краски, растворенные в льняном масле, при высыхании образуют плотное сетча-

тое покрытие. Пленки, полученные при высыхании лаков и красок с растворителем, включающим полимеры, предохраняют металл от ржавчины значительно хуже, так как они имеют довольно большие поры, через которые  $O_2$ ,  $CO_2$ , и влага воздуха проникают к поверхности железа и разрушают его;

- химическая защита — нанесение химическим путем на поверхность изделия различных пленок (оксидные, фосфатные и др.);

- электрохимическая защита — покрытие защищаемого металла слоем другого металла. При этом иногда защита осуществляется менее активным металлом (катодное покрытие), а иногда — более активным (анодное покрытие). При нарушении целостности анодного покрытия разрушается покрытие, а металл остается защищенным. При нарушении целостности катодного покрытия разрушается защищаемый металл;

- протекторная защита — присоединение протектора (более активного металла, являющегося анодом) к защищаемой металлической конструкции, работающей в воде или почве (становится катодом). В результате протектор разрушается, а защищаемая конструкция предохраняется от коррозии. Этот метод наиболее часто применяется для защиты трубопроводов;

- катодная защита, при которой внешним током защищаемую деталь присоединяют к катоду внешнего источника постоянного тока, а к аноду — дополнительный электрод или конструкцию из металлического лома. Материал этой дополнительной конструкции при коррозии окисляется, а защищаемая деталь, являющаяся катодом, не корродирует;

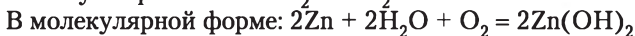
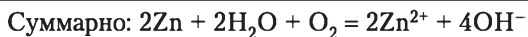
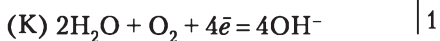
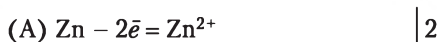
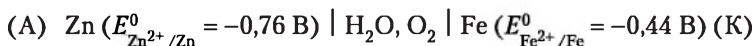
- применение ингибиторов — веществ, замедляющих коррозию. Ингибиторами коррозии являются соединения хрома(VI), некоторые гетерополисоединения на основе молибдена, вольфрама и др.;

- регулирование состава коррозионной среды.

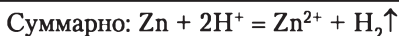
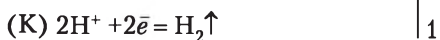
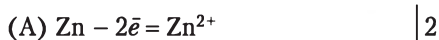
При электрохимической защите металла (железо) наиболее часто используются цинковое анодное покрытие (оцинкованное железо) или оловянное катодное покрытие (луженое железо). При нарушении этих покрытий происходят следующие процессы.

*При нарушении анодного покрытия оцинкованного железа:*

- 1) в нейтральной среде (влажный воздух):



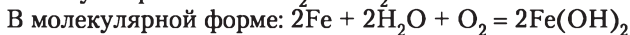
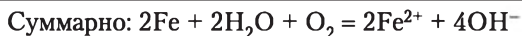
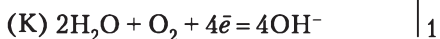
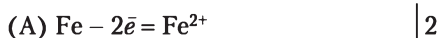
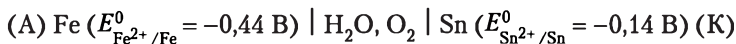
2) в кислой среде:



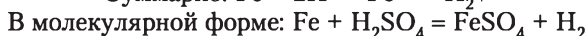
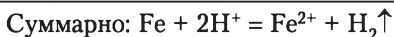
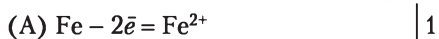
В результате нарушения целостности цинкового покрытия Zn становится анодом, а Fe — катодом. Происходит дальнейшее разрушение цинкового покрытия, а железо не разрушается, на нем происходит выделение водорода или восстановление кислорода.

*Луженого железа при нарушении катодного покрытия:*

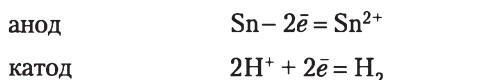
а) в нейтральной среде (влажный воздух):



б) в кислой среде:



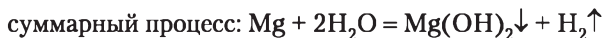
Известно, что потенциалы металлов зависят от состава растворов электролита. Характер защитного покрытия может меняться в зависимости от pH среды. В кислой среде потенциал водорода становится отрицательнее, чем потенциал олова, поэтому его восстановление становится не возможным. В этих условиях олово — анод:



В белой жести — луженом железе, используемом при изготовлении консервных банок, в случае нарушения покрытия анодом становится олово. Растворяясь в кислой среде, олово в виде соли попадает в организм человека с консервированными продуктами.

К счастью, неорганические соединения  $\text{Sn}^{2+}$  не отличаются особой токсичностью.

*Пример протекторной защиты от коррозии.* От коррозии широко используют протекторную защиту. На нефтяных промыслах (например, «Нефтяные камни» в Каспийском море) используют протекторы, представляющие собою слитки сплава Mg и Al, т.е. металлов, химически более активных, чем железо. Протекторы навешивают на погруженные в морскую воду части стальных эстакад. В результате возникновения разности потенциалов между электродами: железным (эстакада) и магний-алюминиевым (протектор) — протектор растворяется, а железный электрод не расходует, так как на нем концентрируются электроны растворяющегося протектора и за их счет образуется молекулярный водород (ион  $\text{H}^+$  из воды «разряжается» на более электроположительном металле):



Образующийся на протекторе гидроксид магния быстро смывается морской водой и не мешает дальнейшему растворению магния (или алюминия). Таким образом, железо не корродирует. Аналогично защищают корпус кораблей, различные установки, трубопроводы и др.

## Рекомендуемая литература

*Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. — М. : Высшая школа, 2004. — 640 с.

*Бережной, А. И.* Химия : учеб. пособие / А. И. Бережной, И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Высшая школа, 2005. — 191 с.

*Гиллесли, Р.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул / Р. Гиллесли, И. Харгиттай. — М. : Мир, 1992. — 296 с.

*Горбунов, А. И.* Теоретические основы общей химии : учебник / А. И. Горбунов [и др.]. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. — 520 с.

*Гуров, А. А.* Химия / А. А. Гуров. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. — 777 с.

*Карапетьянц, М. Х.* Общая и неорганическая химия : учебник / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Высшая школа, 2000. — 592 с.

*Карапетьянц, М. Х.* Строение вещества / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Высшая школа, 1978. — 300 с.

*Коровин, Н. В.* Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. — М. : Высшая школа, 2003. — 559 с.

*Некрасов, Б. В.* Основы общей химии : в 2 т. / Б. В. Некрасов. — М. : Химия, 1972—1973.

Популярная библиотека химических элементов : в 2 кн. — М. : Химия, 1977. — 1074 с.

*Росин, И. В.* Химия : мультимедийный учебник / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Международный центр инновационных образовательных технологий, 2008.

*Соловьев, С. Н.* Начала химии: Элементы строения вещества : конспект лекций, задачи и упражнения / С. Н. Соловьев. — М. : Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004.

*Третьяков, Ю. Д.* Неорганическая химия : в 2 т. : учебник / Ю. Д. Третьяков [и др.]. — М. : Химия, 2001. — 1055 с.

*Турова Н. Я.* Неорганическая химия в таблицах / Н. Я. Турова. — М. : 2002. — 140 с.

*Турьян, Я. И.* Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я. И. Турьян. — М. : Химия, 1989. — 243 с.

*Угай, Я. А.* Общая и неорганическая химия : учебник / Я. А. Угай. — М. : Высшая школа, 2003. — 527 с.

*Фримантл, М.* Химия в действии : в 2 т. / М. Фримантл. — М. : Мир, 1998. — 1144 с.

*Хаускрофт, Р.* Современный курс общей химии : в 2 т. / Р. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002. — 1067 с.

Химическая энциклопедия : в 5 т. — М. : Российская энциклопедия, 1999.

Химия в высшей школе: Неорганическая химия : сборники методических материалов : ч. I—III / под ред. В. В. Лунина. — М. : Изд-во МГУ, 2002. — 309 с.

*Хьюи, Дж.* Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. — М. : Химия, 1987. — 696 с.

*Cotton, F. A.* Advanced Inorganic Chemistry / F. A. Cotton, G. Wilkinson. — 5th ed. — New York : J. Willey and Sons Inc., 1988. — 1455 p.

*Greenwood, N. N.* Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. — 2nd ed. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 1998. — 1340 p.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**

список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)

в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**

e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

*Учебное издание*

**Росин Игорь Владимирович,**

**Томина Людмила Дмитриевна**

# **ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.**

## **ТОМ 1.**

## **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

**Учебник для вузов**

Формат 60×90 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 26,63

**ООО «Издательство Юрайт»**

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)