

БАКАЛАВР. АКАДЕМИЧЕСКИЙ КУРС

А. В. Суворов, А. Б. Никольский

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 1

УЧЕБНИК
6-е издание



УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

Юрайт
Издательство
biblio-online.ru

А. В. Суворов, А. Б. Никольский

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 1

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

6-е издание, исправленное и дополненное

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

*Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений*

**Книга доступна
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2020

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73
С89

Авторы:

Суворов Андрей Владимирович — доктор химических наук, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета;

Никольский Алексей Борисович — профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, почетный профессор Санкт-Петербургского государственного университета.

Рецензенты:

Зайцев Б. Е. — доктор химических наук, заведующий кафедрой общей химии Российского университета дружбы народов;

Новоселов Н. П. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей, неорганической и аналитической химии Ленинградского технологического института холодильной промышленности.

Суворов, А. В.

С89

Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 1 : учебник для вузов / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 343 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-09094-9 (т. 1)

ISBN 978-5-534-09095-6

В учебнике нового типа, рассчитанном прежде всего на формирование химического мышления студентов, системно и точно, и в то же время ясно и доступно изложен огромный объем современных общехимических знаний.

На современном уровне рассмотрено учение о химическом процессе с акцентом на катализ и механизм реакций. Прослежена взаимосвязь между электронным строением и химическим поведением веществ, равное внимание уделено химии элементов главных и дополнительных групп. Логичность и популярность изложения материала, оригинальность контрольных вопросов, доступность иллюстраций способствуют усвоению химических знаний и развитию научного мышления.

Учебник состоит из двух томов. Первый том посвящен общехимическим законам, в нем раскрываются вопросы строения вещества, химических систем, учения о химическом процессе, растворы электролитов. Второй том содержит описание свойств химических элементов и их соединений.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Предназначен для студентов вузов, учащихся средних специальных учебных заведений, старшеклассников, а также для самостоятельного изучения основ химии.

УДК 546(075.8)

ББК 24.1я73

ISBN 978-5-534-09094-9 (т. 1)

ISBN 978-5-534-09095-6

© Никольский А. Б., Суворов А. В., 2015

© Никольский А. Б., Суворов А. В., 2018,
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2020

Оглавление

Введение.....	7
---------------	---

Часть первая СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава 1. Атомно-молекулярное учение	14
1.1. Основные этапы создания	14
1.2. Основы атомно-молекулярного учения. Относительная атомная масса.....	16
1.3. Основные законы атомно-молекулярного учения	18
1.4. Язык химии.....	21
Контрольные вопросы и задания.....	27
Глава 2. Периодический закон.....	29
2.1. История открытия	29
2.2. Содержание периодического закона	30
2.3. Предсказание новых элементов и их свойств	36
Контрольные вопросы и задания.....	39
Глава 3. Строение атома.....	40
3.1. Экспериментальные доказательства сложного строения атома	40
3.2. Ядерная модель атома	43
3.3. Квантово-механическое описание атома.....	46
3.4. Атомные орбитали. Квантовые числа	49
3.5. Многоэлектронный атом	55
Контрольные вопросы и задания.....	64
Глава 4. Химическая связь	66
4.1. Причины образования химической связи	67
4.2. Основы метода молекулярных орбиталей (МО)	72
4.3. Понятие о методе валентных связей (ВС)	75
4.4. Гомоядерные двухатомные молекулы в методе МО	79
4.5. Гомоядерные двухатомные молекулы в методе ВС	86
4.6. Гетероядерные двухатомные молекулы. Донорно-акцепторная связь	89
4.7. Многоатомные молекулы. Гибридизация	94
4.8. Направленность химических связей и пространственное строение молекул	102
Контрольные вопросы и задания.....	104

Часть вторая ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Глава 5. Что такое химическая система.....	108
5.1. Основные понятия и определения.....	108
5.2. Гомогенные и гетерогенные системы	109
5.3. Условия существования систем	111
5.4. Фазовые равновесия веществ	112
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>114</i>
Глава 6. Газовые системы.....	116
6.1. Газовые законы. Идеальный газ	116
6.2. Идеальная смесь газов	118
6.3. Реальные газы	118
6.4. Определение молекулярных масс газов	119
6.5. Химические реакции в газовой фазе	120
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>122</i>
Глава 7. Твердые системы	123
7.1. Кристаллическое состояние вещества.....	124
7.2. Химические связи и типы кристаллов	128
7.3. Электронное строение кристаллов.....	133
7.4. Общие свойства кристаллов. Изоморфизм. Твердые растворы	137
7.5. Реальные кристаллы. Твердые фазы переменного состава	139
7.6. Магнитные свойства вещества	141
7.7. Аморфные тела и стекла.....	144
7.8. Твердофазные химические реакции.....	146
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>147</i>
Глава 8. Жидкие системы	149
8.1. Область жидкого состояния	149
8.2. Жидкие растворы	152
8.3. Растворение и растворимость	155
8.4. Общие свойства растворов	158
8.5. Особенности химических реакций в жидких системах	165
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>165</i>
Глава 9. Дисперсные системы.....	167
9.1. Коллоидное состояние вещества	167
9.2. Поверхностный слой и поверхностные явления.....	170
9.3. Двойной электрический слой и электрокинетические явления	177
9.4. Устойчивость дисперсных систем.....	180
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>183</i>
Глава 10. Распределение вещества между фазами.....	185
10.1. Закон распределения.....	185
10.2. Экстракция	188
10.3. Хроматография.....	190
10.4. Зонная плавка.....	192

10.5. Ионный обмен	193
<i>Контрольные вопросы</i>	<i>194</i>

Часть третья

УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Глава 11. Химические превращения и их характеристики	199
11.1. Классификация химических реакций	199
11.2. Окислительно-восстановительные и обменные реакции	202
11.3. Условия протекания реакций	205
11.4. Термодинамические и кинетические характеристики реакций	206
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>208</i>
Глава 12. Термодинамический подход к химическим реакциям ...	210
12.1. Основные понятия и определения химической термодинамики	210
12.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия	215
12.3. Термохимия. Закон Гесса	218
12.4. Второе и третье начала термодинамики. Энтропия	223
12.5. Энергия Гиббса и направление химического процесса	230
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>235</i>
Глава 13. Кинетика и механизмы химических реакций	237
13.1. Скорость химической реакции	237
13.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Кинетическое уравнение реакции	239
13.3. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса	241
13.4. Энергия активации и механизм реакции	244
13.5. Механизмы газовых реакций. Цепные реакции	247
13.6. Кинетика реакций в растворах	250
13.7. Гетерогенные реакции	253
13.8. Катализ	254
13.9. Фотохимия	259
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>264</i>
Глава 14. Химическое равновесие	266
14.1. Обратимые и необратимые химические реакции	266
14.2. Химическое равновесие. Кинетический подход	268
14.3. Химическое равновесие. Термодинамический подход	272
14.4. Константа химического равновесия	275
14.5. Смещение химического равновесия	278
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>284</i>

Часть четвертая

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Глава 15. Общие свойства растворов электролитов	288
15.1. Свойства растворов электролитов и электролитическая диссоциация	288

15.2. Состояние ионов в растворе	291
15.3. Сильные и слабые электролиты.....	295
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>298</i>
Глава 16. Кислоты и основания	299
16.1. Самоионизация жидкостей.....	299
16.2. Теория кислот и оснований.....	300
16.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель	303
16.4. Реакции нейтрализации.....	306
16.5. Влияние примесей на рН воды.....	308
16.6. Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабого электролита. Буферные растворы.....	309
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>311</i>
Глава 17. Обменные реакции в растворах	312
17.1. Гидролиз солей	312
17.2. Реакции с газовыделением.....	316
17.3. Реакции с образованием осадков. Произведение растворимости	317
17.4. Комплексообразование. Константа устойчивости комплекса	319
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>322</i>
Глава 18. Окислительно-восстановительные реакции в растворах.....	324
18.1. Особенности окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов	324
18.2. Восстановительный потенциал	326
18.3. Направление окислительно-восстановительного процесса	330
18.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций в растворах.....	335
18.5. Окислительно-восстановительные свойства воды	338
18.6. Электрохимические процессы	339
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>342</i>

Введение

Введение — это тот раздел, где удобно определить, чему посвящена книга, которую Вы, читатель, взяли в руки.

Как следует из названия учебника, он должен познакомить Вас с общей химией, а значит, надо определить, что эта за наука — химия, и объяснить, что такое общая химия.

Если отвлечься от того, что сам человек представляет собой систему, в которой непрерывно протекают многочисленные и разнообразные химические превращения, то, вероятно, первой химической реакцией, использованной человеком в своих практических целях, была экзотермическая реакция окисления органических веществ при высоких температурах, или, попросту, горение дров в костре. Уже на заре современной цивилизации — в Древнем Египте, Месопотамии, Древнем Китае — широко использовались химические превращения для получения металлов, красок и т. д.

В настоящее время, в эпоху научно-технической революции нам очевидно, что начинало человечество с освоения того, что теперь мы называем технологией. Как добыть еду? Как построить жилище? Как зажечь костер? По какому камню и как надо ударить, чтобы получить кремневый нож? Далее, у человека стали возникать вопросы «почему». Почему горит огонь? Почему в море вода соленая, а в ручье — нет? Почему ночь и день сменяют друг друга? Из этих вопросов родились сначала религия, а затем естествознание — совокупность наук о природе.

Сейчас мы (человечество) знаем (или полагаем, что знаем), что окружающий нас мир — природа — это различные формы движущейся материи. Материя может существовать в виде элементарных частиц, имеющих массу покоя, и полей, лишенных массы покоя. Взаимодействуя друг с другом, элементарные частицы образуют более сложные системы — различные атомы. Наконец, атомы, взаимодействуя между собой, образуют различные вещества. Каждое вещество обладает некоторым набором характерных признаков — свойств: плотностью, электропроводимостью, окраской, запахом, твердостью и т. д., — отличающим одно вещество от другого. В определенной совокупности вещества образуют используемый человеком материал — сталь, бетон, стекло, бумагу, ткань, кашу, лекарство.

При изменении условий — нагревании, освещении, ударе — могут происходить превращения одних веществ в другие — самопроизвольные или в результате взаимодействия нескольких веществ.

Химия — это область естествознания, наука о веществах и их превращениях.

Современная химия представляет собой разветвленную область знаний о составе и строении веществ, причем не только о геометрическом строении, скажем, кристаллов (кристаллохимия), но и об электронном — на уровне ядер и электронов — строении атомов, молекул, твердых и жидких веществ (квантовая химия); о зависимости свойств веществ от их состава и строения (физическая химия); о влиянии условий на превращения и взаимодействия веществ (химическая термодинамика и химическая кинетика); о превращениях веществ в земной коре (геохимия), в космосе (космохимия), в живых организмах (биохимия), под действием света (фотохимия), при прохождении электрического тока (электрохимия) и т. д. и т. п.

На базе научных химических знаний создаются новые технологии, позволяющие получать из природного сырья принципиально новые вещества и материалы, не существующие в естественных природных условиях: металлы и сплавы; полупроводниковые и сверхпроводящие материалы; полимеры и растворители; лекарственные препараты, красители, синтетические моющие средства и многие другие.

Каждый человек, независимо от его профессии — печет ли он блины или варит сталь, удобряет ли огород минеральными удобрениями или производит аммиак для получения этих удобрений, заводит ли двигатель автомобиля или синтезирует тетраэтилсвинец для улучшения качества бензина, залитого в бак автомобиля, — так или иначе непосредственно использует химические вещества и их превращения. Недаром еще Ломоносов говорил: «Широко простирает химия руки свои в дела человеческие».

Достижения химии огромны, но, как говорится, у всякой медали есть оборотная сторона. Новые синтезированные вещества и технологии для их получения не всегда безобидны для человека и окружающей среды, т. е. для планеты Земля.

Инсектициды, гербициды, дефолианты, различные ядохимикаты и даже просто минеральные удобрения, применяемые в сельском хозяйстве, загрязняют реки и озера. Дым из труб тепловых электростанций, цементных, металлургических и других заводов, содержащийся в нем оксиды серы и азота загрязняют атмосферу. Выхлопные газы многочисленных автомобилей содержат оксиды азота, способствующие образованию смога в крупных городах. Многие полученные человеком полимеры и пластмассы — полиэтилен, капрон, нейлон, фторопласты и другие — устойчивы к воздействию воды и кислорода, они не подвергаются действию бактерий и поэтому очень медленно разрушаются в природных условиях. В результате использованные изделия из этих материалов начинают загрязнять планету. Широкое применение фторхлоруглеводородов — хладонов (фреонов) — в качестве пропеллентов в аэрозольных упаковках и в промышленности явилось, по-видимому, одной из причин возникновения «озонных дыр» в атмосфере.

Увеличение количества техногенного углекислого газа, выделяемого в атмосферу в результате деятельности человечества, и уменьшение живой фитомассы, перерабатывающей CO_2 , в частности невозможные вырубki лесов, грозят реально нарушить сложившийся в природе круговорот углерода и вызвать серьезное изменение климата на планете.

Таким образом, хотя химия дает возможность получать все больше новых полезных материалов, однако неграмотное применение ее достижений приводит к возникновению множества экологических проблем. Например, если 50—60 лет назад в химической промышленности решалась важная технологическая проблема водоподготовки, т. е. очистки воды перед ее использованием, то сейчас важнейшей экологической и технологической проблемой становится очистка воды после ее использования — очистка сточных вод.

Чтобы понимать все эти проблемы, разумно использовать блага, предоставляемые химизацией народного хозяйства, знать, чего надо остерегаться, и в то же время не впадать в панику — любому специалисту, как, впрочем, и вообще любому образованному человеку, необходимо иметь некоторый минимум химических знаний. Что же входит в этот минимум?

Наука беспредельна — всегда есть вопросы, еще не имеющие ответов, гипотезы, подлежащие проверке, новые факты, требующие объяснения. Например, многое из того, что было новым и подробно обсуждалось учеными середины XIX столетия, давно уже стало привычным и констатируется как известный факт: число химических элементов в природе, сложное строение атомов, возможность синтеза органических веществ из неорганических без участия «жизненной силы», природа растворов как сложных физико-химических систем и т. д. В наше время возникли новые проблемы: создание общей теории растворов, общей теории катализа, синтез высокотемпературных сверхпроводящих материалов и высокоэффективных избирательных катализаторов, создание безотходных экологически чистых технологий и т. д.

Наука все время обновляется: что-то устаревает и становится не актуальным, что-то из разряда открытий переходит в область будничного использования, умирают одни гипотезы и рождаются новые. В результате в каждый момент времени в любой науке существует некоторое ядро, фундамент, построенный из всего того, что уже не вызывает сомнений, из проверенных и общепринятых фактов и признанных теорий. На этом фундаменте создается здание новых фактов, открытий, гипотез. Понимание основ любой науки и стоящих перед нею проблем — это и есть тот минимум знаний, который позволяет образованному человеку свободно ориентироваться в окружающем его мире и ответственно относиться к своему окружению — природе и обществу, наконец, постижение основ какой-либо науки является для любого человека мощным стимулом к развитию своего образования в этой области.

Общая химия знакомит читателя с современным ядром, фундаментом химической науки. Именно знакомит, так как любой раздел общей химии представляет собой предельно сжатое, сделанное в самых общих чертах изложение целого направления в химии. Задача любого учебника по общей химии — показать, как выглядит фундамент современной химии, из каких, условно говоря, частей он состоит и каковы логические связи между этими частями, каковы основные законы, управляющие всем сложным миром химических превращений — как тех реакций, которые поставляют энергию для работы мышц, обеспечивающих скольжение оптической оси Вашего глаза по строкам этого текста, так и тех реакций, которые поставляют энергию для плавления лавы в жерле вулкана или для взлета ракеты, стартующей в космос.

Химия — наука экспериментальная. Это означает, что ее теории, гипотезы основаны на эксперименте, опыте — наблюдении за поведением конкретных химических веществ в конкретных условиях. Нельзя понять законы химии, не зная фактического материала, и, наоборот, нельзя систематизировать, понять, объяснить наблюдаемые факты, не зная общих законов. Именно поэтому при изучении общей химии всегда встает вопрос: с чего начать? С изложения фактического материала — описания свойств соединений, указания условий их существования, перечисления реакций, в которые они вступают, и на этой основе вывести законы, управляющие поведением веществ и их превращениями, или наоборот — сначала показать, объяснить основные законы, на их основе обсуждать свойства соединений — и тогда увидеть причины, определяющие эти свойства и возможные превращения веществ.

Авторы идут в основном по второму пути, полагая, что наш читатель уже знаком с азами химии по школьному курсу и представляет себе различие свойств, скажем, H_2O и NaCl или Zn и Cu .

Предлагаемый Вам для обучения материал делится, условно говоря, на два блока — общехимические законы (разделы 1—4) и описание свойств химических элементов и их соединений (разделы 5 и 6). Авторы придерживались следующей логической схемы: периодический закон, законы образования атомов и их взаимодействия между собой, затем законы существования химических систем как реальных, наблюдаемых, экспериментально изучаемых химических объектов, далее законы, управляющие химическими превращениями, и, наконец, законы, определяющие поведение водных растворов электролитов — наиболее широко представленного и наиболее практически важного круга химических систем. На этой основе дается описание свойств элементов главных подгрупп периодической системы и их соединений, затем описание свойств переходных металлов и их соединений.

Даже при соблюдении самой строгой логики изложения всегда приходится в некоторых случаях забегать вперед, в некоторых — оставлять что-то на потом, а значит, всегда есть необходимость вернуться к рассмотренному ранее материалу. В ряде случаев авторы будут советовать Вам перед тем, как начать читать и изучать новую главу, вернуться

к тому или иному разделу. Не пренебрегайте этими советами! Даже если Вы уверены в своих знаниях, перелистав быстренько указанный раздел, Вы лучше увидите и поймете все взаимосвязи изучаемого материала, а это понимание есть одно из необходимых условий активного владения знаниями.

Другое условие — упражнение мысли. Для этого после каждой главы приведены вопросы или небольшие задачи. Не жалейте времени на них!

Если у Вас есть возможность обсудить ответы и решения с преподавателем или с коллегами — непременно сделайте это, если Вы собираетесь заниматься самообразованием — постарайтесь найти ответы в прочитанном материале, многие из них там есть.

Предлагаемый Вам учебник построен в соответствии с логикой химической науки. Конечно, профессиональные интересы наших читателей различны, и одни разделы учебника будут для Вас более важны, другие — менее. И все же не пожалейте, пожалуйста, времени и хотя бы прочитайте эти не столь интересные Вам разделы. Более широкое понимание всей картины химических взаимодействий наверняка будет способствовать обогащению Ваших профессиональных знаний.

В заключение несколько слов о числовых значениях приводимых величин. В учебнике используются единицы физических величин в соответствии с Международной системой единиц (СИ), а также десятичные кратные и дольные от них.

Приводимые в тексте и таблицах значения величин носят иллюстративный характер. Обусловлено это тем, что экспериментальные данные получены с различными погрешностями и их сопоставление всегда требует округлений. Например, в справочной литературе приводятся следующие значения длин связей (r) и энтальпий образования (ΔH_f°) молекул воды и иодида бериллия, полученные с существенно различными погрешностями:

	r , нм	ΔH_f° , кДж/моль
H ₂ O	$0,095718 \pm 0,00003$	$241,82 \pm 0,04$
BeI ₂	$0,210 \pm 0,002$	56 ± 13

Большинство значений получено с погрешностью 1—5%, которой соответствуют три значащие цифры. Как правило, именно так и приводятся значения величин.

Номенклатура химических соединений дается в соответствии с Международной системой ИЮПАК (ИЮПАК), но некоторые наиболее употребительные в русском языке, так называемые тривиальные названия, такие, как серная кислота, аммиак, углекислый газ, азотная кислота, едкий натр, сода и некоторые другие, широко используются в тексте.

И последнее. Прогресс науки, жизни общества невозможен без дискуссий, споров, обмена мнениями. В процессе написания учебника авторы обсуждали все его разделы со своими коллегами — специали-

стами в различных областях химии. Это обсуждение способствовало более строгому изложению материала. Мы искренне благодарим наших коллег.

Большую помощь оказали нам рецензенты — их замечания позволили найти более точные формулировки, избежать ряда погрешностей, улучшить стиль изложения. Мы приносим им свою благодарность.

Теперь нас ждет дискуссия с читателями — как с теми, кто будет учиться по этому учебнику, так и с теми, кто будет использовать его в своей педагогической деятельности. Мы с благодарностью примем все Ваши замечания, пожелания и предложения.

Часть первая

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Любуясь красотой ледяных узоров на окне, мы невольно задаем себе вопрос: как они устроены, почему они — узоры — столь разнообразны? Но ведь не менее, а может быть и более интересен вопрос: как устроено и почему прозрачно стекло, на котором мы видим ледяные узоры? Эти и многие другие вопросы, связанные со свойствами различных материалов, волновали ученых задолго до того, как появились реальные возможности исследовать внутреннее строение химических веществ, и первые попытки объяснить устройство окружающего нас материального мира носили чисто философский характер.

Современная химия началась с того момента, когда были поняты и большинством ученых приняты основные положения о внутреннем строении вещества. В современной химии термином «строение» обозначается широкий круг свойств, но первоначально в основу этого понятия были положены представления об атомах как носителях химических свойств элементов и молекулах как носителях химических свойств различных веществ. Эти представления, разработанные на рубеже XVIII—XIX вв., объединяются в атомно-молекулярное учение. Термином «учение» обычно обозначают раздел науки в его развитии.

Глава 1

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

1.1. Основные этапы создания

По своей идеологии атомно-молекулярное учение восходит к взглядам древнегреческих философов, которые пытались представить мир построенным из некоторых основных «начал», или элементов: воды, воздуха, огня и земли. С другой стороны, в это же время появляются представления об атомах как о мельчайших невидимых частицах, из которых построены все вещества. Атом по-гречески означает «неделимый».

Представления об атомном строении вещества были скоро забыты, а представления об элементах, из которых можно создать любые вещества, послужили основой для развития своеобразной «науки», получившей название алхимии.

В попытках получить золото, серебро, философский камень алхимики собрали громадный фактический материал. Ими было получено множество новых химических соединений, разработаны основные методы синтеза и анализа веществ.

Бурное развитие промышленности в XIV—XV вв. заставило науку приблизиться к решению более реальных задач, чем поиски философского камня или конструирование вечного двигателя.

Химики стали заниматься приготовлением лекарств, красок и других веществ, которые были нужны промышленности.

В начале XVIII в. появилась первая теория, пытавшаяся объяснить причины химических взаимодействий — теория флогистона.

Согласно флогистонной теории большинство веществ содержит в своем составе флогистон (горючий). При горении веществ на воздухе флогистон улетает. В частности, считалось, что прокаливание металлов на воздухе приводит к улетучиванию флогистона и что в результате остается более простое вещество — земля или окалина. Углерод сгорает почти без остатка потому, что он содержит много флогистона. Если прокалывать землю с углем, то часть флогистона возвращается в окалину и она вновь превращается в металл. Хотя флогистонная теория была принципиально неверна, ее роль в развитии химии чрезвычайно велика, ибо она явилась мощным стимулом для развития количественных методов исследования и изучения свойств газов.

Следующий этап в развитии химии связан с именем М. В. Ломоносова и А. Л. Лавуазье, открывшими независимо друг от друга первые законы сохранения.

Ломоносов первый в 1748 г. открыл и обосновал законы сохранения материи и движения (т. е. энергии в современном представлении). Его работы существенно опередили время и не были восприняты современниками. Лавуазье сформулировал закон сохранения материи на 50 лет позже, но в это время состояние науки было уже таково, что этот закон быстро овладел умами ученых.

В это же время химики определили понятие химического элемента. *Элементами стали называть такие простые вещества, которые не могут быть разложены на другие вещества и не могут быть превращены в другие простые вещества.* Для обозначения элементов были придуманы специальные символы.

Начало XIX в. ознаменовалось открытием трех важнейших законов: закона постоянства состава (Пруст, 1799 г.), закона простых кратных отношений (Дальтон, 1804 г.), закона простых объемных отношений для реагирующих газов (Гей-Люссак, 1805 г.). Несколько лет спустя (1808 г.) для объяснения накопленных к этому времени фактов Дальтон предложил атомную теорию строения вещества. В химию были введены понятия атома как носителя свойств химического элемента и молекулы — сложной частицы, состоящей из нескольких атомов и являющейся наименьшей частицей вещества, обладающей его химическими свойствами.

В 1811 г. Авогадро объяснил закон простых объемных отношений, поняв, что газообразные простые вещества состоят не из атомов, а из молекул. Закон Авогадро был, пожалуй, последним «кирпичиком» в создании атомно-молекулярного учения в той форме, в которой оно просуществовало до конца XIX столетия.

Чрезвычайно важным положением этого учения явилось понятие об атомных весах¹, т. е. строгой количественной характеристики атома.

Основываясь на атомно-молекулярном учении, атомных массах, химических свойствах элементов, Д. И. Менделеев в 1869 г. открыл периодический закон — один из основных законов природы. Периодический закон и периодическая система позволили точно определить общее число химических элементов в природе и предсказать свойства еще не открытых элементов.

Открытие в дальнейшем электрона, радиоактивности, сложного строения атома и целого мира элементарных частиц привело к тому, что многие положения классического атомно-молекулярного учения пришлось пересмотреть.

¹ В 1954 г. X Генеральная конференция по мерам и весам постановила использовать вместо термина «вес» более правильный термин «масса». Естественно, что Лавуазье, Ломоносов, Дальтон, Менделеев использовали термин «вес». Для того, чтобы не создавать неудобств читателям, мы везде кроме прямых цитат из работа Менделеева и других ученых далее используем термин «масса».

Так, уже Менделеев говорил об атоме только как о частице неделимой химически. Исследования свойств твердых тел показало, что в подавляющем большинстве случаев молекулярная теория неприменима к кристаллам. Появились доказательства того, что кристаллы солей состоят не из молекул, а из ионов, существование которых никак не вытекало из основ атомно-молекулярной теории.

И все же основные представления атомно-молекулярной теории прочно вошли в химическую науку, и все открытия физики и химии XX в. привели лишь к некоторому сужению границ применимости теории, но не поколебали ее основ. Даже современная квантовая химия, в рамках которой нет никакой необходимости рассматривать молекулы как частицы, состоящие из атомов, сохраняет эти представления.

Основы атомно-молекулярного учения широко используются не только в современной химии, но и в физике, геологии, биологии, астрономии и других естественных науках.

1.2. Основы атомно-молекулярного учения. Относительная атомная масса

На первых этапах развития атомно-молекулярное учение разрабатывалось и совершенствовалось на основании результатов изучения свойств газов и легколетучих веществ. Носителем химических свойств таких веществ является молекула.

Все вещества состоят из атомов. Атомы представляют собой мельчайшие частицы вещества, которые химическим путем невозможно разделить на составные части, превратить друг в друга или уничтожить.

Атомы разных элементов различаются по массе.

Совокупность одинаковых атомов образует простое вещество, соответствующее определенному химическому элементу.

Атомы разных элементов взаимодействуют друг с другом в целочисленных отношениях. В результате получаются сложные образования, в частности молекулы.

Исторически молекула была определена как наименьшая частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами. В дальнейшем мы не раз столкнемся с ограниченностью такого определения.

Молекулы разных веществ различаются своими свойствами, из которых наиболее важным, а самое главное — поддающимся количественному определению является масса. Естественно, возникает вопрос:

как же определить массу этих мельчайших частиц — атомов и молекул? Уже во времена Ломоносова и Лавуазье химики определили, что, например, в соединении серы с водородом — сероводороде 94,2% серы, а в соединении серы с ртутью — киновари только 13,8% серы. Отсюда можно сделать вывод, что атомы серы тяжелее, чем атомы водорода, но легче, чем атомы ртути. Опираясь подобными данными, можно было, ничего не зная о массе отдельного атома, судить о том, какой атом легче, а какой тяжелее. Далее, можно было расположить элементы в ряд по мере увеличения массы атома элемента. При этом выяснилось, что самым легким атомом является атом элемента водорода. Атом элемента кислорода в 16 раз тяжелее, чем атом элемента водорода. Атом серы в 2 раза тяжелее, чем атом кислорода, а атом меди в 2 раза тяжелее атома серы, в 4 раза тяжелее атома кислорода и в 64 раза тяжелее атома водорода.

На основании этих данных Дальтон предложил шкалу относительных атомных масс: атом каждого элемента характеризовался безразмерным числом, показывающим, во сколько раз данный атом тяжелее самого легкого атома, т. е. атома водорода. В этой шкале атомных масс за единицу была принята масса атома водорода.

Предложение Дальтона оказалось чрезвычайно полезным и фактически используется до сих пор, однако скоро выяснилось, что выбор массы атома водорода в качестве точной единицы неудачен, так как для многих элементов не удавалось получить соединения с водородом и для них приходилось вычислять атомную массу через какие-то другие соединения. Так, например, соединение олова с водородом не было известно, но хорошо изучены соединения с кислородом и серой. Зная атомные массы кислорода и серы, можно было вычислить и атомную массу олова.

Поскольку в большинстве случаев атомная масса элементов определялась из их соединений с кислородом, было удобнее принять за точную единицу не массу атома водорода, а $1/16$ массы атома кислорода. При этом считалось, что все атомы кислорода, как и других элементов, одинаковы. Такая смена единицы была удобна еще и потому, что для многих элементов атомные массы лучше округлялись до целочисленных значений. В этой кислородной шкале атомных масс атомная масса водорода равна 1,0079.

После открытия изотопов возникло две шкалы атомных масс — химическая с единицей равной $1/16$ средней массы природной смеси изотопов кислорода и физическая с единицей $1/16$ массы изотопа ^{16}O .

Наличие двух шкал стало приводить к путанице, и в 1961 г. была установлена углеродная шкала, в которой за точную единицу принята $1/12$ массы атома изотопа ^{12}C .

Следует подчеркнуть, что смена точной единицы атомной массы никак не сказывается на идейной стороне подхода, предложенного Дальтоном для сравнения масс атомов.

В настоящее время *относительной атомной массой* называется безразмерное число, показывающее, во сколько раз масса данного атома больше, чем масса $1/12$ атома изотопа углерода ^{12}C . В этой шкале атомных масс атом водорода в 1,0079 раз, а атом кислорода в 15,9994 раз тяжелее выбранной единицы ($1/12$ ^{12}C). Очевидно, что для обычных химических расчетов оба значения могут быть округлены до 1 и 16 соответственно.

Совершенно аналогично можно определить и относительную массу молекул — молекулярную массу.

1.3. Основные законы атомно-молекулярного учения

Атомистическая теория хорошо объяснила установленные к этому времени законы, определяющие количественные соотношения между реагирующими элементами: закон постоянства состава, закон кратных отношений. Теория стимулировала развитие исследований и открытие на этом пути новых законов.

В настоящее время эти законы входят как основные в атомно-молекулярное учение.

Закон постоянства состава: состав чистого вещества не зависит от способа получения этого вещества.

При этом под составом понималось соотношение масс элементов, входящих в вещество.

С позиций атомно-молекулярного учения этот закон понимается следующим образом. Свойства любого вещества определяются свойствами его молекул. Молекула данного вещества состоит из определенного числа атомов определенного вида. Если изменится вид атомов или их соотношение в молекуле, то получится другое вещество. Вид атомов и их число определяют массу молекулы. Следовательно, для одной и той же молекулы (а значит, и для данного вещества, построенного из этих молекул) соотношение масс атомов, а значит, и масс элементов должно быть всегда одно и то же.

Сейчас мы знаем, что большинство твердых веществ состоит не из молекул, а из атомов или ионов и в этом случае возможны заметные изменения состава вещества в зависимости от условий его получения (см. параграфы 7.4, 7.5).

Закон кратных отношений: если два элемента образуют друг с другом несколько соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа.

Например, олово образует с хлором два соединения — белое твердое вещество и бесцветную тяжелую жидкость, сильно дымящую на влажном воздухе. Оба соединения заметно различаются по своему составу: первое из них содержит 37,2% хлора, а второе — 54,0%. Найдем, какая масса хлора приходится на единицу массы олова в обоих соединениях: в первом $m_1 = 37,2 / 62,8 = 0,59$, во втором $m_2 = 54,0 / 46,0 = 1,18$.

Закон кратных отношений утверждает, что m_1 относится к m_2 как небольшие целые числа. Действительно, $m_1 / m_2 = 0,59 / 1,18 = 1 / 2$.

Точно так же можно найти массу олова, приходящуюся на единицу массы хлора:

в первом соединении $m_3 = 62,8 / 37,2 = 1,7$;

во втором $m_4 = 46,0 / 54,0 = 0,85$;

$m_3 / m_4 = 1,7 / 0,85 = 2 / 1$.

Таким образом, получается, что в молекуле второго соединения число атомов хлора вдвое больше (или число атомов олова вдвое меньше), чем в молекуле первого. Но сколько конкретно атомов входит в состав той или другой молекулы — сказать нельзя.

Следует отметить, что содержание понятия «состав вещества» или «состав молекулы» со времен Дальтона изменилось. Как уже говорилось, в то время под составом понималось соотношение масс элементов, мы же под составом прежде всего понимаем соотношение количеств атомов элементов.

Например, для нас очевидно, что в состав молекулы воды входят два атома водорода и один атом кислорода. Во времена Дальтона очевидно было другое: в состав воды входит 11,1% водорода и 88,9% кислорода. Что же касается чисел атомов, то этот вопрос решался тогда неоднозначно. Так, Дальтон по принципу наибольшей простоты считал, что молекула воды двухатомна, поскольку других соединений водорода с кислородом в то время не знали. Однако с таким же успехом можно было принять для воды, например, и иное соотношение атомов — два водорода и один кислорода или наоборот — точного критерия не было.

Закон простых объемных отношений: объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов как небольшие целые числа.

Например, один объем кислорода реагирует точно с двумя объемами водорода и при этом получается точно два объема водяного пара. Для получения хлороводорода надо взять точно одинаковые объемы хлора и водорода. После реакции объем газа остается прежним, т. е. из одного объема хлора и одного объема водорода получается два объема хлороводорода.

Подобные наблюдения позволяли предположить, что в одинаковых объемах газов содержится одинаковое число атомов, но тогда не объяснялось соотношение объемов продуктов реакции.

Выход из этого тупика нашел в 1811 г. Авогадро, предложив гипотезу, согласно которой газообразные простые вещества состоят не из атомов, а из молекул. Из этой гипотезы следует, что *в равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул*.

Идеи Авогадро не были поняты современниками, и лишь спустя почти 50 лет С. Канниццаро возродил их, придал им характер закона и показал его эффективность.

На основании закона Авогадро появилась реальная возможность ответить на вопрос: каково соотношение между массой атома водорода, принятой за единицу, при расчете атомных и молекулярных масс и одним граммом как единицей массы. Следует особо подчеркнуть, что единицей массы в то время был 1 грамм (а не 1 килограмм, как сейчас в СИ).

Для ответа на этот вопрос необходимо было определить число молекул, находящиеся в 2 г газообразного водорода, или в 32 г газообразного кислорода, или в M граммах газа X .

Можно поступить и иначе. Например, зная, что атом серебра в 108 раз тяжелее атома водорода, определить число атомов в 108 г (но обязательно граммах) металла. Иными словами, если взять число граммов любого вещества, равное его относительной молекулярной массе, то независимо от агрегатного состояния вещества будет взято всегда одно и то же число молекул.

Таким образом, задача сводилась к определению числа молекул в M граммах вещества. Это число (N_0), получившее название числа Авогадро, может быть определено различными методами.

В настоящее время число Авогадро, представляющее отношение 1 г к массе относительной углеродной единицы $1/12$ ^{12}C , принято равным $6,0229 \cdot 10^{23}$. Для практических расчетов его обычно округляют до $6 \cdot 10^{23}$.

Число Авогадро невероятно велико. В повседневной практике мы не сталкиваемся с такими числами. Издревле маковое зерно считалось синонимом чего-то очень маленького, говорили — «размером с маковое зерно». Так вот, количество маковых зерен, равное N_0 , имеет массу $2 \cdot 10^{14}$ тонн и могло бы покрыть всю поверхность Земли слоем около 0,5 м.

Сейчас первоначальный смысл числа Авогадро утрачен, но само число сохранилось и используется как некоторая относительная единица количества молекул или любых других аналогичных частиц. Количество частиц, равное числу Авогадро, получило название «моль».

Моль — количество вещества, содержащее столько формульных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов, фотонов или любых других частиц), сколько содержится атомов в 12 г (точно) изотопа углерода ^{12}C .

Если еще раз вспомнить, что число Авогадро (а значит, и количество частиц в моле) представляет собой отношение единицы массы к массе

относительной атомной единицы, то совершенно очевидно, что оно зависит от выбора обеих единиц. $1/16$ ^{16}O или $1/12$ ^{12}C — это слегка измененная водородная единица. Если бы в качестве единицы атомной массы выбрать массу ^{12}C (а не $1/12$ ^{12}C), то число Авогадро уменьшилось бы в 12 раз.

Переход в СИ к новой единице массы — 1 кг — должен привести к увеличению числа Авогадро в 1000 раз. Однако в СИ число Авогадро сохранено равным $6,02 \cdot 10^{23}$, т. е. числу атомов водорода в 1 г массы (а не в 1 кг). Именно поэтому при определении моля используется масса 12 г (или 0,012 кг) ^{12}C , а не 12 кг ^{12}C .

Масса 1 моль называется молярной массой и в соответствии с определением моля выражается в г/моль.

Из всего сказанного выше следует:

1) молярная масса, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе в углеродной шкале атомных масс;

2) при одинаковых условиях 1 моль любого газообразного вещества занимает один и тот же объем; при нормальных условиях (0°C и 101 кПа) молярный объем равен 22,4 л.

Постоянство молярного объема есть свойство газов. При нормальных условиях и моль водорода и моль хлора каждый занимает объем 22,4 л, но жидкий водород и жидкий хлор имеют существенно меньшие и заметно разные молярные объемы (водород 0,029 л/моль, хлор 0,045 л/моль). В то же время число молекул или других частиц в моле одинаково и не зависит от агрегатного состояния.

Понятие моля как определенного числа частиц приложимо к любым частицам — как реально существующим, так и воображаемым. Например, можно взять (взвесить, налить или просто представить себе) два моля молекул воды, полмоля ионов натрия, четверть моля электронов или даже 0,3 моль фотонов, т. е. квантов света с определенной длиной волны, можно представить себе и моль половинок атома кислорода (1 моль $1/2 \text{ O}$) (он будет содержаться в $1/4$ моль молекул кислорода) или моль шести молекул воды — 1 моль $(\text{H}_2\text{O})_6$ — он будет содержаться в 6 моль молекул воды.

1.4. Язык химии

Наука использует громадное число специальных терминов, символов, формул, уравнений, причем в разных областях науки одни и те же символы и термины имеют подчас совершенно разное значение и смысл. Например, символ S: для математика — это площадь поверхности, для химика — обозначение элемента сера, для физика — энтропия или суммарный спин и т. д.

К середине XIX в. в химии сложился свой язык, который был узаконен на Первом международном съезде химиков в 1860 г. в г. Карлсруэ (Германия). На этом съезде были приняты используемые в настоящее время обозначения химических элементов начальными буквами

их латинских наименований, правила написания химических формул и уравнений химических реакций, определения понятий атом, молекула, химический элемент.

Символ химического элемента является одновременно и символом его атома.

Соединяясь друг с другом, атомы образуют химические соединения. Каждое химическое соединение может быть обозначено химической формулой, составленной из символов элементов, образующих это соединение.

Химическая формула несет в себе богатую информацию о качественном и количественном составе химического соединения.

Например, формула диоксида углерода (углекислого газа) — CO_2 может сказать следующее: 1) углекислый газ — это химическое соединение двух элементов: углерода и кислорода; 2) в состав молекулы входят три атома — один углерода и два кислорода; 3) молекула углекислого газа имеет относительную молекулярную массу $12 + 16 \cdot 2 = 44$, а численно равная ей молярная масса углекислого газа — 44 г/моль; 4) доля углерода в этом веществе $12 / 44 = 0,273$, или 27,3%, а кислорода $100 - 27,3 = 72,7\%$; 5) плотность этого газа при нормальных условиях $44 \text{ г/моль} / 22,4 \text{ л/моль} = 1,96 \approx 2 \text{ г/л}$.

Другой пример. Вещество H_2SO_4 — серная кислота — образовано тремя элементами: водородом, серой и кислородом. В состав его молекулы входят 2 атома водорода, 4 кислорода и 1 серы. Молекулярная масса $1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 98$. Количественный состав (если округлить M до 100): 2% H; 32% S и 64% O. Моль серной кислоты содержит 1 моль атомов серы, 2 моль атомов водорода и 4 моль атомов кислорода.

В настоящее время химики располагают обширной информацией о внутреннем строении вещества. Мы хорошо знаем, что газообразные вещества (по крайней мере, при температурах ниже 2000°C) состоят из молекул. Из молекул же состоят и многие жидкости, хотя расплавленные металлы и соли имеют более сложное строение.

Что же касается твердых веществ, то в отношении большинства из них нельзя сказать, что они построены из молекул. Например, в кристалле кварца нельзя выделить отдельную молекулу — в действительности весь кристалл (если это единый, так называемый монокристалл, то его размеры не играют роли, он может быть и очень велик) представляет собой одну молекулу, поскольку в нем существует единая система ковалентных связей. Не существует молекул в кристаллах солей, поскольку такие кристаллы построены из ионов. Тем не менее и в этих случаях химическая формула позволяет многое сказать о веществе.

Например. Кристаллическое вещество NaCl построено из ионов Na^+ и Cl^- , равномерно чередующихся в кристалле. В этом случае формула NaCl говорит, что вещество образовано двумя элементами — натрием и хлором, причем на 1 моль Na приходится 1 моль Cl. Молярная масса одного фрагмента NaCl составляет $23 + 35,5 = 58,5 \text{ г/моль}$, а количественный состав кристаллов 40% Na и 60% Cl.

Точно так же кристалл кварца — SiO_2 — образован двумя элементами — кремнием и кислородом, причем на 1 моль Si приходится 2 моль O. Молярная масса фрагмента SiO_2 равна 60 г/моль. Вещество содержит 44,5% Si и 55,5% O.

В этих случаях термин «молекулярная масса» не имеет смысла, так как нет молекул, и правильнее использовать термин «формульная масса», однако химики обычно и в этих случаях говорят о молекулярной массе, имея в виду, что она численно равна молярной массе.

Следует сказать, что представления о молекулах NaCl , SiO_2 , Na_2CO_3 или KNO_3 не совсем уж бессмысленны. Масс-спектрометрические исследования показали, что при высоких температурах эти и подобные им вещества переходят в пар в виде именно таких молекул.

В повседневной химической практике используются три вида формул.

1. Эмпирическая (или простейшая) формула, которая вычисляется на основании количественных данных о массовом соотношении элементов в соединении, например:



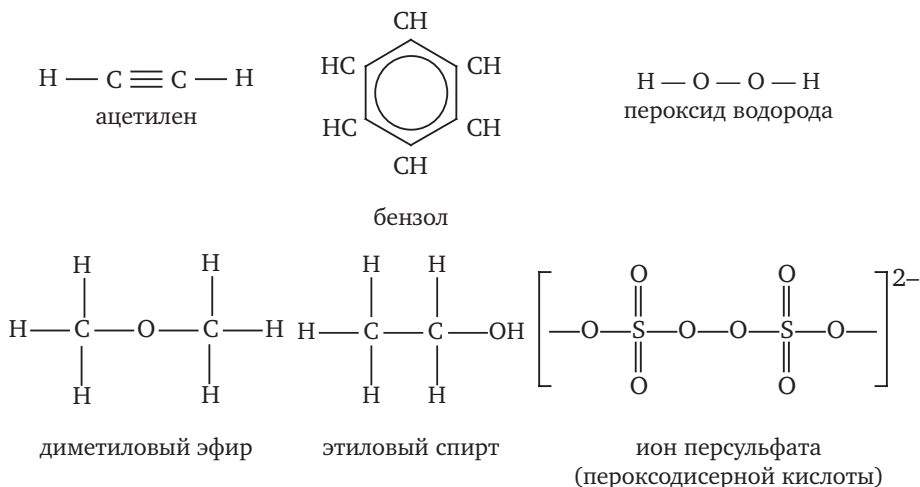
2. Молекулярная формула, которая уточняет эмпирическую и в которой на основании различных дополнительных сведений в пределах состава, обозначенного эмпирической формулой, выделяются реально существующие молекулы, сложные ионы или фрагменты, например



3. Структурная (графическая) формула, которая несет информацию о взаимном расположении атомов в молекуле.

В структурных формулах черточкой обозначается связь между атомами, а число черточек соответствует числу связей.

Для некоторых приведенных выше веществ структурные формулы выглядят следующим образом.



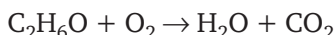
Недостатком структурных (или, как еще говорят, графических) формул является то, что они не передают действительного объемного строения молекул, однако их широко используют в химии для того, чтобы указать последовательность расположения атомов или указать связь между фрагментами.

Используя химические формулы, можно в компактной, сжатой форме описывать химические превращения веществ.

Любое химическое превращение одних соединений в другие называется химической реакцией.

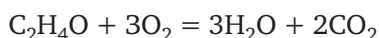
Химическая реакция записывается с помощью формул соединений и может быть представлена либо в виде схемы, либо в форме уравнения.

Схема химической реакции горения спирта на воздухе выглядит так:



и несет только качественную информацию — что с чем реагирует и что при этом получается.

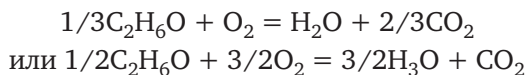
В уравнении химической реакции соблюден закон сохранения массы, поэтому оно несет не только качественную, но и количественную информацию



Химику уравнение этой реакции прежде всего говорит о том, что 1 моль спирта реагирует с 3 моль кислорода с образованием 3 моль воды и 2 моль диоксида углерода. Можно перевести числа молей в единицы массы, и тогда из уравнения химической реакции будет видно, что 46 г спирта реагируют с 96 г кислорода, образуя 54 г воды и 88 г диоксида углерода. Такое же соотношение масс будет и в других единицах — килограммах, тоннах, пудах и т. д. Поскольку по определению моль любого вещества содержит одинаковое число молекул, можно понимать уравнение химической реакции как описание того, что происходит на молекулярном уровне, т. е. что 1 молекула спирта реагирует с 3 молекулами кислорода, образуя 2 молекулы диоксида углерода и 3 молекулы воды.

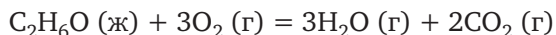
Сразу же отметим, что превращения на молекулярном уровне, как правило, протекают гораздо сложнее, чем записываются реакции. Если только специально не оговорено, уравнение химической реакции не следует рассматривать как реальное отражение того, что происходит на молекулярном уровне при действительном взаимодействии отдельных молекул.

Именно потому, что стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции обычно относятся к молям, а не молекулам, в современной химии широко используются уравнения с дробными коэффициентами

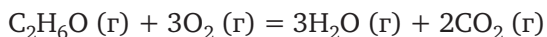


Первое из них указывает на то, что 1 моль кислорода реагирует с 1/3 моль спирта, а второе — что для получения 1 моль CO_2 необходимо взять 1,5 моль O_2 и 0,5 моль спирта.

Можно уточнить физические состояния участников химической реакции, обозначив их при написании уравнения,



Грамотный химик скажет, что это уравнение соответствует реакции горения жидкого спирта (налитого в чашечку или спиртовку) с образованием газообразной воды и углекислого газа. Можно провести реакцию иначе: смешав при повышенной температуре пары спирта с кислородом, взорвать газообразную смесь, пропустив через нее электрическую искру. В этом случае уравнение реакции запишется иначе:



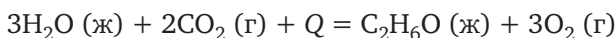
Горение спирта, как, впрочем, и любое химическое превращение, протекает не только в соответствии с законом сохранения массы, но и согласно закону сохранения энергии. Это тоже можно отразить в уравнении реакции:



Такое уравнение называется термохимическим и показывает, что при сгорании 1 моль (но, конечно, не одной молекулы!) паров спирта выделяется 1280 кДж теплоты. За счет этой теплоты повышается температура продуктов реакции, пары воды и CO_2 расширяются, и таким образом выделяющаяся энергия может быть превращена в работу.

(Например, в некоторых странах Южной Америки спирт используется как горючее для двигателей автомобилей).

Спирт сгорел, образовались вода и диоксид углерода. Можно ли из них получить обратно спирт и кислород? Такое превращение можно записать в форме уравнения

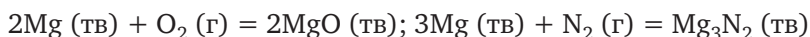


Очевидно, что, в соответствии с законом сохранения энергии, если при горении спирта энергия выделяется, то при его получении она должна затрачиваться. Подобные реакции действительно осуществляются в природе в громадных размерах — это реакции фотосинтеза растений. В результате ежегодно образуется более 10^{11} т органических веществ и в атмосферу выделяется около $1,5 \cdot 10^{11}$ т кислорода.

Теперь, пожалуйста, вернитесь немного ранее, туда, где говорится об уравнении химической реакции, и обратите внимание на то, что

речь идет о горении спирта на воздухе. Попробуйте установить, где это отражено в уравнении химической реакции. Не нашли? Правильно. В уравнение химической реакции, как правило, включаются только те вещества, которые участвуют именно в этой реакции. Спирт реагирует только с кислородом воздуха и не реагирует с остальными газами, входящими в его состав. Реакция горения спирта, а точнее реакция окисления спирта кислородом с образованием воды и диоксида углерода будет записана одинаково для взаимодействия как с чистым кислородом, так и с воздухом или смесью кислорода с гелием, аргоном или даже гексафторидом серы, т. е. с любым инертным газом.

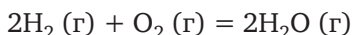
Конечно, можно представить себе и такой случай, когда вещество, горящее на воздухе, может реагировать и с кислородом, и с азотом. Так происходит, например, при горении твердого магния:



Эти две реакции идут одновременно, они нераздельны. Такие реакции называются параллельными.

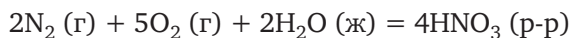
Во многих случаях уравнение химической реакции отражает только тот факт, что в результате сложного многостадийного процесса исходные вещества превращаются в продукты реакции, и ничего не говорит о промежуточных стадиях. В этом случае основной процесс может быть представлен как совокупность последовательных реакций.

Иногда последовательные реакции протекают так быстро одна за другой, что образование промежуточных веществ удается зафиксировать только специальными методами, а выделить их не удается вообще. Так, например, происходит в очень сложной многоступенчатой реакции

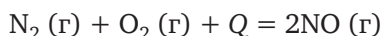


В таких случаях говорят о сложном механизме реакции (см. параграф 13.5).

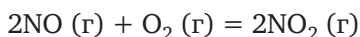
Иногда, наоборот, последовательные реакции протекают медленно, и каждое из образующихся промежуточных веществ может быть выделено и хорошо изучено. Так, например, вода грозового дождя всегда содержит следы азотной кислоты, раствор которой образуется по реакции



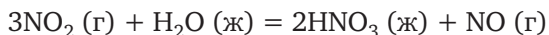
Образование кислоты протекает как ряд последовательных реакций: сначала в молнии



затем в воздухе



далее в облаках



NO вновь реагирует с кислородом воздуха, и в конце концов весь образовавшийся монооксид азота превращается в азотную кислоту. В таких случаях говорят о многостадийной реакции.

В заключение параграфа уместно обратить внимание на то, как используется язык химии в устной речи.

В химическом, как и любом другом научном языке, применяется большое число сокращений и обозначений — символы элементов, формулы соединений, сокращенные обозначения массы и объема и т. д. Все это делает язык экономным при письме и требует внимательного отношения к правильному произношению. Вот пример.

Как правильно произнести фразу: «Используя 0,5 л раствора, содержащего 16 г FeCl_3 , можно окислить 0,05 моль Cu »? Часто приходится слышать: «Используя пять десятых литра раствора, содержащего шестнадцать граммов феррума хлор три, можно окислить пять сотых моль купрума».

Действительно, химики часто произносят формулу соединения, а не его название, но тогда все элементы перечисляются в именительном падеже: «взять феррум хлор три», «налить аш два о», «добавить раствор купрум эс о четыре» и т. д.

Слово «моль» имеет сокращенное обозначение, совпадающее по написанию с самим словом, поэтому сокращенное обозначение «2 моль» произносится «два моля», так же как сокращенное обозначение «2 г» произносится «два грамма» и «100 кДж» произносится «сто килоджоулей». Таким образом, написанную выше фразу правильно следует произнести так: «Используя пять десятых литра раствора, содержащего шестнадцать граммов трихлорида железа, можно окислить пять сотых моля меди». Или: «Используя пол-литра раствора, содержащего шестнадцать граммов феррум хлор три, можно окислить пять сотых моля меди».

Пожалуйста, следите за своим произношением!

Контрольные вопросы и задания

1. Попытки объединить флогистонную теорию и закон сохранения материи привели к необходимости приписать флогистону отрицательную массу. Объясните, почему.

2. Элемент, атом, молекула простого вещества — в чем различие этих понятий?

3. Масса одного атома водорода равна $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Определите массу атома ^{16}O .

4. Перечислите основные законы атомно-молекулярного учения.

5. На планете Ялмез ялмезяне живут и работают при 2000°C, когда водород, кислород, хлор одноатомны. Какими будут на этой планете объемные соотношения при образовании воды и хлороводорода? Будет ли на Ялмезе справедлив закон Авогадро?

6. Определение моля на Ялмезе точно такое же, как и на Земле. Будет ли одинакова масса моля воды на обеих планетах? Будет ли одинаков молярный объем воды на обеих планетах?

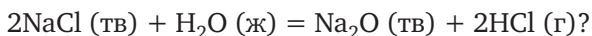
7. Какую информацию несет формула аммиака?

8. Каковы эмпирические формулы бензола C_6H_6 , нитрита аммония NH_4NO_2 , нитрата алюминия $Al(NO_3)_3$?

9. При окислении 2 моль аммиака хлором с образованием азота и хлороводорода выделяется 461 кДж. Напишите схему этой реакции, уравнение реакции и ее термохимическое уравнение.

10. Тонкоизмельченную серу и углерод тщательно перемешали и подожгли на воздухе. Как правильно записать происходящее взаимодействие — как одну реакции или как две?

11. Можно ли при обычных условиях, растворяя поваренную соль в воде, осуществить реакцию



А можно ли, в принципе, используя поваренную соль и воду, получить оксид натрия и хлороводород?

12. Напишите с помощью символов химического языка следующее: «При взаимодействии двух молей алюминия и трех молей иода образуется два моля иодида алюминия». А теперь произнесите по-русски следующее:



13. Прочитайте вслух фразу: «При смешении 0,3 моль NH_3 (г) и 0,6 моль HCl (г) получается 0,3 моль NH_4Cl (тв) и 0,3 моль HCl остается в избытке».

Глава 2

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

2.1. История открытия

К концу XVIII в. благодаря трудам химиков и физиков, в частности А. Лавуазье, произошла «великая химическая революция», в результате которой на экспериментальной основе сформировались важнейшие представления химии — об элементах, о простых и сложных веществах, о процессе окисления.

Число известных элементов быстро росло: от 33 в 1787 г. к моменту опубликования основных работ Лавуазье, до 61 к 1860 г., когда состоялся первый в истории Международный химический конгресс в г. Карлсруэ (Германия), участником которого был Менделеев. Систематизация постоянно растущего фактического материала химии становилась все более актуальной задачей, а развитие учения об элементах и экспериментальных способах определения молекулярных и атомных масс создавало количественную основу для ее решения.

Одна из наиболее известных попыток систематизации элементов до Менделеева принадлежит Мейеру. В 1864 г. он опубликовал таблицу, в которой 44 из известных тогда 63 элементов были расположены в порядке возрастания их атомных масс¹ в шести столбцах в соответствии с их высшей валентностью по водороду.

Таким образом были выделены шесть вертикальных групп — углерода, азота, кислорода, фтора, в которых валентность по водороду равна 4, 3, 2 и 1 соответственно, и группы лития и бериллия — с валентностью 1 и 2. Мейер также искал и арифметические соотношения между атомными массами элементов, в таблице он привел разности между атомными массами стоящих друг под другом элементов и обратил внимание на то, что их значения более или менее постоянны в горизонтальных строках таблицы. В группах Мейера элементы-аналоги были расположены довольно удачно, но встречались и явные промахи, например, марганец, железо, рутений и платина оказались в одной группе элементов, имеющих валентность по водороду равную четырем. Некоторые элементы, в частности водород и бор, в таблицу вообще не вошли.

Позднее, после триумфа периодического закона, связанного с открытием предсказанных Менделеевым элементов, Мейер высказал претен-

¹ См. сноску на с. 15.

зии на приоритет в открытии периодического закона. Эти претензии явно не были обоснованными, и дело здесь не в отмеченных выше отдельных промахах, а в главной цели и содержании работы Мейера, которая не была направлена на раскрытие периодичности в свойствах элементов, а сами свойства исчерпывались лишь валентностью по водороду. В связи с этим Л. А. Чугаев писал, что «самая сущность периодического закона — периодическое чередование свойств элементов при расположении их в порядке возрастания атомных весов — оставалась совершенно чуждой Л. Мейеру».

Подход Менделеева к проблеме систематизации элементов несомненно связан с работами его предшественников, однако работы Менделеева в этом направлении представляют качественно более высокую ступень с точки зрения главной цели и с точки зрения способа ее достижения. Менделеев не искал частных закономерностей в изменении отдельных свойств при переходе от элемента к элементу или отдельных арифметических соотношений между массами элементов, а стремился решить общую проблему — найти общий закон природы, «определенно точное начало», как писал он сам.

В отличие от своих предшественников, которые лишь чувствовали существование некоторой связи между атомными массами и свойствами элементов, Менделеев был уверен в существовании общего закона природы, связывающего все свойства элементов с их атомными массами. К открытию периодического закона Менделеева привела именно эта уверенность, опирающаяся на широчайшие знания не только в области химии, но и в области других естественных наук, а также ярко выраженная способность к глубоким обобщениям. Через два года после открытия периодического закона (в 1871 г.) Менделеев дал наиболее четкую и лаконичную его формулировку: *«свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости (т. е. правильно повторяются) от их атомного веса»*.

2.2. Содержание периодического закона

На пути к этой простой формулировке в процессе работы по систематизации элементов Менделеев должен был найти исчерпывающие ответы на три вопроса: что, от чего и как зависит.

Что зависит — было понятно. Это вся совокупность химических свойств того или иного элемента, причем именно совокупность, а не какое-то конкретное свойство.

Свойства элементов Менделеев делит на качественные и количественные. К числу качественных он в первую очередь относит способность элемента образовывать кислоты или основания, отмечая, что все элементы «суть более или менее кислотные или основные, с явными переходами от первых ко вторым». Также к качественным свойствам относится принадлежность элементов к металлам и неметаллам.

Среди количественных свойств элементов Менделеев придает особое значение формам соединений, в частности формам высших оксидов и гидридов (они приведены непосредственно в периодической таблице, которую автор демонстрировал на докладе в Русском химическом обществе в 1870 г.). Кроме того, Менделеев рассматривал и многие другие качественные и количественные свойства элементов, главнейшие из которых — атомные объемы, плотность, теплоемкость, температура плавления или кипения простых веществ, способность простых веществ реагировать с кислородом, водой, галогенами, теплоты образования соединений, способность к образованию кристаллических соединений и формы кристаллогидратов и многое другое.

Хорошей иллюстрацией к пониманию Менделеевым предмета периодичности — набора свойств элементов, простых и сложных веществ — могут служить его предсказания свойств новых элементов, о которых рассказано ниже (см. параграф 2.3).

Основой систематики свойств элементов у Менделеева, как и у большинства его предшественников, была атомная масса — то, от чего зависят свойства. Однако, несмотря на это единство в выборе аргументов Менделеев превзошел своих предшественников в том, что, опираясь на периодический закон, он критически подошел к выбору значений атомных масс в тех случаях, когда имелось несколько несовпадающих значений, определенных разными авторами; более того, Менделеев уверенно исправил некоторые атомные массы и предсказал их для неизвестных элементов.

Вот отрывок из стенограммы лекции Менделеева, прочитанной студентам Петербургского университета в 1889/90 учебном году: «...самые величины атомных весов элементов могли быть исправлены и в самом деле исправлялись этим периодическим законом. Например, возьмем титан, у которого много летучих соединений. Это, несомненно, элемент четырехатомный, т. е. должен стать в 4-й группе. А представьте теперь, что его атомный вес был определен некоторыми наблюдателями равным 53, т. е. между хромом и марганцем, а то место было пусто и были к тому же наблюдения такого рода, которые давали гораздо меньший атомный вес. Периодическая законность прямо показала, что он должен быть больше, чем у кальция и экабора (скандия), и меньше, чем у ванадия; и в самом деле, исследования профессора Торпе, который нашел для титана атомный вес 48,01 (сейчас принято значение 47,90. — *Авт.*) оправдали это. Точно так же атомные веса золота, платины и других элементов были исправлены при помощи периодического закона».

Основываясь на положении урана в VI группе и на количественном составе его соединений, Менделеев исправил атомную массу урана со 120, как считали ранее, на 240.

Говоря об удивительно точных и смелых предсказаниях атомных масс Менделеевым, трудно не вспомнить известное высказывание Мейера, неудачно претендовавшего на приоритет в открытии периодического закона. Подводя итоги своего рассмотрения зависимости свойств

элементов от их атомных масс, он пришел к заключению: «было бы преждевременно на основании таких шатких опорных точек предпринять изменение общераспространенных сейчас атомных весов».

И наконец, ответ на третий важный вопрос — как зависят свойства элементов от их атомной массы — составляет основное содержание периодического закона. Менделеев отмечает, что все свойства элементов находятся в периодической функциональной зависимости от их атомных масс, хотя не всегда можно просто и наглядно эти зависимости проследить. Важно подчеркнуть, что периодический закон проявляется при анализе любых зависимостей свойств элементов от их атомных масс и поэтому не может быть выражен какой-то одной таблицей, графической или аналитической (формульной) зависимостью. И все же обсуждение изменения свойств химических элементов удобно вести, расположив элементы в виде определенной таблицы. Такая периодическая таблица, или периодическая система, иллюстрирующая периодический закон, и была предложена Менделеевым. При этом он хорошо понимал, что «вид или форма расположения элементов по периодической законности может быть изменяема до чрезвычайности, располагая элементы по поверхности цилиндра, по спирали, по ломаной или зубчатой линии и т. п.»; таким образом, может быть предложено множество форм периодической системы, и все они есть варианты табличного выражения единого периодического закона, его иллюстрации, но ни одна таблица, конечно, не исчерпывает периодического закона.

Рассмотрим структуру таблицы, ориентируясь как на авторский вариант 1870 г. (рис. 2.1), так и на ее современный вид. В первоначальном варианте таблицы восемь столбцов-групп. Первые семь групп делятся на две подгруппы. Следующие за водородом восемь элементов образуют период или ряд. Менделеев различает четные и нечетные ряды и малые и большие периоды. Водород им выделен особо, он единственный элемент в первом ряду и отнесен при этом к первой группе.

Второй ряд начинается с лития и заканчивается фтором. Слева направо закономерно меняются формы высших оксидов и гидридов, постепенно ослабевают металлические (основные) свойства и нарастают неметаллические (кислотные). В третьем ряду — для элементов от натрия до хлора — наблюдаются те же закономерности.

Элементы первых рядов от водорода до натрия Менделеев назвал типическими — «распространеннейшие в природе простые тела имеют малый атомный вес, а все элементы с малым атомным весом характеризуются резкостью свойств. Они поэтому суть типические элементы. Водород, как легчайший элемент, по справедливости избирается как самый типический». Менделеев неоднократно подчеркивал, что сходство элементов, их аналогия вовсе не означает полную идентичность. Например, щелочные металлы литий и натрий имеют одинаковые формы оксидов, но различаются по атомным объемам, плотности, температурам плавления, т. е. проявляют свою индивидуальность. Таким

образом, в типических элементах «выражены, как в образцах и в наиболее ясной форме, все виды и свойства, но и со своими особенностями».

Лавуазье
эфемерный атом
химический состав

	Группа I R'O H=1 H ⁺ O, NH ₄ Cl, H ⁺ N, H ⁺ C, 2OH.	Группа II R'O' или RO	Группа III R'O'
Период 1-й	Li=7 LiCl, LiOH, Li ₂ O, LiX, Li ₂ CO ₃	Be=9,4 BeCl ₂ , BeO, Be ⁺ Al ⁺ Si ⁺ O ⁺ !	B=11 BCl ₃ , B ⁺ O ⁺ , BN, B ⁺ Na ⁺ O ⁺ , BF ₃
Период 2-й	Na=23 NaCl, NaOH, Na ₂ O, Na ⁺ SO ⁺ , Na ⁺ CO ⁺	Mg=24 MgCl ₂ , MgO, MgCO ₃ , MgSO ₄ , MgNH ₄ PO ₄	Al=27,3 Al ⁺ Cl ⁺ , Al ⁺ O ⁺ , KAlSi ⁺ O ⁺ ·12H ⁺ O.
Период 3-й	K=39 KCl, KOH, K ⁺ O KNO ₃ , K ⁺ PtCl ₃ , K ⁺ SiF ₆	Ca=40 CaSO ₄ , CaO, CaSiO ₃ , CaCl ₂ , CaO, CaCO ₃	744—Eb?
Период 4-й	Rb=85 RbCl, RbOH, Rb ⁺ PtCl ₃	Zn=65 ZnCl ₂ , ZnO, ZnCO ₃ , ZnSO ₄ , ZnEt ₂	100—E1?
Период 5-й	Ag=108 AgX, AgCl	Sr=87 SrCl ₂ , SrO, SrH ⁺ O ⁺ , SrSO ₄ , SrCO ₃	89-94 Yb=89,9 Yt ⁺ O ⁺ , Yb ⁺ O ⁺
Период 6-й	Cs=133 CsCl, CsOH, Cs ⁺ PtCl ₃	Cd=112 CdCl ₂ , CdO, CdS, CdSO ₄	In=113 InCl ₃ , In ⁺ O ⁺
Период 7-й	153	Ba=137 BaCl ₂ , BaH ⁺ O ⁺ , BaO, BaSO ₄ , BaSiF ₆	La=139 La ⁺ O ⁺ , La ⁺ OH ⁺
Период 8-й	175	169	176—E1, 180 E1=176, 180 E2=177, 180
Период 9-й	Au=197 AuX, AuX ⁺	Hg=200 HgCl ₂ , HgCl ₂ Hg ⁺ O ⁺ , HgO, HgX ⁺ nHgO	Tl=204 TlCl ₃ , Tl ⁺ O ⁺ , Tl ⁺ O ⁺ , Tl ⁺ SO ₄ , TlCl ₃
Период 10-й	220	226	227 Tl TlX

Рис. 2.1. Вариант периодической таблицы 1870 г. (фрагмент)

Следующий четвертый период — большой, он включает элементы от калия до брома, которые Менделеев расположил в два ряда, оставив в нем три свободных места — одно между кальцием и титаном и два — между цинком и мышьяком, основываясь на атомных массах и совокупности свойств, которые заставили его поместить кальций и цинк во вторую группу, титан — в четвертую, а мышьяк — в пятую.

В четвертом периоде за марганцем, которым заканчивается начальный четный ряд периода, следуют три элемента — железо, кобальт и никель, которые Менделеев поместил в новую — восьмую группу, после которой следует нечетный ряд, завершающий период. Аналогичную особенность имеют следующие большие периоды — пятый, в котором восьмой группе принадлежит рутений, родий и палладий, и шестой,

явно незаконченный в семидесятые годы прошлого века, с элементами восьмой группы: осмием, иридием и платиной. Менделеев специально отметил ряд особенностей элементов восьмой группы — способность образовывать соединения с оксидом углерода и цианогруппой, а также то, что лишь для двух элементов этой группы — рутения и осмия — известны оксиды общей формулы RO_4 — RuO_4 и OsO_4 . Менделеев долгое время не решал окончательно вопрос о том, в какую группу — восьмую четного ряда или первую нечетного — поместить медь и ее аналоги — серебро и золото. В 8-е издание «Основ химии» (1906 г.) он включил длиннопериодную форму, в которой эти элементы отнесены к первой группе, и короткопериодную, в которой большие периоды, начиная с четвертого, разбиты на два ряда, где они также помещены в первую группу, но в скобках приведены также и в восьмой. В более поздних вариантах короткопериодной формы таблицы (в которой лантаноиды и актиноиды вынесены отдельно в нижнюю часть таблицы) принято в длинных периодах выделять элементы главных подгрупп, по свойствам наиболее близкие к типическим, и элементы дополнительных подгрупп — от скандия до цинка в четвертом периоде и их более тяжелые аналоги.

Анализируя зависимости удельных и атомных объемов от атомной массы, Менделеев отметил, что максимумы соответствуют щелочным металлам, а минимумы — элементам дополнительных подгрупп, причем они более растянуты, чем в случае коротких периодов. Аналогично, и по другим свойствам элементы дополнительных подгрупп являются переходными от щелочных и щелочноземельных металлов с их ярко выраженными основными свойствами к характерным неметаллам, таким, как халькогены, обладающие определенно кислотными свойствами.

Положение элемента в периодической системе определяет весь набор его свойств, как качественных, так и количественных — измеряемых или вычисляемых. Каждый элемент связан множеством закономерных связей с другими элементами.

Как пишет Менделеев, «сопоставление элементов по величине их атомного веса раскрывает или показывает главнейшие их взаимные качественные отношения и аналогии, и в то же время отвечает изменению в них способности к соединениям, что видно не только по правильности в составе окислов, но и во множестве других случаев. Например, по отношению к водороду только в типических элементах второго ряда и только в последних группах нечетных рядов (т. е. в главных подгруппах. — *Авт.*) существует способность образовывать летучие и газообразные соединения, притом в порядке, совершенно отвечающем группам, как очевидно из примера,

IV	V	VI	VII
CH_4	NH_3	OH_2	FH
SiH_4	PH_3	SH_2	ClH и т. п.,

чем и обобщается вышеупомянутое уменьшение способности к соединению с водородом по мере возрастания способности к соединению с кислородом (например, Cl по отношению к H одноатомен, а по O семиатомен)».

По ряду закономерно меняются формы высших оксидов и гидридов, высшая степень окисления и набор промежуточных степеней окисления, меняются атомные объемы и другие измеряемые характеристики простых веществ. У типических элементов и в целом у элементов главных подгрупп слева направо ослабляются основные (металлические) и нарастают кислотные (неметаллические) свойства.

Соответственно элементы, принадлежащие одной и той же группе, являются аналогами. Как правило, в одной группе все элементы — и главной и дополнительной подгрупп — имеют одинаковую форму высшего солеобразующего оксида, определяемую номером группы. Однако сходство между элементами разных подгрупп одной и той же группы обычно невелико. Зачастую оно ограничено лишь формами соединений в высшем состоянии окисления. Например, в седьмой группе галоген хлор — это типичный активный неметалл, в виде простого вещества представляет собой газ, состоящий из двухатомных молекул, а марганец, элемент дополнительной подгруппы, — тугоплавкий металл, хорошо проводящий электрический ток. Естественно, их химические свойства резко различны, но они образуют одинаковые по форме высшие оксиды R_2O_7 и соответствующие им соли с анионом RO_4^- .

Наибольшее сходство обнаруживают элементы, относящиеся к одной и той же подгруппе одной и той же группы. Они не только образуют одинаковые по форме соединения, но и физические и химические свойства их простых веществ и соединений близки друг к другу. Далее Менделеев пишет: «На одном месте в периоде встречаются ближайшие, давно установленные аналоги, например: K; Rb и Cs; Ca, Sr и Ba; Cu, Ag и Au; P, As и Sb; S, Se и Te; Cl, Br и I. Следовательно, периодическая законность показывает связь, существующую между ближайшими аналогами, сближает их и вызывает признание не подмечавшихся аналогий...» Не менее важно, однако, то обстоятельство, что внутри подгрупп свойства элементов не идентичны друг другу, а закономерно изменяются от элемента к элементу. Это обстоятельство постоянно подчеркивал Менделеев: «Величина атомного веса определяет характер элемента, как величина частицы определяет свойства сложного тела, а поэтому при изучении соединений должно обращать внимание не только на свойства и количество элементов, не только на их взаимодействие, но и на вес их атома. Оттого, например, соединения S и Te, Cl и I и т. п. при сходстве представляют и различия весьма ясные».

Так, у элементов главных подгрупп закономернo нарастают вниз по группе металлические свойства и ослабляются неметаллические. Например, бор представляет собой типичный неметалл, алюминий — амфотерный элемент, а таллий — типичный активный металл, способный образовывать сильное основание $TlOH$. Кислород — один из самых

активных неметаллов, а последний элемент шестой группы — полоний — в виде простого вещества обладает металлической электропроводимостью.

Таким образом, у элементов главных подгрупп металлические свойства наиболее выражены в левом нижнем углу периодической таблицы, а неметаллические — в правом верхнем. Черты же сходства по кислотно-основному характеру и ряду других свойств проявляют не только элементы одной группы, но и соседи по диагонали, идущей из левого верхнего в правый нижний угол таблицы, поскольку движения по ряду вправо и по группе вниз в определенной мере компенсируют друг друга. Так называемое диагональное сходство ярко проявляется, например, в близости свойств бериллия и алюминия — двух легких металлов, проявляющих амфотерные свойства, или бора и кремния, образующих исключительно многочисленные сходные по структуре кислородсодержащие соединения — бораты и силикаты.

Отметим, что свойства элементов внутри группы меняются монотонно: наибольший скачок в свойствах наблюдается при переходе от второго периода к третьему (азот и кислород — газы, фосфор и сера — твердые вещества), и вообще четные периоды имеют ряд специфических отличий от нечетных. Это явление, получившее название вторичной периодичности, более подробно рассмотрено в параграфе 29.2 и в последующих разделах, посвященных свойствам элементов главных подгрупп.

2.3. Предсказание новых элементов и их свойств

Итак, мы кратко ознакомились с содержанием периодического закона. Напомним, что Менделеев впервые сформулировал его в процессе систематизации химических знаний при написании «Основ химии». Автор сразу оценил не только его значение с точки зрения этой первоначальной задачи как путеводной нити для общего курса химии, но и осознал его предсказательную силу. «Гораздо более достойна разбора другая сторона предмета или другие выгоды, которые доставляет периодический закон, — говорил Менделеев в одной из лекций. — Он позволяет предвидеть то, чего фактически мы не знаем, чего органы не воспринимали, например, существование таких элементов, которые еще не известны, или таких свойств, которые еще не измерены. Чтобы понять возможность этого, достаточно сказать следующие немногие слова в этом отношении.

Представим себе, что мы знали в одной из строк один элемент из первой группы, один из второй, один из четвертой, пятой, шестой и седьмой и знали бы их на основании уже известных соединений. Так как атомные веса возрастают, то, если элемент третьей группы неизвестен, мы сейчас узнаем атомный вес этого элемента: ведь он средний между атомными весами элемента второй и четвертой группы, и, кроме

того, он средний между атомным весом верхнего и нижнего. Следовательно, взяв эти два средних, мы найдем число, отвечающее атомному весу этого недостающего элемента. Точно так же мы узнаем все его свойства, например, его формы соединений, прямо по периодической системе, а следовательно, и плотность паров. Свойства химические, кислотные или основные идут последовательно: натрий совсем щелочной, а хлор совершенно кислотный. На этом основании мы узнаем химические и физические свойства промежуточного элемента».

Уже в первых вариантах периодической таблицы Менделеев оставил пустые места и предсказал значения для трех таких промежуточных элементов, которые он назвал экаалюминием, экасилицием и экабором (приставка «эка» означает «один» на санскрите). Развернутое описание свойств этих элементов он дал в 1871 г. в первой подробной статье «Периодическая законность химических элементов».

Первые сообщения о периодическом законе и эта статья Менделеева прошли почти незамеченными, и до 1875 г. об этом открытии в мировой химической литературе почти не упоминалось. В 1875 г. французский химик Лекок де Буабодран сообщил об открытии нового элемента, который он назвал галлием в честь Франции. Менделеев сразу же сообщил на заседании Русского химического и Русского физического обществ, что галлий — это предсказанный им в 1871 г. экаалюминий и написал об этом в Парижскую академию наук, дополнив первое краткое описание галлия де Буабодраном. Более того, он указал, что плотность металлического галлия должна быть не $4,7 \text{ г/см}^3$, как нашел Буабодран, а $5,9\text{—}6,0 \text{ г/см}^3$. Буабодран тщательно очистил галлий и определил, что его плотность составляет $5,96 \text{ г/см}^3$. Естественно, Буабодран, до этого не знакомый с работами Менделеева, сразу оценил значимость периодического закона и стал его горячим приверженцем и пропагандистом.

Уважаемый проницательный читатель! Попробуйте сейчас во всеоружии науки конца XX в. предсказать свойства галлия, не обращаясь к его непосредственному описанию.

Вот как сделал это Менделеев в 1871 г.:

Предсказано Менделеевым	Найдено де Буабодраном
Экаалюминий	Галлий
Атомный вес должен быть близок к 68	Атомный вес 69,9
Простое тело должно быть низкоплавко	Температура плавления 30°C
Удельный вес его близок к 6	Удельный вес 5,96
Удельный объем 11,5	Удельный объем 11,7
Не должен окисляться на воздухе	Слегка окисляется только при красном калении
Должен разлагать воду при красном калении	Разлагает воду при высокой температуре

Предсказано Менделеевым	Найдено де Буабодраном
Формулы соединений: EaCl_3 , Ea_2O_3 , $\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3$	Формулы соединений: GaCl_3 , Ga_2O_3 , $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$
Должен образовывать квасцы: $\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Образует квасцы: $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Окись Ea_2O_3 должна легко восстанавливаться и давать металл более летучий, чем Al, а потому можно ожидать, что Ea будет открыт путем спектрального анализа	Ga восстанавливается из окиси прокаливанием в токе водорода. Открыт при помощи спектрального анализа

Еще через четыре года в 1879 г. швед Л. Нильсен открыл новый элемент скандий, свойства которого с высокой точностью — до растворимости и цвета солей — совпали с предсказанными Менделеевым свойствами экабора. Статью, посвященную открытию скандия, Нильсен заключил словами: «Следовательно, не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор... как подтверждаются самым наглядным образом мысли русского химика, позволившие не только предвидеть существование названного простого тела, но и наперед дать его важнейшие свойства».

Третий из предсказанных Менделеевым элементов — экасилиций — был открыт в 1885 г. немцем К. Винклером и назван им германием. И вновь предсказанные свойства с поразительной точностью совпали с найденными на опыте: в частности, были предсказаны плотности экасилиция Es — 5,5, EsO_2 — 4,7, EsCl_4 — 1,9 г/см³ и найдены соответственно 5,47, 4,703 и 1,887 г/см³.

Эти три успешных предсказания привели к широкому международному признанию, к триумфальному шествию периодического закона, открывшему современный новый этап в химии, этап, определяющей чертой которого является применение периодического закона не только при преподавании химии, но и при исследованиях и обобщениях свойств различных элементов и их соединений, которые всегда так или иначе опираются на зависимость от положения элемента в периодической системе.

Открытием германия не закончилось пополнение списка элементов при жизни Менделеева. В 1869 г. в первом сообщении о периодическом законе он писал: «Если можно выразить пожелание, глядя на прилагаемую таблицу, то именно наиболее желательным мне кажется пополнить число элементов, стоящих ближе к водороду. Те элементы, которые представят переход от водорода к бору и углероду, составят, конечно, наиболее важное научное приобретение, какого можно ждать при знакомстве с вновь открываемыми простыми телами». Это предсказание Менделеева исполнилось через четверть века: гелий, имеющий атомную массу 4,00 между водородом и литием, был обнаружен на Земле в 1895 г. (до этого в 1868 г. он был открыт спектроскопически

на Солнце, но его атомная масса и другие свойства оставались неизвестными). Англичане В. Рамзай и лорд Релей (Дж. У. Стратт) кроме гелия практически одновременно открыли целую группу инертных — химически неактивных — газов: неон, аргон, криптон и ксенон. После некоторых колебаний Менделеев дополнил периодическую систему особой нулевой группой, куда поместил эти элементы. В 7-м и 8-м (последнем прижизненном, 1906 г.) изданиях «Основ химии» он также предусмотрел в нулевой группе место для наиболее тяжелого инертного газа — радиоактивного элемента.

К концу XIX века периодический закон стал прочной общепринятой основой систематизации химических знаний, фундаментом дальнейшего их развития. Однако глубинные причины, обуславливающие периодичность свойств элементов, оставались еще недостижимыми для ученых.

Это хорошо понимал и Менделеев: «Периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природе которого, а тем более причину ныне еще нет средства охватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и молекул». В «Основах химии» он также вполне определенно говорит о сложном строении атомов: «Легко предположить, что атомы простых тел суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей (ультиматов), что называемое нами неделимым (атом) — неделимо только обычными химическими силами... выставленная мной периодическая зависимость между свойствами и весом, по-видимому, подтверждает такое предчувствие...»

Как и ожидал Менделеев, причины периодичности были раскрыты на основе изучения строения атома.

Контрольные вопросы и задания

1. Используя периодическую таблицу, определите, насколько атомные массы элементов третьего периода близки к среднему арифметическому из атомных масс элементов — аналогов второго и четвертого периодов.

2. Найдите разность атомных масс элементов — аналогов второго и третьего периодов ($A_{\text{Na}} - A_{\text{Li}}$ и т. д.) и покажите, что эта разность постоянна.

3. Свойства элементов Менделеев определенно делил на качественные и количественные. Сможете ли Вы перечислить хотя бы по пять качественных и количественных свойств, отличающих элементы друг от друга?

4. Перечислите свойства, которые: а) позволяют считать Cl и I аналогами и б) указывают на их различия.

5. Следует ли отнести гелий к типическим элементам?

6. Сколько элементов вошло в периодическую таблицу после смерти Менделеева?

Глава 3

СТРОЕНИЕ АТОМА

3.1. Экспериментальные доказательства сложного строения атома

Одновременно с открытием Менделеевым периодического закона и обнаружением новых элементов развивались физические методы исследования свойств вещества. Начиная с середины XIX в., росло число наблюдений, экспериментов, которые свидетельствовали о сложном строении атомов.

Одним из достижений второй половины XIX в. была разработка спектрального анализа — точного и чувствительного метода, сыгравшего важнейшую роль в открытии новых элементов, послужившего также и экспериментальной основой изучения строения атомов. Метод основан на испускании света раскаленным веществом; при этом твердые и жидкие тела дают сплошной спектр, а газы — линейчатый, или, как чаще говорят, дискретный, в котором представлены только отдельные определенные длины волн (рис. 3.1). Спектры большинства элементов в газообразном состоянии были тщательно изучены.

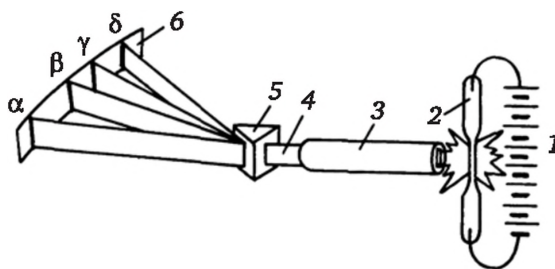


Рис. 3.1. Схема прибора для наблюдения спектра испускания атомарного водорода:

под действием источника высокого напряжения 1 происходит разряд в трубке 2, наполненной водородом. За счет энергии разряда молекулы H_2 диссоциируют на атомы, находящиеся в возбужденных состояниях и испускающие свет. Коллиматор 3 формирует узкий плоский пучок света 4, падающий на призму 5, которая разлагает его на линии, обозначаемые α , β , γ и δ , с длинами волн 656,3; 486,1; 436,0 и 410,2 нм соответственно, регистрируемые фотопластинкой 6

Анализ спектров различных элементов привел к обнаружению определенных закономерностей в положении отдельных линий. Для водо-

рода, например, было найдено уравнение, позволяющее с высокой точностью рассчитать длины волн в спектре излучения,

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right),$$

где λ — длина волны спектральной линии; R — постоянная Ридберга, названная по имени автора уравнения; n_j и n_i — целые числа ($n_i > n_j$).

Аналогичные уравнения позволяли рассчитать положение линий и в спектрах других элементов, но оставалось неясным, что же лежит в основе этих простых соотношений.

В целом линейчатый характер атомных спектров свидетельствует о том, что атомы могут переходить из основного состояния с минимальной энергией в определенные возбужденные состояния с более высокими дискретными значениями энергии и возвращаться из состояний с более высокой энергией в состояния с более низкой энергией, в том числе — в основное, выделяя избыток энергии в виде света с определенными длинами волн. Очевидно, что теория строения атома должна была объяснить качественную и количественную сторону этих явлений. История исследования строения атома излагается в курсе общей физики, она детально описана во многих монографиях, поэтому мы кратко остановимся лишь на тех ее моментах, которые легли в основу первых моделей строения атома.

Еще в 1832 г. М. Фарадей (Англия) установил законы электролиза (см. параграф 18.6), из которых следовало, что электричество, как и вещество, можно разложить на постоянные минимальные составные части — «атомы электричества», однако тот факт, что эти кирпичики электричества входят в состав атомов любого вещества, был обнаружен в последней четверти XIX в; после того, как другой английский физик В. Крукс открыл катодные лучи — поток электронов, проходящий под действием приложенной разности потенциалов через вакуум от отрицательного электрода (катода) к положительному (аноду) (рис. 3.2). В 1897 г. Дж. Дж. Томсону удалось с помощью усовершенствованной трубки Крукса измерить соотношение между массой и зарядом электрона. Величину заряда электрона измерил в 1911 г. американский физик Р. С. Малликен. В результате этих измерений было установлено, что электрон имеет массу $9,1 \cdot 10^{-29}$ г, или $1/1837$ массы атома водорода, и заряд $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, которому приписан знак «—». Отметим, что в химии принято выражать заряды ионов в единицах заряда электрона с соответствующим знаком, например Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} и т. д.

На границе XIX и XX вв. обнаружено, что при освещении металлов ультрафиолетовым светом они испускают электроны. Это явление, названное фотоэффектом, можно считать первым прямым экспериментальным свидетельством того, что атомы элементов содержат электроны. В то же время было найдено, что в трубке Крукса с полым катодом кроме катодных лучей в противоположном им направлении через

отверстие в катоде распространяются положительно заряженные лучи. Масса частиц, из которых эти лучи состоят, зависит от природы газов, которые остаются в трубке в ничтожных количествах. Масса самой легкой частицы равна массе атома водорода, а заряд равен $+1$ (если за 1 принять заряд электрона). Позднее в 1920 г. эта частица была названа протоном.

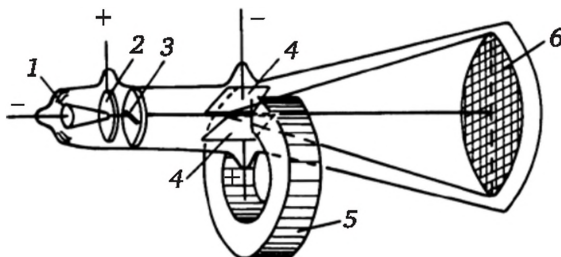


Рис. 3.2. Катодная трубка (трубка Крукса):

от катода 1 поток электронов устремляется к аноду 2 и проходит далее через отверстие в нем и щель 3 . Электростатическое поле, создаваемое пластинами 4 , или поле магнита 5 могут отклонять поток электронов вверх или вниз от исходного направления, что наблюдается на флуоресцирующем экране 6

Дальнейшая информация о составе атомов связана с открытием радиоактивности. Экспериментально было установлено, что излучение радия и некоторых других радиоактивных элементов по поведению в электрическом или магнитном поле может быть разделено на три составляющие: альфа, бета и гамма (рис. 3.3). Альфа-лучи, как показал Э. Резерфорд, представляют собой движущиеся с большой скоростью положительно заряженные части атомов гелия с массой 4 и зарядом $+2$. Бета-лучи — это поток электронов, а гамма-лучи идентичны рентгеновским лучам.

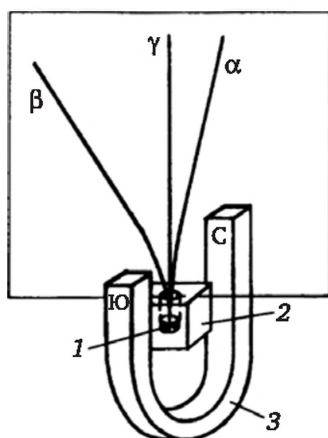


Рис. 3.3. Схема разделения излучения радиоактивного элемента:

1 — радиоактивный препарат; 2 — свинцовый блок с отверстием;
 3 — постоянный магнит

Таким образом, изучение явления радиоактивности показало, что в состав атомов входят электроны и некоторая положительно заряженная часть.

3.2. Ядерная модель атома

Первая электронная модель строения атома базируется на описанных в предыдущем разделе достижениях экспериментальной физики начала XX в. и, в частности, на результатах работ Резерфорда в 1906—1911 гг. Обстреливая тонкую металлическую фольгу (толщиной порядка 1000 атомов) сфокусированным пучком α -частиц, Резерфорд обнаружил, что они, как правило, лишь незначительно (в пределах 1%) отклонялись от исходного направления при прохождении сквозь фольгу. Однако очень малая доля альфа-частиц, примерно одна из ста тысяч, резко (иногда на 90° и более) меняла свое направление (рис. 3.4). На этом основании Резерфорд сделал вывод, что основная масса атома сосредоточена в очень малой части его объема (около 10^{-4} диаметра атома); эту часть атома он назвал ядром. Ядро несет на себе положительный заряд, который компенсируется отрицательным зарядом электронов.

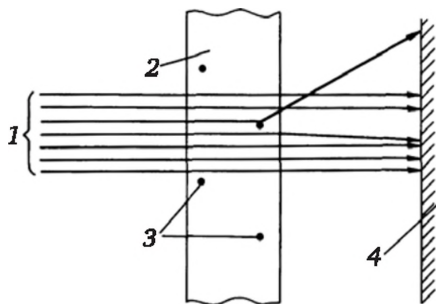


Рис. 3.4. Взаимодействие α -частиц с атомными ядрами:

1 — сфокусированный пучок α -частиц; 2 — золотая фольга; 3 — ядра атомов золота; 4 — флуоресцирующий экран. На рисунке все сильно увеличено, относительные размеры переданы неточно. На самом деле фольга значительно толще, а атомные ядра гораздо меньше

Согласно первой ядерной модели атома электроны с большой скоростью движутся по круговым орбитам вокруг ядра, подобно планетам по отношению к Солнцу, причем кулоновская сила притяжения между отдельным электроном и ядром точно компенсируется центробежной силой отталкивания: $Ze/r^2 = mv^2/r$, где e — заряд электрона; Z — заряд ядра; m и v — масса и скорость электрона, а r — радиус его орбиты. Приобретая или отдавая энергию, электрон постепенно переходит по спирали на большую или меньшую орбиту. Модель, таким образом, не объясняла дискретный характер атомных спектров.

При использовании этой модели встретились и с другой трудностью: с точки зрения классической электродинамики электрон, движущийся по круговой орбите с радиусом порядка 10^{-8} см, должен интенсивно излучать электромагнитные волны, теряя энергию. В результате время существования такого атома не может превосходить 10^{-6} с.

Следующая более совершенная модель атома была предложена в 1913 г. знаменитым датским физиком Нильсом Бором, который исходил из смелой идеи — если линейчатые спектры и устойчивость атомов противоречат классической физике, то необходимо выйти за ее рамки. Бор допустил, что имеются устойчивые «разрешенные» состояния атома, в которых он не испускает и не поглощает энергию, и что изменение состояния и энергии электрона может происходить лишь посредством скачка между «разрешенными» состояниями.

При этом Бор опирался на идею М. Планка о квантовании энергии. Планк установил, что, хотя свет, испускаемый раскаленным телом, кажется сплошным, световая энергия (E) поглощается или излучается раскаленными телами отдельными порциями — квантами, пропорциональными частоте (ν) светового электромагнитного колебания $E = h\nu$, где $h = 6,6252 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с — коэффициент пропорциональности, названный постоянной Планка. Таким образом в науку было введено понятие кванта света, или некоторого светового пакета — фотона, отражающее не только волновую, но и корпускулярную природу света.

Бор предложил два постулата, которые легли в основу его модели атома: 1) из бесконечного числа орбит, возможных с точки зрения классической механики, допустимы лишь определенные дискретные орбиты, по которым электрон движется не излучая; 2) частота ν_{ik} поглощаемого или испускаемого атомом излучения при переходе его из i -го состояния с энергией E_i в k -е с энергией E_k определяется соотношением $h\nu_{ik} = E_k - E_i$.

Параметры круговых орбит, по которым может двигаться электрон, Бор определил на основе обычных уравнений классической механики. Так, для атома водорода разрешены состояния, при которых радиус орбиты и энергия электрона равны соответственно

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} \text{ и } E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}.$$

Здесь n — положительное число ($n = 1, 2, 3, \dots$), названное Бором квантовым числом.

В состоянии с наименьшей энергией, так называемом основном, $n = 1$ и $r = 0,053$ нм; обычно этот радиус обозначают через a_0 (он принят за единицу в атомной системе единиц). Соответственно энергия основного состояния атома водорода равна

$$E_0 = -e^2 / 2a_0 = -13,60 \text{ эВ}.$$

Такое количество энергии выделится (поэтому знак «—») при образовании атома водорода из протона и электрона, находящихся на бесконечном удалении друг от друга.

В химии более употребительна другая величина — энергия отрыва электрона от атома, молекулы или иона, которую не совсем правильно принято называть потенциалом ионизации. Потенциал ионизации обозначают обычно буквой I и измеряют в электрон-вольтах (эВ)¹.

Состояниям атома водорода с $n = 2, 3$, и т. д. отвечает более высокая энергия, т. е. электрон в этом случае слабее связан с ядром, чем в основном состоянии. Такие состояния называются возбужденными. Атом может быть переведен в возбужденное состояние при поглощении энергии, например кванта света, равной энергии возбуждения — разности между энергией данного возбужденного и основного состояний.

Низшему по энергии возбужденному состоянию атома водорода соответствует $n = 2$, следующему — $n = 3$ и т. д. Тогда энергия электрона в n -м стационарном состоянии

$$E_n = -e^2 / (2a_0 n^2) = -13,60 / n^2 \text{ эВ}$$

обратно пропорциональна квадрату главного квантового числа.

Очевидно, что модель атома Бора удовлетворительно описывала дискретный характер спектров атомов, причем величины R , n_j и n_i — в уравнении Ридберга приобретали определенный физический смысл как характеристики боровских орбит. Модель Бора была расширена в 1915 г. немецким физиком А. Зоммерфельдом, который включил в рассмотрение наряду с круговыми также и эллиптические орбиты. Это привело к тому, что кроме главного квантового числа n , определяющего энергию электрона в атоме, появились еще два квантовых числа — орбитальное l , определяющее малую полуось эллиптической орбиты, и магнитное m , описывающее составляющую момента количества движения электрона вдоль направления приложенного магнитного поля.

Модель Бора — Зоммерфельда позволила получить точные значения энергии атома водорода и одноэлектронных ионов (He^+ , Li^{2+} и т. д.), но оказалась непригодной для объяснения наблюдаемых энергетических характеристик атомов с двумя и более электронами; главный же ее недостаток заключался в том, что она не давала логического обоснования природы квантования и устойчивости стационарных состояний атома. Однако, несмотря на эти недостатки, сами идеи Бора о квантовании и стационарных состояниях легли в основу современного описания атома с позиций квантовой механики.

¹ 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Это такая энергия, которую приобретает один электрон, ускоренный в поле с разностью потенциалов 1 В. По отношению к 1 моль частиц 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 96,5$ кДж/моль.

3.3. Квантово-механическое описание атома

Дальнейшее развитие теории строения атома связано с волновой, или квантовой? механикой. Вскоре после 1920 г. было установлено, что не только световые кванты, но и любые микрочастицы, в том числе электроны, обладают двойственной природой — частицы как таковой и волны. В частности, наблюдалось явление дифракции электронов на кристаллах золота, аналогичное дифракции света. Длина волны, соответствующей частице с массой покоя m , движущейся со скоростью v , удовлетворяет уравнению де Бройля

$$mv = h / \lambda.$$

Например, электрону ($m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг) при скорости $3 \cdot 10^6$ м/с отвечает длина волны

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^6} = 0,24 \text{ нм},$$

сопоставимая с размерами атомов.

Итак, электрон — это и частица, и волна одновременно. В модели Бора электрон рассматривался как частица. Его положение в пространстве, орбита и скорость определялись с помощью расчетов, подобных расчетам траекторий планет, причем основная экспериментальная информация о движении электронов была основана на поглощении или излучении атомом света, т. е. на взаимодействии электрона и фотона. Теперь же мы должны с несколько иных, новых позиций посмотреть на такое взаимодействие, учитывая, что электрон — это не просто частица, а микрочастица, масса и импульс которой сопоставимы с массой и импульсом фотона, и помня о том, что при столкновении частиц должен выполняться закон сохранения импульса $p = mv'$. При столкновении фотона с электроном меняются импульс фотона и частота света (рис. 3.5), тем самым давая экспериментатору информацию об импульсе электрона, который, однако, при этом меняется и сам. Ситуация в какой-то степени подобна попытке измерить скорость бегуна с помощью наблюдателя, который с разбега прыгает ему на плечи.

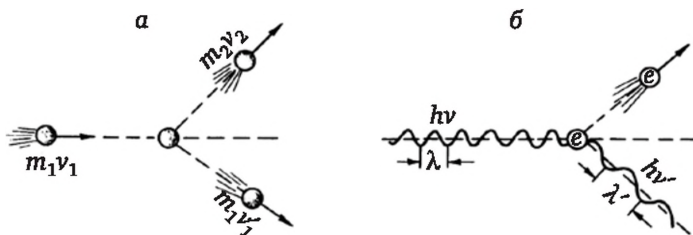


Рис. 3.5. Схематическое изображение столкновения двух твердых шариков, в результате которого скорость и импульс шариков меняются (а), и столкновения фотона с электроном, после которого длина волны фотона λ увеличивается (до λ'), а частота и энергия уменьшаются (б)

Математически эти соображения описываются принципом неопределенности Гейзенберга, согласно которому постоянная Планка ограничивает возможность одновременного точного определения положения микрочастицы в пространстве (неопределенность Δx) и ее импульса (неопределенность $\Delta mv'_x$)

$$\Delta x \Delta(mv'_x) \geq h / 2\pi,$$

где v'_x — составляющая скорости вдоль направления x ; m — масса микрочастицы.

Это соотношение, в частности, объясняет опыт дифракции электронов, при котором, желая зафиксировать координату пролетающих электронов, мы размываем их импульс, т. е. длину отвечающих им волн.

В принципе, все эти рассуждения приложимы и к макрообъектам, но неопределенности в их описании настолько малы, что мы не можем измерить их на опыте. Читатель легко убедится, что, например, человеку массой 91 кг, бегущему со скоростью 12 км/ч (3 м/с), соответствует длина волны $2,4 \cdot 10^{-36}$ м, т. е. в 10^{26} раз меньше, чем электрону, имеющему скорость $3 \cdot 10^6$ м/с.

Требования принципа неопределенности, представления о двойственной природе электрона и введенные Бором стационарные состояния электрона были использованы австрийским физиком Э. Шредингером, который в 1926 г. дал математическое описание электрона в атоме, рассматривая его как своего рода стоячую волну. При этом вместо точного положения электрона в пространстве речь шла о вероятности его пребывания в определенном месте.

Для того чтобы попытаться представить себе электрон в атоме в виде трехмерной стоячей волны, остановимся сначала кратко на более простой одномерной модели, в качестве которой можно взять струну, закрепленную на концах (рис. 3.6.). Струна способна издавать звуки только определенных тонов, определенных частот, так как на ее длине может уложиться лишь целое число (n) полуволн — это и есть квантование энергии колебаний струны. Подчеркнем, что квантование возникает из граничных условий — оба конца струны неподвижны, волны стоячие. Для описания характера колебаний одномерной струны достаточно одного квантового числа n , которое однозначно определяет параметры стоячей волны, ее длину и число узловых точек, в которых струна неподвижна, как и на концах. Получить колебания с другими длинами волн можно, только прижимая струну пальцами к деке музыкального инструмента, т. е. меняя ее длину (меняя граничные условия).

Моделью двумерной системы, испытывающей стационарные колебания, может служить круглая мембрана, закрепленная по краям, например кожа на барабане. Здесь также возможны лишь определенные, квантованные колебания, для описания которых необходимы уже два квантовых числа.

Электрон в атоме представляет собой трехмерную колеблющуюся систему, ему соответствует трехмерная стоячая волна. Здесь граничные

условия связаны с тем, что электрон не покидает атом и способен двигаться с конечной скоростью. Очевидно, что для описания пространственного движения электрона в атоме нужны три и только три квантовых числа.

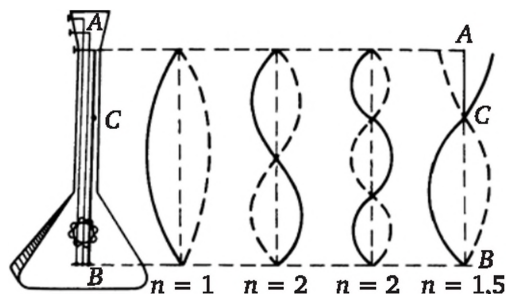


Рис. 3.6. Колебания струны — одномерного осциллятора:

для струны, закрепленной в точках A и B, возможны только колебания, при которых на ее длине AB укладывается целое число полувольт $n = 1, 2, 3, \dots$. Колебания с $n = 1,5$ становятся возможными, если прижать пальцем струну в точке C. Это изменит длину струны, и вновь реализуется случай с $n = 1$ ($\lambda / 2 = BC$)

Таким образом, с точки зрения волновой механики электрону с определенной массой, зарядом и потенциальной энергией в атоме соответствует трехмерная стоячая волна, которая не меняется во времени — электрон остается самим собой. Математически эти условия учтены в уравнении Шредингера, рассматривать которое подробно в данном курсе нет необходимости.

Важной характеристикой электрона, как и любой микрочастицы, в волновой (или квантовой) механике служит его волновая функция ψ , которая зависит от трех переменных — пространственных координат электрона. Волновая функция ψ описывает зависимость амплитуды волны от координат электрона и с точки зрения принципа неопределенности, характеризует вероятность пребывания электрона в некоторой пространственной области. Квадрат волновой функции ψ^2 определяет относительную вероятность нахождения электрона в данной точке.

Квантово-механическое описание атома основано только на вероятностном описании электронов, из обсуждения принципиально исключаются точные траектории электронов, подобные орбитам планет. В соответствии с принципом неопределенности мы не можем точно указать положение электрона в некоторый момент времени — вместо мгновенной фотографии электрона-частицы мы должны определить вероятность его пребывания в пространстве около ядра, пропорциональную ψ^2 .

Часто принято рассматривать электрон как размытое в пространстве облако отрицательного заряда с общим зарядом, равным заряду электрона. Тогда плотность такого электронного облака в любой точке пропорциональна величине ψ^2 . Модель электронного облака очень удобна для наглядного описания распределения электронной плотно-

сти в пространстве, однако она физически несовершенна, так как одноименно заряженные части облака должны отталкиваться друг от друга. На самом же деле электрон не отталкивается «сам от себя». Это обстоятельство несколько ограничивает аналогию между электроном и облаком, но не мешает нам говорить об «электронных облаках» во всех случаях, когда мы не интересуемся деталями, связанными с их потенциальной энергией. Представлением об электронных облаках мы будем широко пользоваться в этой книге.

3.4. Атомные орбитали. Квантовые числа

В предыдущем разделе мы отметили, что для описания стоячей волны, образованной в атоме движущимся электроном, т. е. для нахождения волновой функции ψ , необходимы три квантовых числа. Обычно они обозначаются буквами n , l , m .

Волновые функции электрона в атоме водорода представляют собой решения уравнения Шредингера для одноэлектронной системы, в которой электрон находится в центрально-симметричном электростатическом (кулоновском) поле ядра. Следовательно, единственный вид взаимодействий, в котором электрон принимает участие, — кулоновское взаимодействие с ядром. Эта особенность присуща любым системам, состоящим из атомного ядра и одного электрона, в первую очередь атому водорода и таким, например, ионам, как He^+ ($Z = 2$), Li^{2+} ($Z = 3$) или, скажем, Sn^{49+} ($Z = 50$). Такие системы принято называть «одноэлектронными атомами», и для них уравнение Шредингера может быть решено точно.

В этих простейших случаях волновая функция электрона зависит только от трех его пространственных координат и носит название атомной орбитали (АО). Словом «орбиталь» в отличие от «орбиты» подчеркивается вероятностное описание электрона. Физический смысл атомной орбитали определяется тем, что она представляет собой ψ -функцию одного электрона и квадрату ее пропорциональна вероятность нахождения электрона в точке с определенными координатами.

При движении электрона в центрально-симметричном кулоновском поле, в частности в случае одноэлектронного атома, для решения уравнения Шредингера в качестве независимых переменных удобно пользоваться не декартовыми, а сферическими координатами электрона r , ϑ и φ . Их связь с декартовыми координатами показана на рис. 3.7. При решении сложного дифференциального уравнения Шредингера для одноэлектронных атомов в сферических координатах возможно разделение переменных. Это приводит к тому, что решения — набор волновых функций $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$, каждая из которых характеризуется определенными значениями квантовых чисел n , l , m и зависит от всех трех координат электрона — переменных r , ϑ , φ , могут быть получены в виде произведений двух функций, зависящих от разных переменных,

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (3.1)$$

Здесь $R_{nl}(r)$ — радиальная часть волновой функции, зависящая только от радиуса-вектора — расстояния ядро — электрон и характеризующаяся двумя квантовыми числами n и l , а $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ — угловая часть волновой функции, описывающая зависимость распределения электронной плотности от углов ϑ и φ и характеризующаяся квантовыми числами l и m .

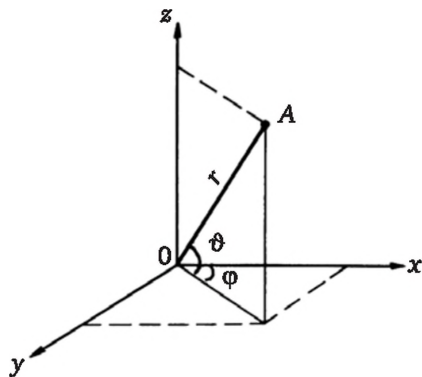


Рис. 3.7. Связь между сферическими (r, ϑ, φ) и декартовыми (x, y, z) координатами

Рассмотрим последовательно физический смысл квантовых чисел n, l, m .

Квантовое число n называется *главным квантовым числом*. В одноэлектронном атоме с зарядом ядра Z оно однозначно определяет энергию электрона E_n :

$$E_n = -RZ^2 / n^2, \quad (3.2)$$

где R — уже известная нам постоянная Ридберга.

Главное квантовое число может принимать целочисленные положительные значения 1, 2, 3 и т. д.

Чем меньше n , тем прочнее связан электрон с ядром. Основному состоянию одноэлектронного атома, в частности атома водорода, соответствует $n = 1$.

Уравнение (3.2) позволяет рассчитать энергию электрона в возбужденном состоянии и длины волн в спектре водорода. Нетрудно убедиться, что из него выводится эмпирическое уравнение для длин волн, приведенное в параграфе 3.1.

Второе квантовое число l называется *орбитальным*, оно определяет возможные квантованные величины *орбитального момента количества движения электрона*. Число l может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$. По традиции, сложившейся в процессе изучения атомных спектров, для числа l обычно пользуются буквенными обозначениями: s, p, d, f и далее по алфавиту вместо 0, 1, 2, 3 и т. д. Для нас с Вами, читатель, самое главное то, что при вероятностном описа-

нии электрона в виде электронного облака число l определяет форму этого облака. Так, s -электроны ($l = 0$) имеют шарообразные, сферически-симметричные облака (рис. 3.8). В этом частном случае волновая функция ψ не зависит от углов ϑ и φ . p -Электроны ($l = 1$) имеют гантелеобразные облака. (В действительности p -облако правильное изображать в виде двух одинаковых сфер, разделенных узловой плоскостью. На линии, соединяющей центры сфер, находится ядро). d -Электроны ($l = 2$) образуют облака еще более сложной формы (см. рис. 3.8).

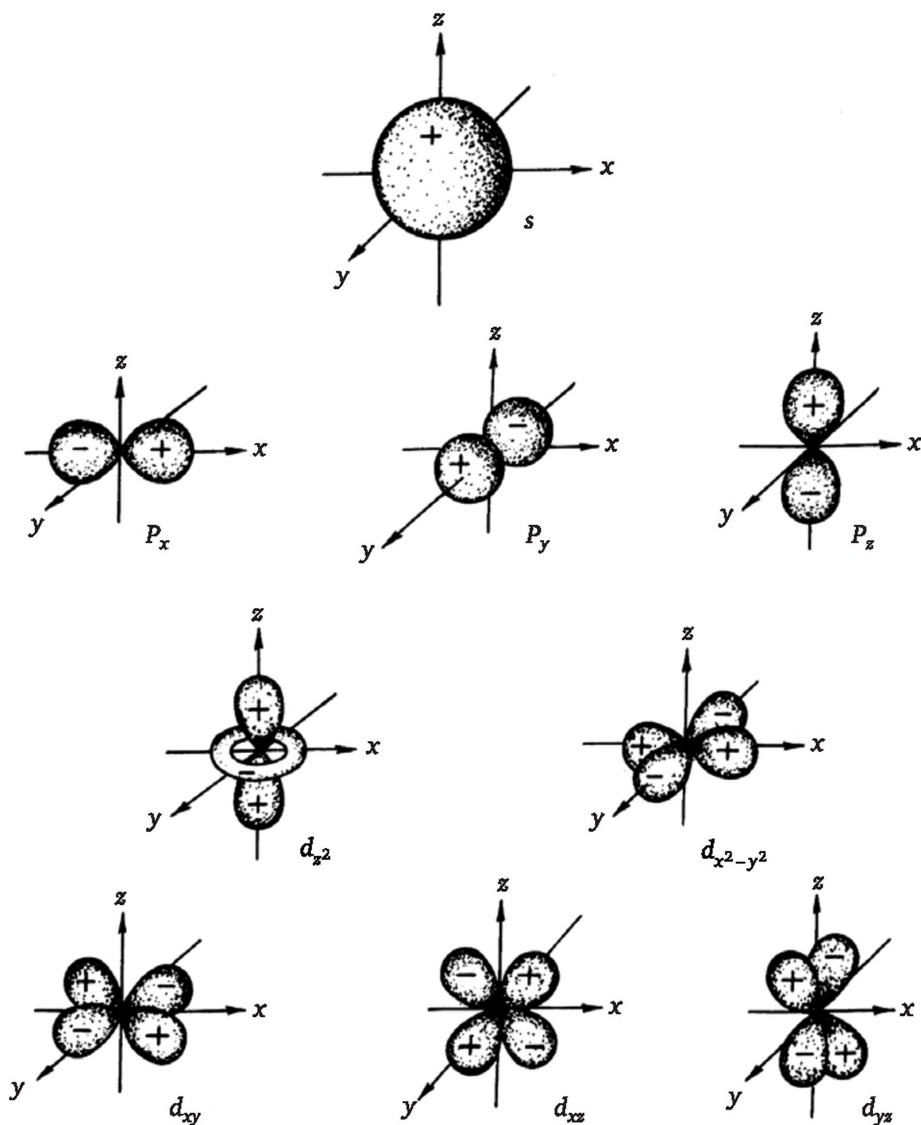


Рис. 3.8. Угловое распределение электронной плотности для s , p и d атомных орбиталей:

«Плюс» и «минус» — знаки волновой функции

Третье квантовое число m — магнитное — определяет направление орбитального момента электрона, а с точки зрения модели электронного облака — ориентацию его в пространстве. Магнитное квантовое число может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, всего $2l + 1$ значений, что соответствует разрешенным квантовой механикой значениям проекции орбитального момента на заданное направление. Следует отметить, что направление может быть задано каким-либо внешним по отношению к данному атому полем — электрическим или магнитным. В отсутствие внешнего поля все ориентации электронного облака равновероятны.

Поскольку для s -электронов $l = 0$ и s -облако сферически симметрично, вопрос о его ориентации в магнитном поле просто не имеет смысла. В случае p -электронов возможны три значения магнитного квантового числа: -1 , 0 и $+1$ и, соответственно, возможны три квантованных ориентации гантелеобразного облака. Совершенно очевидно, что при этом трем возможным значениям m соответствует одна и та же энергия, или, как принято говорить, данное состояние электрона трижды вырождено. У d -электронов возможно пять значений m , т. е. это состояние пятикратно вырождено, и т. д.

При графическом изображении атомных орбиталей в виде ориентированных облаков определенной формы возникает некоторая сложность. Дело в том, что угловая часть волновой функции (см. уравнение (3.1)) $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ в общем случае имеет комплексную форму. Это означает, что квадрат ее модуля $|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2$, описывающий вероятность нахождения электрона в пространстве в зависимости от углов ϑ и φ , а значит, форму и ориентацию электронного облака, очень трудно представить графически. Чтобы избежать этой трудности, можно воспользоваться тем свойством уравнения Шредингера (это дифференциальное уравнение в частных производных), что линейная комбинация¹ его решений тоже есть решение, и подобрать полный набор новых — уже действительных решений, которые позволяют наглядно изобразить угловые распределения электронной плотности. Например, для

p_m -орбиталей вместо набора p_{-1}, p_0, p_{+1} появится набор $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{-1} + p_{+1}), p_0, \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{-1} - p_{+1})$ — трех p -орбиталей, ориентированных вдоль декартовых осей, как это изображено на рис. 3.8. Эти орбитали обозначают соответствующими индексами — p_x, p_y и p_z , причем принято, что $p_z = p_0$.

Соответственно d -орбитали на рис. 3.8 представляют также набор действительных решений уравнения Шредингера для одноэлектронного атома, а индексы $z^2, x^2 - y^2, xy, xz, yz$ характеризуют не мнимые решения с целочисленными значениями m (от -2 до $+2$), а их линейные комбинации, позволяющие легко изобразить форму и взаимное расположение d -облаков.

¹ Линейная комбинация функций $f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$ есть сумма $c_1f_1 + c_2f_2 + \dots + c_nf_n$, где c_i — численные коэффициенты.

Обратимся теперь к качественному рассмотрению радиального распределения электронной плотности. Отметим, что угловое распределение электронной плотности при этом усреднено и отсюда в выражении для функции радиального распределения появляется множитель $4\pi r^2$. На рис. 3.9 по оси ординат отложена функция радиального распределения электронной плотности $4\pi r^2 R^2(r)$. Вероятность нахождения электрона в слое, лежащем между сферами с радиусами r и $r + dr$, равна произведению соответствующего значения этой функции на величину dr .

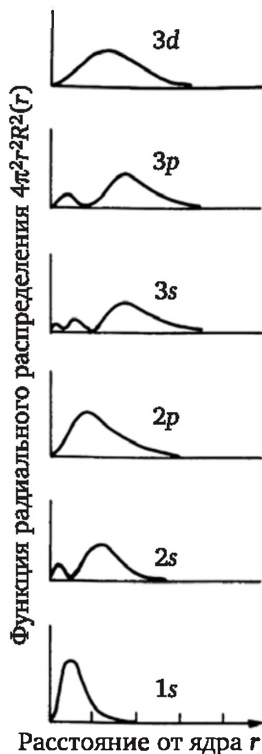


Рис. 3.9. Радиальное распределение электронной плотности в одноэлектронном атоме:

площади под всеми кривыми равны и соответствуют одному электрону

На рис. 3.9 видно, что все кривые радиального распределения электронной плотности проходят через один или несколько максимумов. Если на кривой несколько максимумов, то они разделены узловыми точками, где плотность равна нулю. Последний от ядра максимум — самый большой, главный. Среднее расстояние электрона от ядра, т. е. положение центра тяжести площади под кривой, существенно различно для разных атомных орбиталей.

Точного размера электронного облака, а следовательно, и атома в целом не существует, так как электронная плотность на периферии атома обращается в нуль только при бесконечно большом значении r . Поэтому радиус атома — это всегда условное понятие, предмет догово-

ренности. Определение размера атомов может быть основано на экспериментальных значениях межатомных расстояний в кристаллах или газах. В этом случае условным оказывается способ деления межатомного расстояния. Существуют также теоретические способы определения радиусов атомов, основанные на расчетах атомных волновых функций. При этом часто за размер атома принимают размер сферы, включающей определенную часть (скажем, 90 или 99%) электронной плотности, т. е. это такое значение r на рис. 3.9, которое отсекает соответствующую часть площади под кривой электронной плотности. Иногда используется так называемый орбитальный радиус, равный расстоянию от ядра до последнего главного максимума атомной орбитали. Например, для $1s$ -орбитали атома водорода (с $n = 1$ и $l = 0$) орбитальный радиус составляет 0,053 нм и совпадает с радиусом соответствующей боровской орбиты (a_0).

В целом из рассмотрения рис. 3.9, учитывая все сказанное выше об угловом распределении, можно сделать ряд полезных выводов, которые верны для любых АО.

1. Число максимумов электронной плотности равно $n - l$, число узловых точек (а в атоме — узловых поверхностей) равно $(n - l) - 1$. С учетом углового и радиального распределения облако, соответствующее $1s$ -электрону, можно представить себе как диффузный шар переменной плотности, имеющей один максимум и постепенно сходящей на нет при удалении от центра. Электронное облако $2s$ -электрона подобно сфере с двумя сгущениями плотности и т. д.

2. Чем больше значение n , тем больше при прочих равных условиях размер АО — орбитальный радиус и среднее расстояние электрона от ядра. Это заключение естественным образом связано с формулой (3.2) для энергии электрона в одноэлектронном атоме, так как, очевидно, кулоновское взаимодействие электрона с ядром зависит от среднего расстояния ядро — электрон, которое, в свою очередь, зависит от n и l ; для сферических s -орбиталей оно пропорционально n^2 : $r_{\text{ср}} = 3a_0n^2 / 2Z$, где $a_0 = 0,053$ нм.

3. При одинаковых значениях n чем меньше l , тем дальше от ядра главный максимум и тем он ниже. Но в то же время чем меньше l , тем большая часть электронной плотности за счет внутренних максимумов находится ближе к ядру. Соответственно, если рассмотреть сферу с радиусом порядка 0,1—0,2 орбитального радиуса, то в ее пределах вероятность нахождения у $3s$ -электрона окажется выше, чем у $3p$, а у $3p$ — выше, чем у $3d$ -электрона. В этом же порядке (от $3s$ к $3d$) уменьшается орбитальный радиус.

Итак, даже если точное решение уравнения Шредингера нам неизвестно, то три квантовых числа — главное, орбитальное и магнитное — позволяют задать атомную орбиталь (например, $1s$, $2p_x$ или $3d_{z^2}$) и достаточно подробно охарактеризовать одноэлектронный атом: мы точно знаем энергию электрона и качественно можем описать электронное облако — его форму, ориентацию в присутствии внешнего поля, число

сгущений электронной плотности и число внутренних узловых поверхностей, где плотность сходит к нулю, а также рассчитать среднее расстояние электрона от ядра, положение и относительную плотность отдельных сгущений.

Однако тремя квантовыми числами не исчерпываются данные, необходимые для полного описания состояния электрона в атоме.

В результате детального исследования атомных спектров пришли к заключению, что электрон обладает собственным моментом количества движения, который получил название спинового момента, или спина. При вероятностном описании электрона в атоме как стоячей волны или как электронного облака спин не имеет классических аналогий — это просто свойство микрочастиц (электрона, протона, нейтрона).

Спин электрона характеризуется четвертым квантовым числом, спиновым m_s , которое может иметь два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Подчеркнем, что необходимость введения четвертого квантового числа не связана с уравнением Шредингера.

Таким образом, для полной характеристики состояния электрона в атоме необходимы четыре квантовых числа. Первые три из них (n , l и m) характеризуют пространственную волновую функцию электрона, а четвертое (m_s) — спиновую.

3.5. Многоэлектронный атом

До сих пор речь шла об одноэлектронном атоме, в котором орбиталь точно характеризует состояние единственного электрона. Но даже в двухэлектронном, скажем, атоме гелия появляется новый тип взаимодействия — взаимодействие электронов друг с другом.

Взаимодействие любого электрона с остальными зависит от состояния каждого электрона и не может быть точно определено, если неизвестны состояния, или волновые функции, всех остальных электронов, которые, в свою очередь, не могут быть рассчитаны, если неизвестно взаимодействие данного электрона с остальными. Этот замкнутый круг принципиально не позволяет точно решить уравнение Шредингера для многоэлектронного атома. Однако эта трудность, к счастью, может быть преодолена посредством приближенного решения, суть которого заключается в следующем. Каждый электрон рассматривается отдельно таким образом, как будто он находится в одноэлектронном атоме, заряд ядра которого частично экранирован усредненным центрально-симметричным полем остальных электронов. При этом считается, что отдельный электрон не взаимодействует с другими электронами, а испытывает только кулоновское притяжение центра, состоящего из ядра и остальных электронов, т. е. действие некоторого центрально-симметричного положительного заряда, меньшего, чем заряд ядра, но превышающего единицу.

Рассмотрим для примера с этой точки зрения атом гелия. Если бы в нем совсем не было межэлектронного взаимодействия, то в этом крайнем случае в основном состоянии электрон находился бы на орбитали с $n = 1$ в поле заряда $Z = +2$ и по формуле (3.2) имел бы энергию $E = -13,6 \cdot 4 / 1 = -54,4$ эВ (или 5250 кДж). Это значение полезно сравнить с экспериментально определенным потенциалом ионизации иона He^+ , в котором, действительно, единственный электрон находится в поле ядра с зарядом $+2$.

Экспериментальное значение также равно 54,4 эВ и, к нашему удовлетворению, совпадает с рассчитанной энергией единственного электрона.

Другой крайний случай относится к ситуации идеального экранирования одним электроном другого, который тогда испытывал бы действие заряда ядра, уменьшенного ровно на единицу, т. е. ядра с $Z = +1$. Тогда формула (3.2) дает $E = 13,6$ эВ, что совпадает с потенциалом ионизации атома водорода.

Для реального атома гелия истина лежит где-то между этими крайними случаями, и, действительно, экспериментальное значение потенциала ионизации атома гелия составляет 24,6 эВ. Из этого значения энергии по формуле (3.2) может быть вычислен тот эффективный заряд, который чувствует на себе каждый электрон в атоме гелия в его основном состоянии, если считать, что электроны, каждый сам по себе, находятся в центрально-симметричном кулоновском поле. В данном случае $Z_{\text{эф}} = \sqrt{24,6 / 13,6} \approx 1,3$.

В общем случае многоэлектронного атома последовательное рассмотрение каждого электрона позволяет уточнить энергию эффективного центрально-симметричного поля, т. е. получить значение $Z_{\text{эф}}$, действующего на каждый конкретный электрон (метод самосогласованного поля), и тем самым найти некоторую характеристику состояния атома, выраженную с помощью набора одноэлектронных функций всех электронов (одноэлектронное приближение). Такой метод позволяет рассчитать основные характеристики (полную энергию, потенциал ионизации и т. п.) легких атомов с точностью, превышающей точность эксперимента, а также полуколичественно проследить изменение свойств при переходе от одного атома к другому в пределах всей периодической системы. При подобном подходе для многоэлектронных атомов сохраняют смысл понятия орбитали и четырех квантовых чисел.

Обратите, пожалуйста, внимание вот на такой важный факт. Мы уже проанализировали некоторые свойства атомов водорода и гелия, основываясь на одноэлектронном приближении. При этом для характеристики АО мы использовали не решения уравнения Шредингера, а только квантовые числа, определяющие эти решения.

Пойдем и дальше этим путем, опираясь на два важнейших принципа.

1. Согласно принципу минимума энергии наиболее устойчивое (основное) состояние системы будет таким, при котором электроны

размещаются на орбиталях с наименьшей энергией, т. е. обеспечивается минимум потенциальной энергии системы и максимум энергии взаимодействия электронов с ядром.

2. Согласно принципу Паули в атоме любые два электрона во избежание бесконечно большого взаимного отталкивания должны отличаться друг от друга хотя бы одним квантовым числом. В частности, если два электрона имеют одинаковые АО, т. е. одинаковые значения квантовых чисел n , l , m (например, $1s$, $2p_z$ и т. д.), то они должны отличаться спиновым квантовым числом. Это означает, что на одной АО, т. е. в одной области пространства, могут одновременно находиться только два электрона, и то лишь в том случае, если их спины противоположны.

Отметим еще, что весь набор атомных орбиталей, имеющих одинаковые значения главного квантового числа n , объединяются термином «электронный слой», а весь набор орбиталей с одинаковыми значениями двух квантовых чисел n и l — термином «электронная оболочка». Оболочка включает $2l + 1$ АО и в соответствии с принципом Паули может содержать $2(2l + 1)$ электронов. Слой включает n^2 АО, и на нем может разместиться $2n^2$ электронов.

Руководствуясь этими принципами, рассмотрим в качестве примера строение атомов элементов, следующих за водородом, — гелия и лития.

В атоме гелия, состоящем из ядра с зарядом $+2$ и двух электронов, второй электрон также находится на $1s$ -орбитали, но имеет другой спин, отличный от спина первого электрона. *Распределение электронов по АО называют электронной конфигурацией атома.* Для гелия она может быть записана в виде $1s^2$ (один эс два, или два электрона в состоянии один эс). Схематически электронную конфигурацию изображают, обозначая орбиталь в виде некоторой ячейки, а электрон и направление его спина в виде стрелки: $\uparrow\downarrow$ или $\uparrow\uparrow$.

Поскольку для s -орбиталей ($l = 0$) существует только одно значение $m = 0$, то s -орбитали изображают в виде единственной ячейки. В атоме гелия, находящемся в основном состоянии, она заполнена полностью; в таком случае принято говорить, что такой атом имеет заполненную или замкнутую $1s$ -оболочку.

Спиновые моменты двух $1s$ -электронов в атоме гелия, направленные противоположно, по правилам векторного сложения взаимно компенсируют друг друга, соответственно атом гелия в основном состоянии имеет суммарный спин, равный нулю.

Атом лития, следующий за гелием, содержит три электрона. По принципу минимума энергии два из них расположатся на $1s$ -оболочке. Третий электрон в соответствии с принципом Паули будет располагаться в слое с $n = 2$, и возникает вопрос, на какой орбитали — $2s$ или $2p$ — ему выгоднее оказаться, что, в свою очередь, определяется тем, на какой из этих орбиталей электрон будет испытывать действие более высокого эффективного заряда. Для ответа на этот вопрос обратимся

к приближенной схеме радиального распределения электронов в атоме лития, приведенной на рис. 3.10. На ней хорошо видно, что замкнутый слой $1s^2$ -электронов расположен гораздо ближе к ядру, чем основная плотность $2s$ - или $2p$ -электрона. Также хорошо видно, что первый внутренний максимум $2s$ -орбитали практически полностью перекрывается с $1s^2$ электронной плотностью, т. е. $2s$ -электрон в заметной степени проникает в близкую к ядру область, где $1s$ -электроны его мало экранируют, и определенная часть его плотности «чувствует» на себе почти полный заряд ядра. $2p$ -Орбиталь имеет единственный максимум, и в области сосредоточения $1s$ -электронов находится лишь очень малая ее часть, т. е. в области близкой к ядру находится лишь незначительная часть плотности $2p$ -электрона. Следовательно, в атоме лития третий электрон на $2s$ -орбитали испытывает на себе действие более высокого эффективного заряда, чем на $2p$ -орбитали ($2s$ -электрон прочнее связан с ядром, чем $2p$). Соответственно основной энергетически более выгодной для атома лития будет электронная конфигурация $1s^2 2s^1$; конфигурация же $1s^2 2p^1$ отвечает возбужденному состоянию.

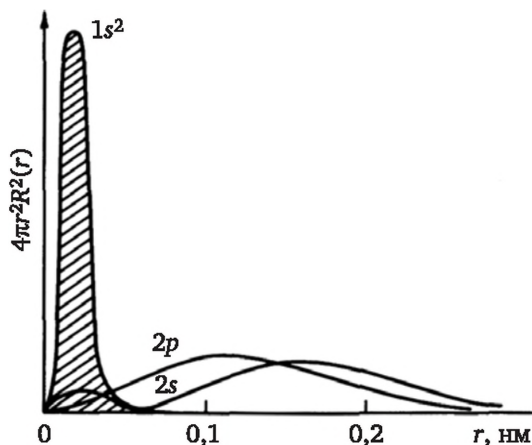


Рис. 3.10. Проникновение $2s$ - и $2p$ -орбиталей в замкнутый $1s^2$ -слой в атоме лития

Аналогичным образом для любого многоэлектронного атома при одинаковых значениях n большая часть плотности электрона находится вблизи от ядра в случае, если он расположен на орбитали с меньшим значением l . Это в основном и определяет тот очень важный для всей химии факт, что в одном слое s -электроны испытывают на себе самый высокий эффективный заряд, p -электроны — меньший, d -электроны — еще меньший и т. д. Соответственно, энергия электронов в многоэлектронных атомах зависит уже не только от n , но и от l ; при равных n она возрастает в порядке увеличения значения l . На этом основании нетрудно определить электронную конфигурацию любого атома не только в основном, но и в возбужденных состояниях. Для основных состояний электронные конфигурации атомов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии

Атомный номер	Атом	Конфигурация	Атомный номер	Атом	Конфигурация	Атомный номер	Атом	Конфигурация
1	H	1s ¹	26	Fe	3d ⁶ 4s ²	51	Sb	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
2	He	1s ²	27	Co	3d ⁷ 4s ²	52	Te	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
3	Li	2s ¹	28	Ni	3d ⁸ 4s ²	53	I	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
4	Be	2s ²	29	Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	54	Xe	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
5	B	2s ² 2p ¹	30	Zn	3d ¹⁰ 4s ²	55	Cs	6s ¹
6	C	2s ² 2p ²	31	Ga	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	56	Ba	6s ²
7	N	2s ² 2p ³	32	Ge	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	57	La	5d ¹ 6s ²
8	O	2s ² 2p ⁴	33	As	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³		
9	F	2s ² 2p ⁵	34	Se	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	72	Hf	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
10	Ne	2s ² 2p ⁶	35	Br	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	73	Ta	4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
11	Na	3s ¹	36	Kr	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	74	W	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
12	Mg	3s ²	37	Rb	5s ¹	75	Re	4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
13	Al	3s ² 3p ¹	38	Sr	5s ²	76	Os	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²

Окончание табл. 3.1

Атомный номер	Атом	Конфигурация	Атомный номер	Атом	Конфигурация	Атомный номер	Атом	Конфигурация
14	Si	$3s^2 3p^2$	39	Y	$4d^1 5s^2$	77	Ir	$4f^{14} 5d^7 6s^2$
15	P	$3s^2 3p^3$	40	Zr	$4d^2 5s^2$	78	Pt	$4f^{14} 5d^9 6s^1$
16	S	$3s^2 3p^4$	41	Nb	$4d^4 5s^1$	79	Au	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
17	Cl	$3s^2 3p^5$	42	Mo	$4d^5 5s^1$	80	Hg	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
18	Ar	$3s^2 3p^6$	43	Tc	$4d^6 5s^1$	81	Tl	$4f^{14} d^{10} 6s^2 6p^1$
19	K	$4s^1$	44	Ru	$4d^7 5s^1$	82	Pb	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
20	Ca	$4s^2$	45	Rh	$4d^8 5s^1$	83	Bi	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
21	Sc	$3d^1 4s^2$	46	Pd	$4d^{10}$	84	Po	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
22	Ti	$3d^1 4s^2$	47	Ag	$4d^{10} 5s^1$	85	At	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
23	V	$3d^3 4s^2$	48	Cd	$4d^{10} 5s^2$	86	Rn	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
24	Cr	$3d^5 4s^1$	49	In	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	87	Fr	$7s^1$
25	Mn	$3d^5 4s^2$	50	Sn	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	88	Ra	$7s^2$
						89	Ac	$6d^1 7s^2$

Примечания. 1. Электронные конфигурации атомов инертных газов заключены в рамку; для всех последующих атомов указаны лишь те электроны, которые входят в их состав сверх конфигурации предшествующего инертного газа. 2. Сведения об электронных конфигурациях лантаноидов (атомные номера 58—71) и элементов, следующих за актинием (№ 89), см. в параграфах 33.2, 33.4.

Возвращаясь к литию, отметим, что этот элемент в какой-то степени аналогичен водороду из-за того, что его атом содержит один $2s$ -электрон и литий легко образует ион Li^+ . Однако потенциал ионизации лития $I_1 \text{Li} = 5,39$ эВ существенно ниже, чем у водорода, здесь уже сказывается рост главного квантового числа. Поэтому литий — типичный активный металл.

На рис. 3.10 видно, что $2s$ -электрон в основном «чувствует» на себе поле некоего внутреннего остова с зарядом, близким к $+1$, состоящего из ядра с $Z = 3$ и двух внутренних, «остовных» $1s$ -электронов. Второй же потенциал ионизации лития очень высок, он равен $75,7$ эВ. На примере лития хорошо видно, что внутренние «остовные» электроны настолько прочно связаны с ядром, что, как правило, непосредственно не затрагиваются в химических процессах. Действительно, в образовании химических связей у атома лития всегда участвует лишь один электрон. Поэтому в химии оказывается очень полезным разделение электронов в атоме на внешние, или валентные, и внутренние, или остовные. «Химическая» роль последних сводится к участию в формировании эффективного заряда, действующего на валентные электроны.

Идея эффективного заряда, действующего на отдельные электроны, лежит в основе оценки ряда полезных характеристик атомов, которыми мы будем широко пользоваться в данной книге. Рассмотрим последовательно эти характеристики.

Энергия атомных орбиталей, точнее энергия электронов, находящихся на различных орбиталях атома, определяет порядок их заполнения, а следовательно, и строение атома в целом. Относительная энергия атомных орбиталей в зависимости от атомного номера показана на рис. 3.11. При $Z = 1$ (для атома водорода) число энергетических уровней соответствует числу значений n . При $Z > 1$ уровни разделяются на подуровни с разными значениями l , причем везде подуровни располагаются в порядке возрастания l . Хотя ход отдельных кривых довольно сложен, но в целом эта закономерность объясняется той же единой причиной, что и различие $2s$ - и $2p$ -подуровней — чем меньше значение l при данном n , тем большая часть соответствующей электронной плотности проникает ближе к ядру, тем более высокий положительный эффективный заряд действует на данный электрон и тем ниже энергия АО.

Электроотрицательность (ЭО) представляет собой обобщенную характеристику элемента, связанную не с электронами на отдельных орбиталях, а с внешними электронами вообще. *Под электроотрицательностью понимают относительную характеристику способности атома, находящегося в соединении, притягивать электрон.* Это приближенная характеристика, относящаяся не к основному или определенному возбужденному состоянию индивидуального атома, а к некоторому среднему эффективному состоянию. Разницей в состояниях атомов в различных соединениях при этом пренебрегают. В отличие от потенциала ионизации электроотрицательность — не строго определенная физическая величина, а полезная условная характеристика.

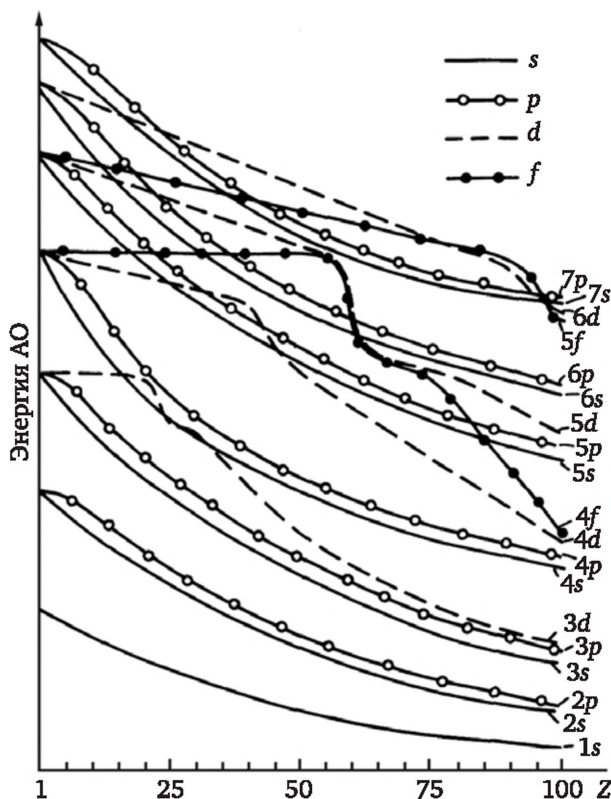


Рис. 3.11. Зависимость энергии атомных орбиталей от атомного номера элемента

Существует несколько шкал электроотрицательности, основанных на различных экспериментальных или расчетных данных. В нашем учебнике мы будем широко пользоваться шкалой Олреда — Рохова, основанной на вычислении силы кулоновского взаимодействия между ядром с определенным эффективным зарядом, действующим на внешний электрон, и электроном, находящимся на расстоянии так называемого ковалентного радиуса от ядра. Ковалентным радиусом атома называют половину межатомного расстояния в гомоядерной двухатомной молекуле. Например, длина связи в молекуле F_2 составляет 1,28 нм, соответственно ковалентный радиус атома фтора равен 0,64 нм. Эффективный заряд ядра в свою очередь определяется как разность между обычным зарядом ядра и параметром экранирования, который представляет собой сумму рассчитываемых по определенным правилам вкладов в экранирование от всех электронов, кроме интересующего нас внешнего электрона.

Значения электроотрицательности элементов по шкале Олреда — Рохова приведены в табл. 3.2. Отметим, что весь диапазон значений ЭО элементов заключен между 0,9 для наименее электроотрицательных (или наиболее электроположительных) элементов I и II групп и 4,1 для наиболее электроотрицательного фтора.

Электроотрицательности элементов

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

Лантанойды: 1,0—1,2; актиноиды: 1,0—1,2

Сродство к электрону — это энергия, которая выделяется при присоединении дополнительного электрона к атому, иону или молекуле. Его обычно обозначают буквой A с указанием частицы, например для водорода A_H . Традиционно принято приписывать сродству знак «плюс», если энергия выделяется при присоединении электрона. Так, атом водорода способен не только потерять свой электрон, превратившись в протон, но и приобрести второй электрон с образованием отрицательного иона H^- с электронной конфигурацией $1s^2$. При этом процессе выделяется энергия, равная для атома водорода 73 кДж/моль. Соответственно сродство атома водорода к электрону $A_H = 73$ кДж/моль. Отметим, что для потенциала ионизации знак «плюс» означает затрату энергии на ионизацию.

Сродство атома водорода к электрону примерно в 20 раз меньше, чем потенциал ионизации, что, очевидно, объясняется межэлектронным отталкиванием в ионе H^- .

В целом проведенное нами рассмотрение многоэлектронных атомов показывает, что одноэлектронное приближение и оценка эффективных зарядов позволяют понять как энергетические и пространственные свойства атомов, так и чередование оболочек и слоев и на этой основе объяснить периодичность свойств химических элементов. Таким образом, мы получили первые представления о тех «основных началах внутренней механики атомов», о которых писал Менделеев. На эти представления мы будем опираться при рассмотрении химии элементов в дальнейших разделах этой книги.

Контрольные вопросы и задания

1. Как Вы понимаете, что такое основное и что такое возбужденное состояние атома?

2. Радиоактивность — это по сути самопроизвольное разрушение атомов. Имеет ли смысл сохранять представления атомно-молекулярного учения, утверждающие неделимость и непревращаемость атомов?

3. Что такое альфа-, бета- и гамма-лучи?

4. В чем заключаются постулаты Бора?

5. На чем основаны представления об электроны в атоме как о стоячей волне?

6. В результате фотоэффекта с поверхности металла выбит электрон, который теперь движется в специально приложенном электрическом поле. Можно ли рассматривать этот электрон как частицу? Как волну? Как стоячую волну?

7. Имеет ли смысл говорить о движении электрона в атоме, если он образует стоячую волну?

8. В модели Бора движение электрона в атоме водорода рассматривается как вращение в определенном направлении по круговой орбите. Можно ли сохранить это представление в квантово-механической модели?

9. Как Вы понимаете, что такое электронное облако?

10. Может ли одноэлектронный атом иметь заряд ядра $+10$ или $+20$?

11. Если говорить об одноэлектронном атоме, то какие его характеристики зависят от n , какие от Z и какие от m ?

12. Для лучшего представления о взаимосвязи квантовых чисел составьте такую таблицу для $n = 1, 2, 3, 4, 5$:

Значение n	Значение l	Сколько значений l ?	Значение m	Сколько значений m ?
Например				
3	0(s)	Три	0	Одно
	1(p)		-1, 0, +1	Три
	2(d)		-2, -1, 0, +1, +2	Пять

13. Если электронное облако в соответствии с радиальным распределением простирается от ядра до бесконечности, то почему все-таки можно сравнивать размеры атомов и измерять межатомные расстояния, например, в молекулах или кристаллах?

14. Чем различаются электронные облака, соответствующие орбиталям $3s$ и $3p$? $3p$ и $3d$? $3s$ и $5s$? $3p$ и $5p$?

15. Дайте определение эффективного заряда ядра ($Z_{эф}$), действующего на конкретный электрон в многоэлектронном атоме. Будет ли $Z_{эф}$ одинаков «с точки зрения» любого электрона? Может ли $Z_{эф}$ быть больше единицы? Меньше единицы?

16. Как Вы понимаете, что значит одноэлектронное приближение для атома, скажем, серы, в котором 16 электронов?

17. В чем смысл принципа Паули?

18. Обозначьте в таблице задачи 12 электронный слой и электронную оболочку.

19. В атоме произвольно выделены три электрона. Могут ли все три иметь одинаковый спин? Все три иметь разные спины?

20. Нарисуйте ячейки, соответствующие $3p$ -оболочке, и рассмотрите возможности распределения в них четырех электронов.

21. Используя рис. 3.11, предскажите электронную конфигурацию основного состояния атома, следующего за литием и имеющего четыре электрона.

Глава 4

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В предшествующей главе внимание было сосредоточено на атомах. За исключением атомов инертных газов свободные атомы в обычных условиях не существуют, из них образуются более устойчивые агрегаты — отдельные молекулы, кристаллы, полимерные структуры и т. д., входящие в состав реальных химических систем, с которыми имеют дело химическое производство и химическая наука. В этих системах между атомами образуется химическая связь. Для того, чтобы понять строение и химические свойства веществ, уметь предсказывать их поведение и управлять реакционной способностью, необходимо понимание природы химических связей. При огромном разнообразии химических связей в основе их образования всегда лежит перераспределение (делокализация) электронной плотности между двумя или несколькими центрами, и эта делокализованная связывающая электронная плотность притягивается к соответствующим центрам и притягивает их друг к другу.

Несмотря на единую природу, химические связи могут различаться по ряду признаков. Одним из них является положение связывающих электронов по отношению к связываемым ядрам. Когда электроны принадлежат всем ядрам, возникает наиболее общий случай ковалентной химической связи. Если связь образуется между одинаковыми атомами, то обобществленная электронная плотность в равной мере принадлежит им обоим, распределена симметрично по оси связи, как, например, в молекуле H_2 и любых других двухатомных молекулах с одинаковыми ядрами — F_2 , Cl_2 , N_2 и т. д. Очевидно, что такая ковалентная связь, как и молекула в целом, неполярна. Дипольный момент таких молекул равен нулю. Неполярная связь может присутствовать и в многоатомных молекулах, например в молекуле этана H_3C-CH_3 .

Если связываемые атомы различны, то ковалентная связь между ними полярна. Связывающая электронная плотность в большей степени смещена в сторону более электроотрицательного атома, который в результате получает некоторый эффективный отрицательный заряд, а его партнер по связи — положительный, например Li^+H^- , H^+Cl^- .

Степень полярности связи трудно определить точно, так как само это понятие не строгое, и численное ее значение зависит от метода — экспериментального или расчетного. Приблизительно можно сказать, что полярность связи тем больше, чем больше разность электроотрицательностей атомов, ее образующих.

Идеальный крайний случай полярной связи соответствует полному переносу электронов с одного атома на другой, и в этом случае говорят уже не о ковалентной связи, а об ионной связи. Следует отметить, что «чистая» ионная связь, как любой идеальный случай, в реальных системах не достигается. Даже в соединениях наиболее электроотрицательных элементов (например, фтора) с наиболее электроположительными (щелочными металлами) степень полярности связи не достигает 100%. Скажем, для CsF в зависимости от метода оценки она составляет 80—90%.

Таким образом, реально существуют соединения не с исключительно ионной, а преимущественно ионной связью, хотя для краткости их обычно называют просто ионными соединениями. Они обладают рядом характерных свойств, которые подробно описаны в параграфе 7.2, а здесь мы рассмотрим общий случай образования ковалентных химических связей.

Для рационального изучения фактического материала мы рассмотрим ответы на следующие основные вопросы.

1. Почему образуется химическая связь? В каких случаях, между какими атомами? Чем определяется прочность химической связи?
2. Почему существуют соединения постоянного состава? С чем связана насыщенность химической связи?
3. В чем причина направленности химической связи? Почему атомы соединяются друг с другом под определенными углами, а химические связи имеют определенные длины?

4.1. Причины образования химической связи

Знакомство с природой химической связи начнем с рассмотрения простейшей частицы — молекулярного иона водорода H_2^+ . Он состоит из двух ядер водорода — протонов и одного электрона; хотя в обычных условиях такие частицы отсутствуют, так как очень легко и быстро реагируют с электроном или даже отрывают электрон от других частиц, обладающих меньшим сродством к нему, но сами по себе эти ионы устойчивы. В дальнейшем мы будем часто сталкиваться с такой ситуацией, когда те или иные частицы устойчивы по отношению к одним превращениям или взаимодействиям и неустойчивы по отношению к другим. Поэтому всегда необходимо оговаривать, о каком превращении или взаимодействии идет речь. Сейчас нас интересует устойчивость по отношению к разрыву химических связей — может ли связь разорваться самопроизвольно или этот процесс требует затраты энергии.

В частности, для того чтобы разделить H_2^+ на H^+ и H , нужно затратить определенную энергию — энергию химической связи.

Энергия связи двухатомной молекулы АВ — это мера прочности связи А—В, отнесенная к одному молу связей, равная разности между суммой внутренних энергий атомов А и В и энергией молекулы АВ в основных состояниях.

При образовании химических связей выделяется энергия, равная энергии химических связей. Например, при образовании молекулярного иона водорода из H и H^+ выделяется энергия, равная 265 кДж/моль. Откуда же берется эта энергия? Рассмотрим сначала чисто классическую картину кулоновских взаимодействий, возникающих в ионе H_2^+ — системе из двух протонов и одного электрона (рис. 4.1). Между ядрами действуют силы отталкивания (рис. 4.1, а), а между каждым ядром и электроном — силы притяжения (рис. 4.1, б—г). В зависимости от положения электрона в пространстве взаимодействие его с ядрами вызывает либо результирующее их притяжение друг к другу, либо дополнительное отталкивание друг от друга. Например, если электрон находится посередине между ядрами на линии, их соединяющей (см. рис. 4.1, б), то при зарядах ядер $+1$ и межъядерном расстоянии r сила притяжения составит $F = q_e q_{\text{H}^+} / (r / 2)^2 = 4 / r^2$, а сила межъядерного отталкивания только $1 / r^2$. В такой ситуации ядра оказываются связанными.

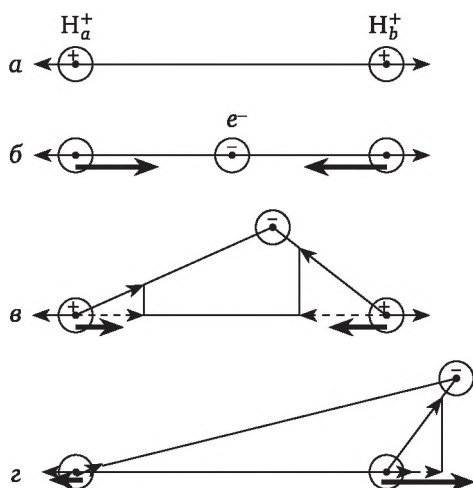


Рис. 4.1. Электростатические взаимодействия в молекулярном ионе H_2^+ :

→ силы отталкивания ядер (а) и притяжения ядер к электрону (б—г) ;
 --> проекция сил на ось связи; → результирующая сил, действующая на ядра

На рис. 4.1 видно, что все пространство около ядер можно разделить на области связывания (которым соответствует положение электрона на рис. 4.1, б и в) и разрыхления (см. рис. 4.1, г) по отношению к результирующим силам, возникающим между ядрами. Аналитически можно рассчитать границы между этими областями, а графически они показаны на рис. 4.2. Что касается сил, действующих на электрон, то необходимо отметить, что, если даже электрон находится в области разрыхления, вне линии, соединяющей ядра, то равнодействующая сил, которые воздействуют на электрон, направлена в область между ядрами, т. е. в область связывания, что в конечном счете способствует образованию связи.

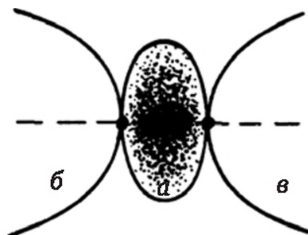


Рис. 4.2. Области связывания (в) и разрыхления (б, в) в гомоядерной двухатомной молекуле

Итак, классическое рассмотрение системы H_2^+ дает следующее: 1) если электрон находится в связывающей области, то между ядрами возникает химическая связь; 2) электрон стремится оказаться в связывающей области; 3) причина образования химической связи — одно-временное взаимодействие электрона с двумя ядрами.

Попробуем теперь представить себе, как изменится эта ситуация, если мы учтем основные принципы квантовой механики. Прежде всего в соответствии с принципом неопределенности вместо электрона-частицы мы должны рассматривать либо вероятность нахождения электрона в определенной области, либо диффузное электронное облако; от этого, однако, наши заключения о взаимодействиях в рассматриваемой системе не изменяются.

В молекулярном ионе H_2^+ единственный электрон в равной мере взаимодействует с обоими ядрами, стягивая их друг с другом, т. е. электрон не принадлежит одному из них, а делокализован между ними. В таком молекулярном ионе уже нельзя выделить отдельный атом и отдельный ион водорода — они образовали симметричную систему из двух протонов и одного электрона. Заряд электрона «размазан» по этой системе, он несколько больше сосредоточен между ядрами — в области связывания. Система находится в состоянии динамического равновесия, обусловленного балансом сил притяжения и отталкивания. Равновесное расстояние между ядрами составляет 0,106 нм. Ядра испытывают колебания, несколько отклоняясь от равновесного расстояния. Взаимное отталкивание ядер препятствует их излишнему сближению, а взаимодействие с электроном — излишнему удалению друг от друга.

Условие квантования приведет к тому, что, как и в атомах, в молекулярных системах должны существовать определенные орбитали, которые можно назвать молекулярными и которые представляют собой решения уравнения Шредингера для молекул. Хотя в случае иона H_2^+ мы имеем дело с одноэлектронной системой, нахождение волновой функции для него представляет значительно более сложную задачу, чем для атома. Для наших сугубо качественных целей, однако, мы можем сопоставить ион H_2^+ с атомами, чтобы промоделировать два крайних случая.

1. Ядра водорода — протоны — находятся настолько далеко друг от друга, что не взаимодействуют между собой. Тогда мы получим два разделенных набора атомных орбиталей водорода (рис. 4.3, а).

2. Допустим, что нам удалось «отключить» межъядерное отталкивание и свести два протона вместе, в одну точку. Тогда мы получим ядро с зарядом $+2$, как у гелия (рис. 4.3, в). Если добавить к нему один электрон, то перед нами одноэлектронный ион He^+ , атомные орбитали которого и соответствующие уровни энергии нам известны (см. параграф 3.5).

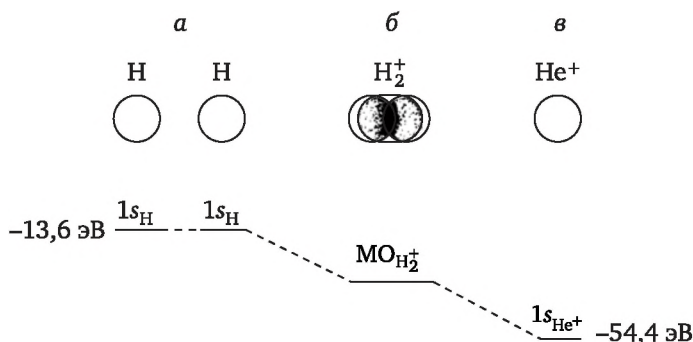


Рис. 4.3. Низшие по энергии орбитали систем из двух протонов и одного электрона:

а — два невзаимодействующих атома водорода; б — молекулярный ион H_2^+ ; в — ион He^+

Очевидно, что молекулярному иону H_2^+ отвечает некоторая промежуточная ситуация, в которой два протона находятся на расстоянии, допускающем их взаимодействие друг с другом. Что касается электрона, то по принципу минимума энергии он в основном состоянии будет находиться на орбитали с наименьшей энергией, которая должна быть чем-то промежуточным между $1s$ атомными орбиталями водорода и гелия — иметь промежуточную энергию между $E_{1s\text{H}} = -R = -13,6$ эВ и $E_{1s\text{He}} = -R \cdot 2^2 = -54,4$ эВ. При удалении электрона от ядра энергия постепенно обращается в нуль подобно тому, как уменьшается плотность $1s$ -электронов в атоме водорода и гелия при удалении их от ядра.

Мы также знаем, что электронная плотность распределена симметрично по отношению к обоим ядрам и что она больше сконцентрирована в области связывания — в пространстве между ядрами (рис. 4.3, б). Отметим, что согласно экспериментальным данным межъядерное расстояние в молекулярном ионе равно сумме орбитальных радиусов двух $1s$ -орбиталей водорода, т. е. в ионе H_2^+ они сильно проникают друг в друга, значительно перекрываются. Наличие перекрывания валентных орбиталей атомов — это необходимое условие делокализации электрона, его нахождения одновременно в поле двух (а в общем случае — и более) ядер, лежащее в основе образования химических связей.

Итак, учет основных принципов квантовой механики дополняет классическую картину идеей делокализации электронов, участвующих в образовании связи, и существование этого необходимого условия — пожалуй, важнейший вывод из нашего квантово-механического рас-

смотрения картины образования связи в молекулярном ионе водорода. Все теории химической связи сводятся, в конце концов, к различным способам описания делокализации электронов, к различным математическим методам нахождения волновых функций молекул.

Давайте теперь добавим к нашей системе еще один электрон и рассмотрим простейшую молекулу H_2 . Руководствуясь принципом Паули, мы можем на орбиталь, изображенную на рис. 4.3, б, поместить второй электрон со спином, противоположным спину первого электрона. В этом случае энергия связи резко возрастет — с 265 до 432 кДж/моль — немного меньше, чем вдвое. Она бы действительно удвоилась, если бы в молекуле не появилось межэлектронное отталкивание, как и в случае многоэлектронного атома. Связь стала не только прочнее, но и короче (0,074 нм), чем в H_2^+ (0,106 нм), но, как и в нем, две $1s$ -орбитали взаимодействующих атомов водорода заметно перекрываются друг с другом, т. е. выполняется условие образования связи. Отметим, что, если сближаются два атома водорода, электроны которых имеют параллельные спины, то связь между ними не образуется, ее «запрещает» принцип Паули. Такие атомы снова разойдутся.

Приближенная картина взаимодействия двух $1s$ -электронов атомов водорода и распределение электронной плотности в молекуле водорода изображены на рис. 4.4. На схеме показан случай, когда электронные волны первого (H_a) и второго (H_b) атомов водорода совпадают по фазе (знак «плюс» соответствует «положительной» фазе, «минус» — «отрицательной») (рис. 4.4, а). В этом случае волны усиливают друг друга, их амплитуды складываются. Если же электронные волны находятся в противофазе, то они взаимно уничтожаются, в межъядерной области происходит их интерференционное ослабление (рис. 4.4, б).

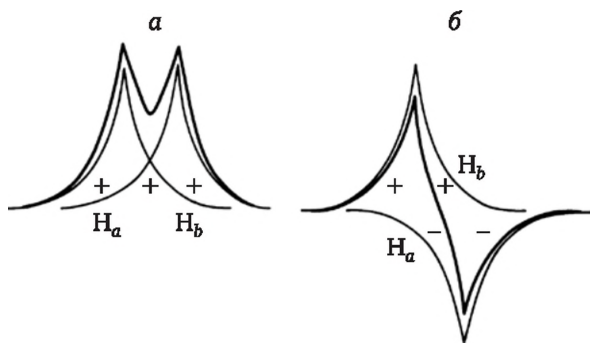


Рис. 4.4. Взаимодействие $1s$ -орбиталей двух атомов водорода с образованием связывающей $\sigma = 1s_a + 1s_b$ (а) и разрыхляющей $\sigma^* = 1s_a - 1s_b$ (б) молекулярных орбиталей

В первом случае, когда знаки фаз волновых функций совпадают, говорят об их положительном перекрывании — тогда образуется связь, так как электронная плотность в зоне между ядрами — в области связывания — повышается. При этом важно и то, что происходит не простое

сложение электронных плотностей на исходных атомных орбиталях (оно дало бы связывающий эффект, но очень слабый), а дополнительное перетекание электронной плотности из области разрыхления в область связывания — в зону притяжения обоих ядер. Взаимное отталкивание электронов также вносит свой вклад в конечное их распределение, но этот эффект слабее, чем интерференция электронных волн и взаимодействие электронов с ядрами.

На рассмотренных примерах мы показали, что основные принципы квантовой механики позволяют сохранить понятие орбиталей — одноэлектронных пространственных волновых функций и для многоэлектронных молекул, как и для атомов. С помощью молекулярных орбиталей мы нарисовали очень приближенную, но качественно верную картину распределения электронной плотности в молекуле H_2 . Это дает нам основание и далее использовать такой подход для объяснения природы химических связей в более сложных молекулах, однако мы все время должны помнить, что даже для молекулы водорода мы при этом не учитываем ряд важных взаимодействий.

4.2. Основы метода молекулярных орбиталей (МО)

Так же как и в случае многоэлектронного атома, квантово-механическое описание электронного строения молекул требует привлечения некоторых приближенных методов. С идеей делокализации электронов естественным образом связан один из таких методов — метод молекулярных орбиталей (метод МО), в котором из одноэлектронных атомных орбиталей (АО) строятся одноэлектронные обобщенные МО, охватывающие всю молекулу.

В основе метода МО лежат уже знакомые нам положения и приближения.

1. В молекуле все электроны находятся в поле всех ядер, но реально можно рассматривать делокализацию только валентных электронов.

2. При описании состояния электронов в молекуле можно использовать одно электронное приближение, т. е. рассматривать волновые функции электронов в поле нескольких (чаще всего двух) центров, имеющих определенные эффективные заряды. Такие волновые функции называются молекулярными орбиталями (МО).

3. Молекулярные орбитали можно рассматривать как результат интерференции волновых функций электронов сближающихся атомов, и в этом смысле можно говорить о расщеплении атомных орбиталей в поле нескольких центров. МО подобно АО могут быть изображены в виде электронных облаков определенной формы.

Еще раз подчеркнем, что понятие орбитали — как атомной, так и молекулярной — для многоэлектронных систем уже есть понятие приближенное, порожденное одноэлектронным приближением (см. параграф 3.5).

Молекулярные орбитали должны правильно описывать поведение электронов не только вблизи атомных ядер, где они, как в отдельных атомах, находятся в поле одного атомного ядра, но и в межъядерной области, где электроны находятся под действием двух (или более) ядер. Поэтому МО обычно строятся из АО в виде суммы их вкладов с определенными коэффициентами, т. е. МО представляют собой линейные комбинации АО (так называемое приближение МО ЛКАО). Рассмотрим, как это делается на уже знакомом нам простом примере — молекуле водорода.

Для построения молекулярных орбиталей молекулы H_2 мы возьмем две атомные орбитали — по одной $1s$ -орбитали от каждого атома водорода. С точки зрения квантовой механики мы берем два решения уравнения Шредингера для отдельных не взаимодействующих друг с другом атомов, чтобы потом, учтя их взаимодействие, получить решения для результирующей молекулы. Естественно, таких решений должно быть тоже два — две молекулярные орбитали. Сразу же подчеркнем важный момент — в общем случае число МО всегда должно быть равно числу АО, взятых для их построения.

Две $1s$ -орбитали атомов водорода, находящихся на равновесном для молекулы расстоянии (0,074 нм), как было отмечено выше, заметно перекрываются друг с другом (см. рис. 4.4). В результате возможны два варианта взаимодействия соответствующих стоячих волн: сложение, усиление в межъядерной области, если их фазы совпадают (см. рис. 4.4, а) и вычитание, взаимное погашение при противоположных фазах (см. рис. 4.4, б). В первом случае из двух атомных орбиталей возникает связывающая молекулярная орбиталь (рис. 4.5), представляющая собой фактически сумму $1s$ -орбиталей обоих атомов водорода¹

$$\psi_{св} = 1s_a + 1s_b.$$

Связывающей молекулярной орбиталью она называется потому, что при заселении ее электронами образуется химическая связь. Как это происходит в молекуле водорода, мы уже рассмотрели в предыдущем разделе. Сам факт образования химической связи свидетельствует о том, что уровень энергии связывающей молекулярной орбитали лежит ниже, чем уровни $1s$ атомных орбиталей в изолированных атомах (см. рис. 4.5). Энергия связи равна по определению разности энергий молекулы и составляющих ее атомов, взятой со знаком «плюс». Энергия атомов — это сумма энергий электронов на $1s$ -орбиталях. Если пренебречь межъядерным и межэлектронным отталкиванием в молекуле, то ее электронная энергия — это удвоенная энергия электронов на уровне $\psi_{св}$, так как он заселен двумя электронами.

¹ С точностью до постоянного масштабного множителя, которым мы здесь и в дальнейшем пренебрегаем.

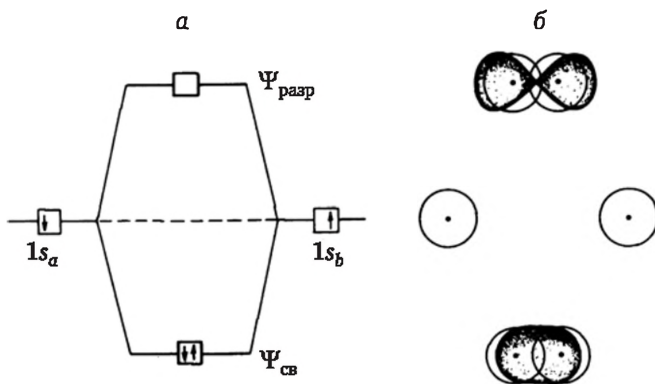


Рис. 4.5. Молекулярные орбитали H_2 :

а — схема энергетических уровней; показано основное состояние молекулы, при котором два электрона заселяют связывающую МО, а разрыхляющая МО вакантна; *б* — распределения плотности двух электронов, занимающих МО $\psi_{св}$ (низ) или $\psi_{разр}$ (верх)

Вторая молекулярная орбиталь — разрыхляющая, так как ее заселение электронами ослабляет, разрыхляет связь. Как видно на рис. 4.5, эта орбиталь имеет узловую точку, находящуюся на середине оси молекулы. Электронная плотность на такой орбитали концентрируется в основном в области разрыхления, что, очевидно, и приводит к ослаблению связи. Разрыхляющей молекулярной орбитали соответствует разность $1s$ атомных орбиталей

$$\psi_{разр} = 1s_a - 1s_b,$$

ее энергия лежит выше уровня $1s$ -орбиталей на столько же, насколько ниже их находится связывающая орбиталь (см. рис. 4.5).

Таким образом, мы получили аналитические выражения и качественную схему уровней МО, исходя из АО. Описание количественных расчетов по методу МО выходит за рамки этого учебника. Его можно найти в учебниках по квантовой химии. В настоящее время такие расчеты широко используются химиками для изучения электронного строения молекул и объяснения их свойств.

Для большинства несложных случаев мы можем построить качественную схему МО на основании простых соображений о форме и энергии АО, как это показано ниже в параграфе 4.4. Отметим, что саму схему уровней МО мы построили независимо от числа электронов в молекуле, даже вообще независимо от их наличия, т. е. мы вновь идем по пути, которым пользовались при знакомстве со строением атомов, — сначала получили орбитали, а потом заселили их электронами.

В соответствии с принципом минимума энергии и принципом Паули в молекуле водорода мы должны поместить два электрона с противоположными спинами на связывающую молекулярную орбиталь $\psi_{св}$ (см. рис. 4.5) тогда мы получим основное состояние этой молекулы.

Мы видим, что молекула H_2 действительно устойчива, так как оба электрона в ней связывающие, а на разрыхляющей орбитали электронов нет. Суммарный спин у нее равен нулю, что подтверждается экспериментом.

В методе молекулярных орбиталей для двухатомных молекул разность между числом электронных пар на связывающих МО и числом электронных пар на разрыхляющих МО называется формальным порядком связи. В молекуле водорода порядок связи равен единице.

В принципе, на двух молекулярных орбиталях, изображенных на нашей схеме, которая описывает состояние электронов в поле двух протонов, может находиться от нуля до четырех электронов¹. Один электрон на $\psi_{св}$ соответствует молекулярному иону H_2^+ , а два электрона — молекуле H_2 . Оба они на $\psi_{св}$ -орбиталях.

Три электрона (два — на $\psi_{св}$ и один неспаренный — на $\psi_{разр}$) соответствуют иону H_2^- . Такие малоустойчивые ионы могут быть получены в газовой фазе.

Изменение числа электронов сопровождается изменением порядка связи, который равен 1 в молекуле H_2 и 1 / 2 в ионах H_2^+ и H_2^- . В частице H_2^{2-} с четырьмя электронами порядок связи равен нулю. Одновременно по мере увеличения числа электронов нарастает их взаимное отталкивание, поэтому энергия связи в ряду $H_2^+—H_2—H_2^-$ не будет меняться пропорционально порядку связи, а будет дополнительно уменьшаться. Такие предсказания вполне согласуются с экспериментом, который дает следующие значения энергии связи: H_2^+ — 265, H_2 — 432, H_2^- — 17 кДж/моль; ион H_2^{2-} не существует. Этот пример показывает, что энергия связи зависит от всех взаимодействий в молекуле и не может количественно определяться только числом связывающих электронов, т. е. формальным порядком связи. Для лучшего ознакомления с методом молекулярных орбиталей и для более обоснованных заключений об его возможностях необходимо рассмотреть большое число примеров. Это будет сделано в параграфах 4.4, 4.6 и 4.7.

4.3. Понятие о методе валентных связей (ВС)

Метод валентных связей (ВС) представляет собой другой, отличный от метода МО способ построения волновых функций молекул, при котором не рассматриваются одноэлектронные орбитали, делокализованные по молекуле. Из АО строится такая волновая функция, которая учитывает, что связывающие электроны, принадлежавшие до образования молекулы «своим» атомам, в молекуле получают возможность часть времени проводить у «чужого» атома (одного или нескольких). Здесь делокализация электронов описывается как своего рода обмен

¹ Если электронов нет, то, очевидно, два протона будут отталкиваться друг от друга и химическая связь между ними невозможна.

или, если усреднить картину во времени, — обобществление электронов, которое происходит таким образом, что в пространстве между атомами возникает повышенная электронная плотность, обеспечивающая их связь.

Метод ВС основывается на следующих положениях:

1. При описании связи в молекуле считается, что взаимодействующие атомы могут обмениваться между собой электронами, образующими связывающие пары.

2. Два обменивающихся электрона должны в соответствии с принципом Паули иметь противоположные (антипараллельные) спины.

3. Энергия химической связи обусловлена в основном обменом электронами между атомами.

Возьмем снова простейший пример — молекулу водорода и рассмотрим ее образование из атомов. Пока атомы не взаимодействуют друг с другом, находясь на большом расстоянии, каждый из них имеет по одному электрону на своей атомной орбитали, скажем, атом H_a — электрон номер один, а атом H_b — электрон номер два. По мере сближения атомов электрон номер один начинает все сильнее чувствовать поле ядра атома H_b , а второй электрон — ядра атома H_a , как было показано на рис. 4.1. Атомные орбитали начинают перекрываться, и появляется вероятность одновременного пребывания обоих электронов в области перекрывания. Здесь вступает в действие принцип Паули: если спины электронов параллельны, то они стремятся разойтись, между ядрами возникает дополнительное отталкивание, усиливающееся при их сближении (рис. 4.6, кривая 1).

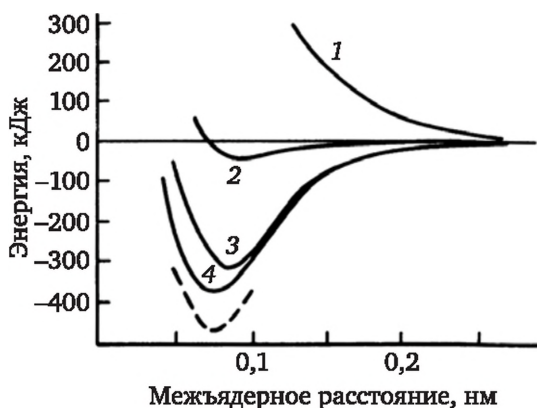


Рис. 4.6. Энергия молекулы H_2 ; — - эксперимент; — расчет:

1 — спины двух электронов параллельны; 2 — спины двух электронов антипараллельны; 3 — учтен обмен электронов; 4 — учтены мгновенные взаимодействия

Если же спины электронов двух атомов антипараллельны, то принцип Паули не препятствует их совместному пребыванию в межъядерной зоне в области притяжения. Кривая 2 на рис. 4.6 описывает

небольшое понижение энергии системы (порядка одной десятой экспериментальной энергии связи) для случая, при котором каждый электрон находится на своей атомной орбитали, продолжает принадлежать своему ядру, но часть времени электроны проводят при этом «вместе» в области связывания.

При таком подходе мы не учитываем того, что, оказавшись вместе в определенной области пространства, электроны в силу принципа неопределенности теряют свою индивидуальность, становятся неразличимыми и «забывают», какому ядру они раньше принадлежали. Для учета этого обстоятельства надо так изменить волновую функцию системы, чтобы она с равной вероятностью предусматривала возможность для каждого электрона находиться на атомной орбитали каждого атома, т. е. первый электрон может находиться не только на орбитали H_a , но и H_b , второй — не только H_b , но и H_a . Эта ситуация схематически изображена на рис. 4.7, схема 2. Таким образом, мы предоставляем возможность атомам меняться электронами. Расчет энергии системы с такой волновой функцией в зависимости от межатомного расстояния дает кривую 3, которая уже гораздо ближе к экспериментальной кривой. Выигрыш в связывании, который получается таким образом, в квантовой механике носит название обменной энергии или энергии обмена электронов. Этот формальный термин не вскрывает действительного происхождения энергетического эффекта, который по существу связан с тем, что оба электрона получают дополнительную возможность делокализации, что повышает суммарную вероятность нахождения электронов в области связывания и понижает межэлектронное отталкивание.

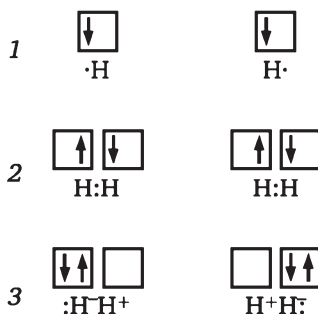


Рис. 4.7. Описание химической связи в молекуле H_2 по методу ВС:

1 — спины электронов параллельны; 2 — спины антипараллельны и учтен обмен электронов в молекуле H_2 ; 3 — спины антипараллельны и учтены мгновенные ионные взаимодействия в молекуле H_2

Допустив возможность обмена электронами между атомами H_a и H_b , мы до сих пор полагали, что это — строго взаимный, справедливый обмен, в процессе которого с каждым атомом ассоциирован один электрон, что можно изобразить традиционной схемой с точками $H_a : H_b$. Эта схема «чистой» ковалентной связи.

При описании молекулы водорода, очевидно, следует учесть и некоторую вероятность, что оба электрона в какой-то момент могут оказаться у одного из атомов, на одной атомной орбитали, что, кстати, допускается принципом Паули, поскольку электроны отличаются спинами. Понятно, что в гомоядерной молекуле H_2 вероятность пребывания обоих электронов у ядра H_a ($:H_aH_b$) точно такая же, как у ядра H_b ($H_aH_b:$), как показано на рис. 4.7, схема 3. Если мы добавим в волновую функцию системы члены, описывающие такие «несправедливые» распределения электронов, взятые, однако, с одинаковыми коэффициентами, меньшими, чем у членов, отражающих «справедливое» распределение, то фактически учтем мгновенные ионные взаимодействия $H-H^+$ и H^+H^- .

Включение мгновенных ионных взаимодействий не означает, что молекула водорода часть времени действительно существует в виде ионной пары или что среди большого числа молекул часть составляют такие пары. На самом деле реальное электронное распределение в молекуле просто лучше описывается волновой функцией, учитывающей эту возможность. С помощью такого допущения мы несколько подправляем грубую приближенную исходную волновую функцию молекулы, наивно построенную нами из неизмененных волновых функций отдельных атомов — атомных орбиталей.

Очевидно, что, как только из атомов образовалась молекула, атомы как таковые перестали существовать. В молекуле уже отсутствует сферическая симметрия, присущая атому, и, вообще говоря, даже нет резкой границы между атомами, по которой можно точно разделить делокализованную электронную плотность. Мы, однако, широко пользуемся удобными и привычными выражениями типа «молекула хлора состоит из двух атомов» или «атом водорода в молекуле хлороводорода». Основаниями для этого служит то, что в случаях, при которых мы применяем такие формулировки, не так уж важны тонкости распределения плотности валентных электронов, а самое главное — то, что электроны атомного остова — внутренние электроны атома — при образовании молекул непосредственно не взаимодействуют с электронами партнера по связи, оставаясь на своих атомных орбиталях.

При описании методом валентных связей полярных связей между атомами с различной электроотрицательностью мы, конечно, должны учесть разную вероятность пребывания у них обоих связывающих электронов. В гетероатомных полярных молекулах больше вероятность нахождения связывающей электронной пары вблизи более электроотрицательного атома. Такие примеры рассмотрены в параграфе 4.6.

В молекуле водорода учет мгновенных ионных взаимодействий еще более приблизит расчетную кривую потенциальной энергии (кривая 4 на рис. 4.6) к экспериментальной. Идя по пути дальнейшего усложнения волновой функции, учета взаимного экранирования электронов и ряда совсем уже незначительных для нас эффектов, можно ценой больших математических трудностей получить прекрасное совпаде-

ние расчетной кривой с экспериментальной. Для нас важно, что метод валентных связей позволяет, в принципе, объяснить происхождение связи, описывая делокализацию пар связывающих спаренных электронов, имеющих противоположные спины.

Сам факт описания делокализации электронов является неотъемлемой частью обоих рассматриваемых методов — и метода молекулярных орбиталей и метода валентных связей, но эта задача в них решается совсем по-разному. В рамках метода молекулярных орбиталей анализ электронной структуры молекул включает следующие этапы: 1) строятся одноэлектронные волновые функции молекул — молекулярные орбитали; 2) определяются их энергии; 3) молекулярные орбитали заселяются электронами.

В простейшем варианте метода валентных связей начинают с атомов, которые имеют на валентных атомных орбиталях неспаренные электроны. Затем рассматривают процесс их взаимодействия, сопряженный со спариванием спинов, иногда просто называемый спариванием электронов. Соответственно из атомных орбиталей строят волновую функцию сразу для двух электронов со спаренными спинами. Существенными чертами этой двухэлектронной функции является учет обмена электронов и мгновенных ионных взаимодействий. Качественно метод валентных связей в какой-то степени близок доэлектронным представлениям химиков о валентности в виде традиционной черточки; валентный штрих здесь олицетворяется двумя спаренными электронами. Модель чрезвычайно привлекательна своей наглядностью, но реальная природа химической связи зачастую оказывается сложнее.

Конкретные применения методов молекулярных орбиталей и валентных связей, их удачи и неудачи и границы применимости показаны в дальнейших параграфах этой главы.

4.4. Гомоядерные двухатомные молекулы в методе МО

На примере нескольких двухатомных молекул, построенных из одинаковых атомов элементов второго периода — гомоядерных молекул, рассмотрим технику применения методов молекулярных орбиталей и валентных связей для описания электронного строения молекул и характера химической связи между атомами, сопоставим возможности обоих методов.

Процедуру составления схемы молекулярных орбиталей разобьем на следующие четыре этапа.

1. Выбор валентных атомных орбиталей, принимающих участие в образовании молекулярных орбиталей, или выбор так называемого базисного набора атомных орбиталей. Для *s*- и *p*-элементов к валентным обычно относят *ns*- и *np*-орбитали (*n* — главное квантовое число, равное номеру периода), для *d*-элементов к этому выбору добавляют

еще $(n - 1)d$ -орбитали. В специальных случаях базисный набор можно сократить или расширить. В частности, сравнивая результаты, полученные с учетом и без учета определенной орбитали, можно решить вопрос о степени ее участия в образовании связей.

Для элементов второго периода к валентным орбиталям относятся одна $2s$ и три $2p$ атомные орбитали, т. е. по четыре орбитали на каждый атом или восемь на двухатомную молекулу. Мы уже видели, что число молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей, из которых они образованы, поэтому, очевидно, наша схема должна содержать также восемь молекулярных орбиталей. Для элементов второго периода $1s$ атомные орбитали относятся к атомному остову и в образовании химических связей участия практически не принимают.

2. Составление из двух или нескольких АО таких комбинаций, при которых они заметно перекрываются в пространстве и при этом совпадают по фазе в области перекрывания, или, другими словами, обладают положительным перекрыванием.

На рис. 4.8 показаны удобная система координат и очевидные комбинации орбиталей одинаковых атомов элементов второго периода, отвечающие данному условию. На рис. 4.8 видно, что образуются связывающие орбитали двух типов: две орбитали σ -типа (σ_s и σ_p) и две орбитали π -типа (π_x и π_y). Символы σ и π , по существу, означают определенные виды симметрии орбиталей, и, подобно тому как l определяет форму электронного облака в атоме — форму АО, они определяют форму МО. Так, связывающая орбиталь σ -типа, или иначе σ -МО, подобно s -АО не имеет узловых поверхностей, а π -МО подобно p -АО имеют узловую плоскость, проходящую через линию, соединяющую ядра. Разрыхляющие σ^* - и π^* -МО имеют узловые плоскости, проходящие между ядрами (их принято отмечать звездочкой).

Связывающую орбиталь, образованную двумя одинаковыми s атомными орбиталями партнеров по связи, мы уже рассматривали в параграфе 4.2 на примере молекулы водорода. С точностью до нормирующего множителя она равна сумме $2s$ атомных орбиталей:

$$\sigma_s = s(a) + s(b).$$

(Здесь и далее главное квантовое число опущено для краткости.)

Совершенно аналогично строится и σ_p -орбиталь, только из-за нашего выбора направления общей для обоих атомов оси z , которую обычно располагают вдоль главной оси симметрии молекулы, требуется взять орбиталь $2p_z$ атома b со знаком «минус»:

$$\sigma_p = p_z(a) - p_z(b).$$

Строго говоря, две σ -МО не независимы, так как $2s$ - и $2p$ -АО разных атомов тоже перекрываются между собой. Если эти АО близки по энергии, между ними возникает взаимодействие, которое необходимо учитывать, как показано ниже. Если же разность энергий этих АО велика, то их взаимодействием можно пренебречь.

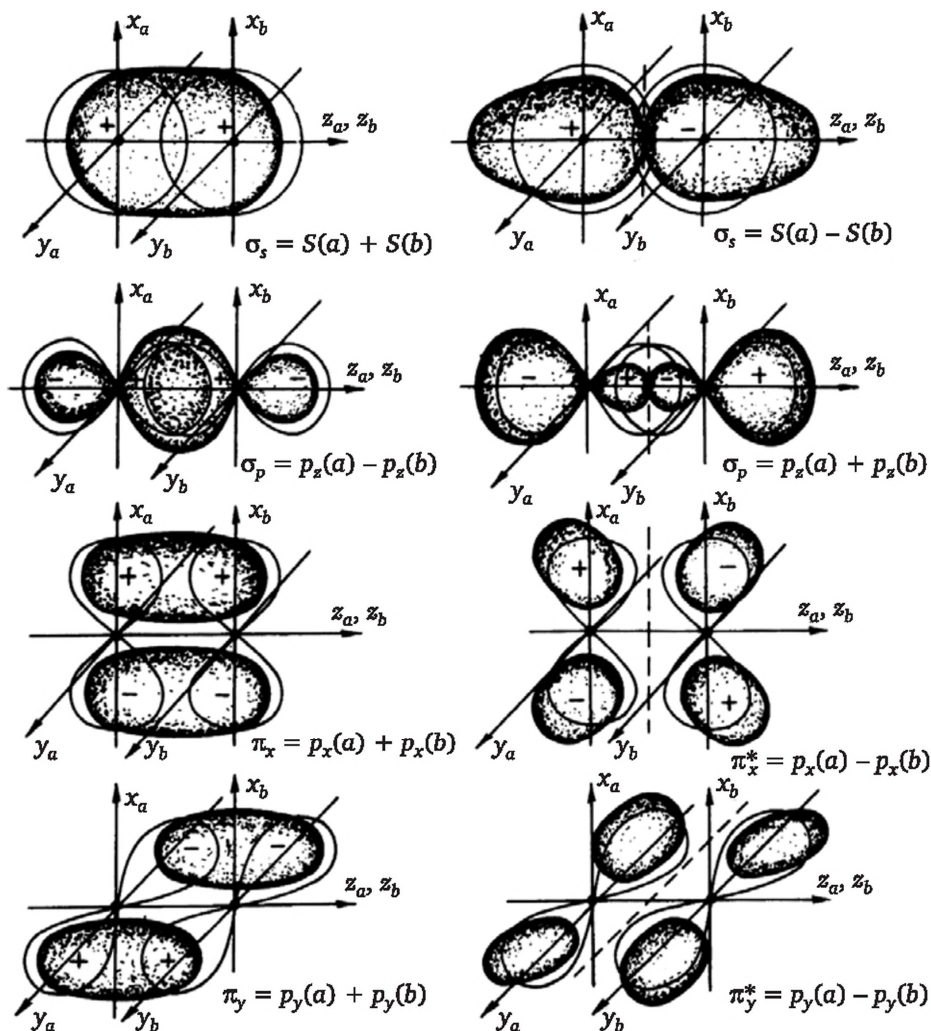


Рис. 4.8. Молекулярные орбитали гомоядерных двухатомных молекул:
тонкими линиями показана форма АО, жирными — МО, для которых показано
распределение электронной плотности

Связывающие π -орбитали представляют собой аналогичные друг другу суммы $2p$ -орбиталей атомов a и b соответственно

$$\pi_x = p_x(a) + p_x(b) \text{ и } \pi_y = p_y(a) + p_y(b).$$

На рис. 4.8 показаны комбинации атомных орбиталей, дающие отрицательное перекрывание и отвечающие разрыхляющим молекулярным орбиталям, которые принято отмечать звездочкой. Их также четыре — две σ^* и две π^* . Всего мы получили, таким образом, восемь комбинаций АО, из которых образуется восемь молекулярных орбиталей, столько, сколько и должно быть.

Столь очевидные комбинации атомных орбиталей так же, как и понятия σ - и π -связей, сохраняются только для линейных молекул. Подходящие комбинации атомных орбиталей и вид симметрии молекулярных орбиталей для более сложных случаев можно определить с помощью некоторых сведений из теории групп, которые здесь не рассматриваются, но могут быть найдены практически в любом пособии по теории химической связи или квантовой химии.

3. Построение диаграммы энергий молекулярных орбиталей. Точно выполнить эту процедуру без соответствующего расчета невозможно, однако для наших целей достаточно качественной картины с правильной последовательностью энергий МО. Для простых случаев мы почти всегда можем это сделать, учитывая следующие соображения.

Из нашего обсуждения строения молекулы H_2 и из рис. 4.5 следует, что образование молекулярных орбиталей из атомных сопряжено с интерференцией электронных волн, которая приводит к изменению энергии одноэлектронных уровней системы. В результате вместо единого уровня двух АО возникает два различных по энергии уровня МО. Это явление принято называть расщеплением орбиталей.

Взаимодействие волн будет тем сильнее, а расщепление энергетических уровней тем больше, чем сильнее перекрываются атомные орбитали. Кроме того, из квантовой механики следует, что расщепление уровней взаимодействующих орбиталей тем больше, чем они ближе друг к другу по энергии. У гомоатомных молекул энергии одноименных атомных орбиталей обоих атомов, естественно, равны — это наиболее благоприятный случай.

Попробуем применить эти соображения к молекулярным орбиталям гомоядерных двухатомных молекул, изображенным на рис. 4.8. Прежде всего оценим, какие орбитали перекрываются друг с другом больше, а какие меньше. На рис. 4.9 изображены разные варианты перекрывания s - и p -орбиталей. Без специальных вычислений на глаз видно, что перекрывание по σ -типу всегда больше, чем по π -типу, а среди σ -вариантов наиболее важны pp - и sp -перекрывания.

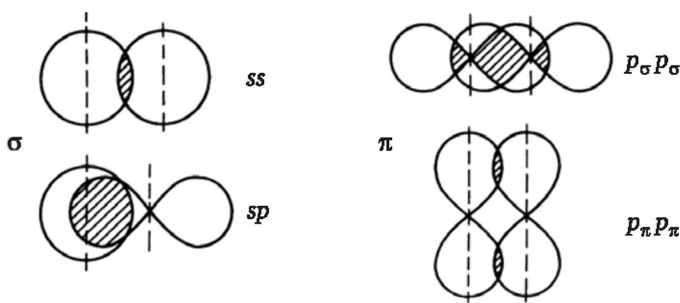


Рис. 4.9. Перекрывание s - и p -орбиталей

Проанализируем сначала схему уровней для молекул, образованных из атомов, у которых разность энергий $2s$ - и $2p$ -орбиталей настолько

велика, что можно не учитывать взаимодействие s -орбитали одного атома с p -орбиталью другого (sp -взаимодействие). Относительное положение уровней энергии $2s$ - и $2p$ -орбиталей для элементов второго периода показано на рис. 4.10, который представляет собой увеличенный фрагмент рис. 3.11. На рис. 4.10 видно, что кривая для p -орбитали идет немонотонно, — начиная с кислорода ($2p_x^1 p_y^1 p_z^2$), проявляется эффект повышенного электронного отталкивания. Расчет показывает, что взаимодействие $2s2p$ -орбиталей не влияет на относительное расположение уровней молекулярных орбиталей для молекул, построенных из одинаковых атомов с $z \geq 8$, т. е. для O_2 и F_2 .

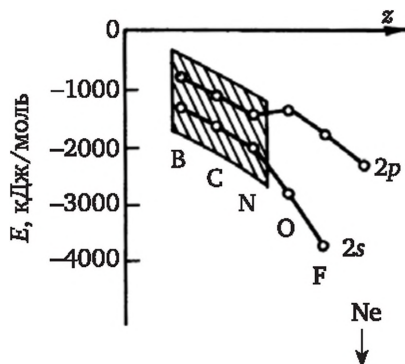


Рис. 4.10. Энергия $2s$ - и $2p$ -орбиталей атомов второго периода:
штриховкой выделены атомы, для которых необходимо учитывать sp -взаимодействие

Для этих молекул порядок уровней МО показан на рис. 4.11. На этой схеме, как и на всех схемах подобного рода, по краям нанесены энергии атомных орбиталей, а в середине — молекулярных. Родственные АО и МО соединены дополнительными линиями. Две нижние по энергии $2s$ -АО порождают две нижние МО — σ_s и σ_s^* . Самой нижней по энергии молекулярной орбиталью, образуемой двумя наборами трижды вырожденных p -орбиталей, является связывающая σ_p -орбиталь, поскольку σ -перекрывание $p_x - p_x$ больше, чем π_{p-p} $p_x - p_x$ и $p_y - p_y$. Соответственно самое большое расщепление уровней приводит к тому, что самой верхней по энергии является разрыхляющая σ_p^* -орбиталь. Между σ_p -связывающей и σ_p^* -разрыхляющей орбиталями находятся π -связывающие (π_x и π_y) и π^* -разрыхляющие (π_x^* и π_y^*) МО. π -Орбитали дважды вырождены, так как перекрывания $p_x p_x$ и $p_y p_y$ совершенно одинаковы.

Для молекул, построенных из атомов с $z \leq 7$ ($Li_2 - N_2$), при построении схемы молекулярных орбиталей необходимо учесть sp -взаимодействие. В принципе, это можно сделать двумя способами: 1) рассмотреть более сложный набор из четырех молекулярных σ -орбиталей, каждая из которых является линейной комбинацией всех четырех атомных σ -орбиталей (s и p_z) каждого атома; 2) исходя из схемы для O_2 и F_2 (рис.

4.11), дополнительно учесть взаимодействие однотипных молекулярных орбиталей друг с другом (двух σ -связывающих между собой и двух σ^* -разрыхляющих между собой).

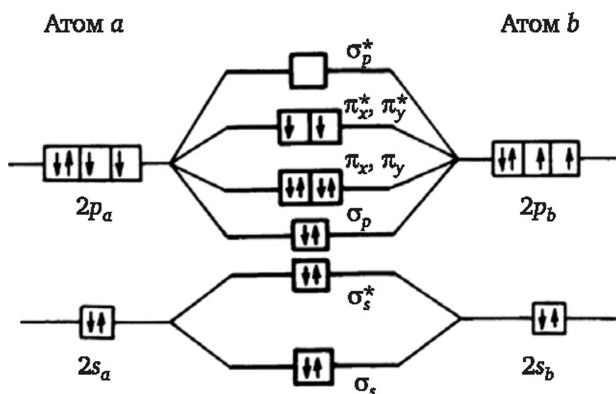


Рис. 4.11. Схема МО для молекул O_2 , F_2 . Число электронов соответствует молекуле O_2

Второй путь более прост и нагляден, и мы используем его, тем более что у нас уже есть готовая исходная схема. Взаимодействие молекулярных орбиталей — это сокращенное выражение для обозначения взаимодействия (интерференции) соответствующих стоячих электронных волн, а это — то же самое явление, которое лежит в основе образования молекулярных орбиталей из атомных или сокращенно расщепления атомных орбиталей. Таким образом, в результате рассматриваемого взаимодействия соответствующие уровни несколько разойдутся друг от друга, нижний пойдет вниз, а верхний — вверх. На схеме это будет выглядеть как отталкивание уровней друг от друга (рис. 4.12). Сильнее смещаются уровни, расположенные друг к другу ближе, т. е. уровни связывающих молекулярных орбиталей σ_s и σ_p . Это приведет к изменению последовательности молекулярных орбиталей по сравнению с исходной — уровень σ_p поднимется выше π -связывающего уровня.

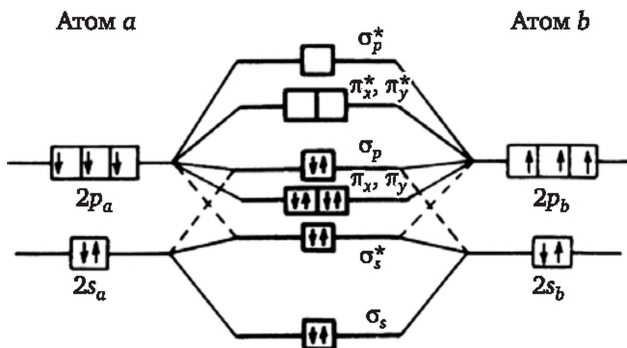


Рис. 4.12. Схема МО для молекул Li_2 — N_2 . Число электронов соответствует молекуле N_2

Два других взаимодействующих уровня σ_s^* и σ_p^* расположены гораздо дальше друг от друга, чем уровни связывающих орбиталей, поэтому взаимодействие разрыхляющих орбиталей гораздо слабее, на относительное расположение уровней оно не влияет, и мы можем его не учитывать.

Итак, мы получили две диаграммы уровней молекулярных орбиталей и можем перейти к следующему четвертому этапу.

4. Заселение диаграммы молекулярных орбиталей электронами с учетом принципа минимума энергии и принципа Паули. В качестве примера на схеме 4.11 размещены 12 валентных электронов, что соответствует молекуле O_2 , а на схеме 4.12 — 10, что отвечает молекуле N_2 .

Используя схемы МО, мы можем теперь записать электронные конфигурации молекул, например $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_p^2\pi^4\pi^{*2}$ для кислорода и $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi^4\sigma_p^2$ для азота. Пользуясь схемами, нетрудно также подсчитать порядок связи, равный, как указано в параграфе 4.2, числу связывающих электронных пар минус число разрыхляющих электронных пар. Так, для молекулы кислорода порядок связи равен 2 (четыре связывающие пары σ_s^2 , σ_p^2 и π_x^2 , π_y^2 и две разрыхляющие — σ_s^{*2} и π^{*2}), для азота — 3. Нулевой вклад в порядок связи дают 2s-электроны; связь, в основном, образуется за счет 2p-электронов.

В молекуле кислорода присутствуют два электрона на вырожденных π_x^* - и π_y^* -МО. Минимуму энергии отвечает расположение электронов на разных орбиталях, при этом их взаимное отталкивание будет меньше. Поэтому один электрон мы поместим на π_x^* -, а второй — на π_y^* -орбиталь, причем более энергетически выгодной будет, как и в случае атомов (см. параграф 3.5), параллельная ориентация их спинов, как показано на схеме 4.11. В результате суммарный спин молекулы равен 1, и она обладает постоянным магнитным моментом, который может быть измерен экспериментально. Такие вещества называются парамагнитными, в отличие от диамагнитных, не имеющих неспаренных электронов (подробнее о магнетизме см. параграф 7.6). Примером диамагнитного вещества может служить азот, в молекуле которого, как видно из схемы, спины всех электронов взаимно скомпенсированы.

Электронные конфигурации двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода, их формальные порядки связей и суммарные спины приведены в табл. 4.1. Там же приведены экспериментальные данные по энергиям связи и магнитным свойствам. Из таблицы очевидно, что с помощью нашего упрощенного подхода с позиций метода молекулярных орбиталей мы правильно определили число неспаренных электронов (по два в молекулах B_2 и O_2) и что теоретические порядки связей коррелируют с экспериментальными энергиями связей. В частности, для Be_2 порядок связи равен нулю, и, действительно, такая молекула не обнаружена. Для нашего качественного подхода такое совпадение теоретических результатов с экспериментальными можно признать очень хорошим.

Таблица 4.1

Электронное строение и свойства двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода

Показатель	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
Последовательность МО	$\sigma_s, \sigma_s^*, \pi \sigma_p, \pi^* \sigma_p^*$					$\sigma_s, \sigma_s^*, \sigma_p, \pi \pi^* \sigma_p^*$		
Верхняя занятая МО	σ_s^2	σ_s^{*2}	π^2	π^4	σ_p^2	π^{*2}	π^{*4}	σ_p^{*2}
Порядок связи	1	0	1	2	3	2	1	0
Число неспаренных электронов	0	0	2	0	0	2	0	0
Магнитный момент	Нет	Нет	Есть	Нет	Нет	Есть	Нет	Нет
Энергия связи, кДж/моль	99	—	272	602	942	493	155	—
Длина связи, нм	0,267	—	0,159	0,124	0,110	0,121	0,144	—

4.5. Гомоядерные двухатомные молекулы в методе ВС

Обратимся теперь к описанию того же набора объектов — гомоядерных двухатомных молекул, образованных элементами второго периода, с позиций метода валентных связей. Этот метод требует образования связывающих пар электронов со спаренными спинами. В простейшем случае эти пары образуются из неспаренных электронов на валентных орбиталях атомов — партнеров по связи, каждый из которых «поставляет» для этого по одному неспаренному электрону и по одной орбитали на одну связь, как на схеме 1 рис. 4.7. Соответственно в основе нашего применения метода валентных связей лежит подсчет числа валентных (атомных) орбиталей и числа неспаренных электронов у атомов, образующих между собой химические связи. Эту процедуру можно схематически разбить на следующие этапы.

1. Выбор валентных орбиталей атомов, которые удобно изобразить в виде пустых клеток, расположенных по отношению друг к другу на определенном уровне (см. параграф 3.5).

2. Распределение валентных электронов по валентным орбиталям, т. е. заполнение клеток-орбиталей стрелками-электронами с соблюдением принципа минимума энергии и принципа Паули.

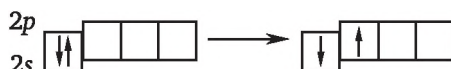
3. Учет возможности увеличения числа неспаренных электронов за счет возбуждения одного из спаренных электронов на вакантную орбиталь.

4. Подсчет числа связей, образующихся за счет спаривания друг с другом неспаренных электронов разных атомов. Между двумя атомами возможно образование одной σ - и двух π -связей.

Обратимся к конкретным примерам.

Для двухатомных молекул элементов второго периода выбор валентных орбиталей тривиален: все атомы имеют по четыре валентных атомных орбитали (одна $2s$ и три $2p$), а число электронов на них равно номеру группы в периодической системе. Так, в молекуле Li_2 связь осуществляется одной парой $2s$ -электронов, по одному от каждого атома, т. е. полностью повторяется картина образования связи в молекуле водорода, описанная, в частности, схемой 4.7. Фактически к молекуле Li_2 можно отнести почти все, что было сказано выше о молекуле водорода с той разницей, что заряд ядра у лития выше и что в его атоме имеются электроны остова ($1s^2$). Поэтому в молекуле Li_2 появляются дополнительные силы отталкивания и создаются худшие условия для перекрывания валентных орбиталей — у каждого атома свой остов не дает чужой электронной плотности глубоко проникать в объем атома. Энергия связи в молекуле Li_2 равна 99 кДж/моль, а межъядерное расстояние 0,267 нм (у H_2 — 432 кДж/моль и 0,074 нм соответственно).

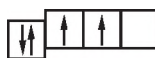
У атома бериллия с конфигурацией $1s^3 2s^2$ в основном состоянии нет неспаренных электронов. С точки зрения метода валентных связей атом бериллия способен к образованию связей лишь после возбуждения (или «промотирования») одного из $2s$ -электронов на следующую по энергии вакантную орбиталь $2p$. Этот процесс можно изобразить следующей схемой:



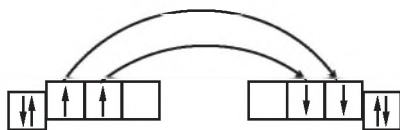
Однако, несмотря на то, что в результате промотирования одного электрона получается состояние атома бериллия с двумя неспаренными электронами, молекула Be_2 не образуется, так как даже энергия двойной связи $\text{Be}=\text{Be}$ не компенсирует энергию возбуждения, ибо в молекуле Be_2 с кратной связью очень велико межъядерное и межэлектронное отталкивание. По этой же причине бериллий (и даже литий) в виде простого вещества представляет собой не газ, состоящий из двухатомных молекул, а металл, в котором связывающие электроны делокализованы практически по всему кристаллу.

В случае бора простое вещество также представляет собой кристаллы, в которых каждый атом бора связан как минимум с пятью другими. Но с точки зрения простейших представлений метода валентных связей молекула B_2 должна быть устойчива и связь в ней осуществляется одной парой $2p$ -электронов, по одному неспаренному электрону от каждого атома бора. Действительно, энергия связи в газообразной молекуле B_2 равна 272 кДж/моль.

Атом углерода интересен тем, что в нем имеются четыре электрона и четыре орбитали



Двух неспаренных электронов достаточно для образования молекулы C_2 , содержащей двойную связь $\text{C}=\text{C}$.



При этом каждый атом углерода обладает еще одной неподеленной парой электронов $\text{:C}=\text{C:}$. После промотирования одного $2s$ -электрона на $2p$ -орбиталь



атом становится способен к полному использованию своих валентных возможностей — к образованию четырех ковалентных связей — именно так построен кристалл алмаза (см. параграф 7.2). В двухатомной молекуле использование в связи всех четырех электронов, как сказано в п. 4 (см. с. 86), невозможно, тем не менее молекулы C_2 , хотя и не способны конкурировать с твердым углеродом, обладают высокой энергией связи (602 кДж/моль — больше, чем в O_2).



В табл. 4.2 приведены схемы, отражающие с точки зрения метода ВС образование связей во всех двухатомных гомоядерных молекулах элементов второго периода. Кратность связей, измеряемая числом пар обобществленных электронов, во всех случаях совпадает с формальным порядком связей, определенным по методу МО (см. табл. 4.1). Максимальная кратность связи, равная трем, и максимальная энергия связи достигаются в молекулах N_2 , из которых построено простое вещество — газообразный азот.

Таблица 4.2

Описание связей в гомоядерных двухатомных молекулах элементов второго периода по методу ВС

Молекула	Электронная конфигурация атома	Схема связи	Кратность связи
Li		$\text{Li}:\text{Li}$	1
Be_2		$:\text{Be Be:}$	0
B_2		$:\text{B}:\text{B:}$	1
C_2		$:\text{C}::\text{C:}$	2
N_2		$:\text{N}::\text{N:}$	3
O_2		$:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$	2

Окончание табл. 4.2

Молекула	Электронная конфигурация атома	Схема связи	Кратность связи
F ₂		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \cdot\cdot \\ :F:F: \\ \cdot\cdot \cdot\cdot \end{array}$	1
Ne ₂		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \cdot\cdot \\ :Ne::Ne: \\ \cdot\cdot \cdot\cdot \end{array}$	0

Описание молекулы O₂ по методу ВС дает правильную кратность связи — два, но не объясняет парамагнетизма кислорода. Это явный недостаток по сравнению с методом МО. Построение по методу ВС более правильной волновой функции молекулы O₂ в основном состоянии с двумя неспаренными электронами, хотя и возможно, но сопряжено с большими математическими трудностями. При этом, к сожалению, теряются наглядность и простота, присущие рассмотренному выше качественному подходу.

Нам не раз придется сравнить методы молекулярных орбиталей и валентных связей и убедиться в том, что каждый из них имеет свои преимущества, недостатки и предпочтительные области применения. Пока же мы видим, что метод молекулярных орбиталей более правильно передает число не спаренных электронов, а метод валентных связей проще в применении.

4.6. Гетероядерные двухатомные молекулы. Донорно-акцепторная связь

В рамках обоих методов — и МО, и ВС — описание двухатомных молекул, построенных из разных атомов — гетероядерных молекул, не содержит принципиально новых моментов по сравнению с обсуждением гомоядерных молекул. Необходимо лишь учесть различную электроотрицательность атомов, между которыми образуется связь. Различие в электроотрицательности приводит к смещению связывающих электронов к более электроотрицательному атому, т. е. к образованию полярной связи и появлению у молекулы дипольного момента. В этом разделе мы рассмотрим три примера гетероядерных двухатомных молекул LiH, HF и CO.

Молекула LiH. Простейший случай гетероядерной двухатомной молекулы — молекула гидрида лития LiH. Электроотрицательность лития 1,0, водорода 2,1, следовательно, в молекуле гидрида лития атом водорода притягивает к себе электроны значительно сильнее, чем атом лития, и связывающие электроны будут уже не симметрично распределены между атомами, а смещены к атому водорода.

Попробуем отразить это обстоятельство сперва с помощью метода молекулярных орбиталей. Мы уже знаем, что в базисный набор от атома

лития войдет $2s$ -орбиталь, от атома водорода — $1s$. Две атомные орбитали перекрываются по σ -типу и дают две молекулярные — связывающую σ и разрыхляющую σ^* . Как и в случае молекул H_2 и Li_2 , в связывающей орбитали составляющие ее атомные орбитали имеют одинаковые знаки, а в разрыхляющей — разные. Связывающая молекулярная орбиталь заселена двумя электронами, и именно эти два электрона имеют большую вероятность пребывания у атома водорода. Это означает, что связывающая орбиталь должна более походить на атомную $1s$ -орбиталь водорода, чем на $2s$ -орбиталь лития, т. е. вклад первой атомной орбитали в молекулярную σ -орбиталь должен быть больше, чем второй. Поэтому в выражение для связывающей σ -орбитали — линейную комбинацию $1s$ -орбитали водорода и $2s$ -орбитали лития — следует ввести неравные коэффициенты, больший C_1 — перед $1s$ - и меньший C_2 — перед $2s$ -орбиталью:

$$\sigma = C_1(1s_H) + C_2(2s_{Li}); C_1 > C_2.$$

Вероятность пребывания в определенной области пространства электрона (или пары электронов), находящегося на некоторой орбитали, пропорциональна ее квадрату (см. параграф 3.3), который для нашей σ -орбитали составляет

$$\sigma^2 = C_1^2(1s_H)^2 + C_2^2(2s_{Li})^2 + 2C_1C_2(1s_H)(2s_{Li}).$$

При этом для каждого электрона суммарная электронная плотность (интеграл по всему пространству от σ^2), равная, естественно, единице, состоит из трех слагаемых: электронных плотностей, локализованных на атомах водорода $C_1^2(1s_H)^2$ и лития $C_2^2(2s_{Li})^2$ и обобществленной плотности. Мы уже отмечали, что, говоря об атомах в молекуле, мы допускаем определенную неточность. Здесь мы видим, что обобществленная электронная плотность принципиально отличает молекулу от суммы атомов. Если же, несмотря на это обстоятельство, хотят методом молекулярных орбиталей определить суммарную электронную плотность, относящуюся к одному из атомов, то обычно просто делят обобществленную электронную плотность пополам и прибавляют ее к «собственной» электронной плотности атома.

Ясно, что такое деление молекулы на атомы условно, как условно и понятие эффективного заряда атома в соединении, который получается, если к заряду атомного остова (ядро плюс внутренние электроны) прибавить найденную таким образом часть плотности валентных электронов, относящихся к данному атому. Эффективный заряд атома водорода в гидриде лития, или, как принято говорить, заряд на водороде, рассчитанный таким способом, составляет около $-0,5$ заряда электрона, а на атоме лития — около $+0,5$, что можно обозначить $Li^{+0,5}H^{-0,5}$. (Эти заряды не следует путать с эффективными зарядами, действующими на определенный электрон (см. параграф 3.5). Очевидно, что в гомоядерных двухатомных молекулах заряды на атомах равны нулю.) При-

веденные величины зарядов показывают, что в гидриде лития действительно имеет место полярная ковалентная связь, но до полного разделения зарядов еще далеко.

Качественная схема уровней молекулярных орбиталей LiH приведена на рис. 4.13. Ее нетрудно получить на основании соображений, изложенных в параграфе 4.4. Здесь, как и в случае гомоядерных молекул, происходит расщепление атомных уровней, которые у изолированных атомов были различными. Уровень $1s$ более электроотрицательного водорода лежит ниже, чем $2s$ -уровень менее электроотрицательного лития.

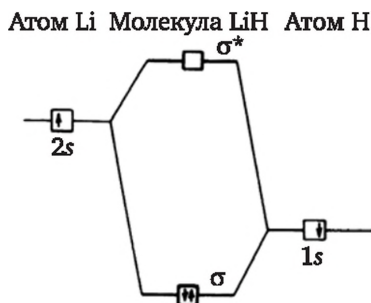


Рис. 4.13. Схема молекулярных орбиталей LiH

Следует, однако, отметить, что на схеме 4.13 энергии атомных орбиталей относятся, строго говоря, не к нейтральным атомам, а к атомам в данной молекуле. Для положительно заряженного атома лития $\text{Li}^{+0,5}$ энергия $2s$ -орбитали будет несколько ниже, чем для нейтрального, а энергия $1s$ -орбитали для $\text{H}^{0,5}$ — несколько выше, чем для нейтрального.

По энергии σ -связывающая молекулярная орбиталь лежит ближе к $1s$ -орбитали водорода, чем к $2s$ -орбитали лития. И по составу она более похожа на $1s$ -орбиталь водорода, т. е. вклад последней в нее больше, чем $2s$ -орбитали лития. Напротив, в выражении для разрыхляющей молекулярной орбитали $\sigma^* = C_1'(1s_{\text{H}}) - C_2'(2s_{\text{Li}})$ коэффициент C_1 при атомной орбитали водорода меньше, чем C_2 при орбитали лития.

Общее правило таково: при взаимодействии двух атомных орбиталей, имеющих разную энергию, возникают две молекулярные орбитали, одна из которых — связывающая — лежит по энергии ниже атомной орбитали с более низкой энергией, а вторая — разрыхляющая — выше атомной орбитали с более высокой энергией. В связывающую молекулярную орбиталь больший вклад вносит атомная орбиталь с более низкой энергией, а в разрыхляющую — атомная орбиталь с более высокой энергией.

Молекула LiH диамагнитна. Формальный порядок связи в ней равен единице — на связывающей σ -орбитали находится единственная пара валентных электронов. Экспериментальное значение энергии связи составляет 234 кДж/моль, оно, как и следовало ожидать, нахо-

дится между значениями энергии связи в молекулах Li_2 (99 кДж/моль) и H_2 (432 кДж/моль).

С позиций метода валентных связей молекулу гидрида лития можно изобразить в виде $\text{Li} : \text{H}$, а также учесть, что обобществленная пара электронов будет в среднем находиться ближе к ядру водорода, чем к ядру лития. Формально это означает, что вклад волновой функции в полную волновую функцию будет больше для случая распределения зарядов в молекуле $\text{Li}^+\text{H}^-(\text{LiH})$, чем для $\text{Li}-\text{H}^+(\text{LiH})$.

Молекула HF. Другой простой пример — молекула HF. Он очень близок к первому, но здесь на атоме водорода сосредоточится некоторый положительный заряд, а на атоме фтора, имеющем максимальную электроотрицательность 4,1, — отрицательный. Если формально применить к молекуле HF процедуру составления схемы молекулярных орбиталей, которую мы использовали ранее, скажем, для F_2 (см. табл. 4.1), то в базисный набор атомных орбиталей надо включить четыре орбитали атома фтора — одну $2s$ и три $2p$. Однако разность энергий $1s$ -орбитали водорода и $2s$ -орбитали фтора настолько велика (рис. 4.14), что их взаимодействием можно пренебречь по сравнению с гораздо более сильным взаимодействием $1s2p$. В последнем случае и разность энергий взаимодействующих уровней меньше, и перекрывание больше.

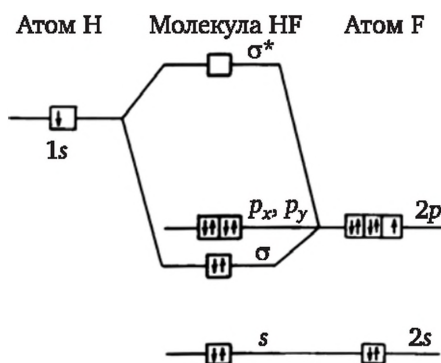


Рис. 4.14. Схема молекулярных орбиталей HF

Итак, $2s$ -орбиталь фтора не взаимодействует с другими орбиталями и ее уровень в молекуле HF остается таким же, как в атоме F (на котором, правда, имеется такой же отрицательный заряд, как и на атоме F в молекуле HF). Орбиталь фтора $2p_z$ и $1s$ -орбиталь водорода перекрываются, взаимодействуют и порождают две молекулярные орбитали:

σ -связывающую

$$\sigma = C_1(1s_{\text{H}}) - C_2(2p_{z_{\text{F}}}), C_1 < C_2;$$

σ^* — разрыхляющую

$$\sigma^* = C'_1(1s_{\text{H}}) - C'_2(2p_{z_{\text{F}}}), C'_1 > C'_2$$

(ось z направлена от ядра водорода к ядру фтора).

Орбитали атома фтора $2p_x$ и $2p_y$ по симметрии не могут дать положительного перекрытия с $1s$ -орбиталью водорода, они способны участвовать в образовании только π -связей, а у атома водорода доступных по энергии p -орбиталей нет. Поэтому p_z -орбитали фтора остаются невзаимодействующими и подобно $2s$ -орбитали имеют ту же энергию, что и в атоме фтора. Таким образом, основное содержание схемы 4.14 заключается в образовании двух молекулярных σ -орбиталей из двух атомных.

Восемь валентных электронов занимают четыре орбитали: $2s$, σ , $2p_x$ и $2p_y$, неспаренных электронов нет. Порядок связи равен единице за счет пары электронов на связывающей σ -орбитали. Электроны на несвязывающих орбиталях в счет не идут, хотя, по существу, они, конечно, ослабляют связь водорода с фтором, так как принимают участие в межэлектронном отталкивании. Связь $\text{H}-\text{F}$ полярна, атом водорода несет некоторый положительный заряд, атом фтора — отрицательный $-\text{H}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$, где δ — заряды на атомах.

С позиций метода ВС молекулу фтороводорода можно изобразить в виде $\text{H} : \text{F}$ с одинарной полярной связью, обеспеченной парой электронов, смещенной к ядру фтора. Энергия связи в молекуле фтороводорода равна 566 кДж/моль, что значительно превышает среднее арифметическое из энергий связи в молекулах фтора и водорода. Связь в HF заметно упрочнена электростатическим взаимодействием $\text{H}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$.

Молекула CO. Остановимся теперь кратко на примере гетероядерной молекулы с кратной связью — CO. Схема МО для нее (рис. 4.15) очень похожа на схему для N_2 (см. рис. 4.12); обе молекулы имеют по 10 валентных электронов, их молекулярно-орбитальные электронные конфигурации одинаковы: $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi^4\sigma_p^2$.

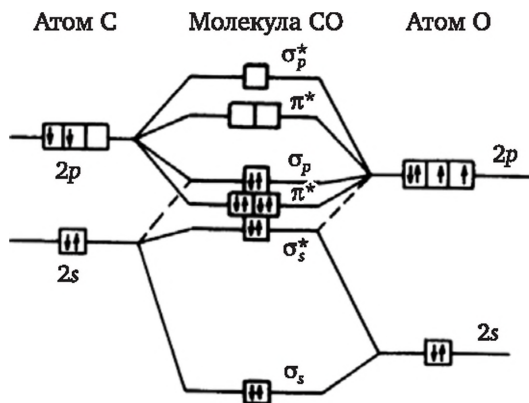


Рис. 4.15. Схема молекулярных орбиталей CO

Хотя на схеме сохранены обозначения молекулярных орбиталей для молекулы N_2 , в действительности их состав несколько более сложен. В частности, $2p$ -орбиталь атома кислорода теперь лежит по энергии между $2p$ и $2s$ -орбиталями углерода и должна давать некоторый вклад в σ^* -молекулярную орбиталь. Орбиталь углерода $2s$ довольно близка

по энергии к связывающей σ_p -орбитали и будет давать вклад в нее. Эти дополнительные вклады отмечены на схеме 4.16 пунктирными линиями.

Порядок связи в CO, как и в молекуле N_2 , равен трем, но энергия связи несколько больше (1072 против 942 кДж/моль у азота), что можно объяснить дополнительным электростатическим взаимодействием между $C^{\delta+}$ и $O^{\delta-}$.

Схема образования химической связи в молекуле CO с позиций метода валентных связей показана на рис. 4.16.



Рис. 4.16. Описание химической связи в молекуле CO по методу ВС:

а — атомы С и О в основном состоянии; *б* — образование двойной связи; *в* — дополнительное акцептирование атомом углерода неподеленной пары электронов кислорода с образованием в итоге тройной связи

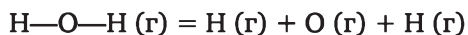
Кроме обобществления двух пар неспаренных $2p$ -электронов (схема 4.16, б) надо учесть возможность обобществления неподеленной пары $2p$ -электронов кислорода, для которого атом углерода представляет вакантную p -орбиталь (схема 4.16, в). Здесь мы встречаемся с новым типом связи. Это так называемая донорно-акцепторная (или координационная) связь между атомами, не имеющими неспаренных электронов, один из которых обладает неподеленной парой электронов, а другой — свободной орбиталью. Первый из атомов поставляет на связь свою неподеленную пару, он называется донором, а второй представляет вакантную орбиталь, принимая (акцептируя) на нее эту неподеленную пару, он называется акцептором.

В целом в молекуле CO согласно схеме рис. 4.16 связь осуществляется тремя парами электронов (одна σ - и две π -связи), причем в конечном счете нет никакого различия между обычной ковалентной (за счет неспаренных электронов) и донорно-акцепторной связью. На атоме кислорода будет некоторый результирующий отрицательный заряд, несмотря на то, что он выступал в качестве донора электронной пары. Окончательное распределение связывающих электронов определяется тем, что электроотрицательность кислорода (3,5) выше, чем электроотрицательность углерода (2,5).

4.7. Многоатомные молекулы. Гибридизация

В случае многоатомных молекул к общей задаче описания природы химической связи (прочность, длина, кратность, полярность связи, число неспаренных электронов) прибавляются два принципиально новых момента.

Первый момент заключается в том, что понятие энергии связи становится более сложным, и необходимо указывать, к какой конкретно связи оно относится. Например, средняя энергия связи O—H в молекуле воды соответствует процессу



и равна $918 / 2 = 459$ кДж. В то же время энергия связи одного из атомов водорода в молекуле H_2O , т. е. энергия, которую надо затратить на процесс,



равна 497 кДж. На разрыв другой связи



надо затратить лишь 421 кДж.

Второй принципиальный момент — это вопрос о направленности химических связей, т. е. вопрос о форме молекул, который мы рассмотрим в следующем разделе с позиций метода ВС. Это обстоятельство обусловлено тем, что, хотя метод молекулярных орбиталей с общетеоретических позиций пригоден для описания любых молекул, его приложение к сложным молекулам сопряжено с некоторыми математическими трудностями. Поэтому в данном учебнике нецелесообразно подробно рассматривать общий случай многоатомных молекул либо пытаться интуитивно строить схемы молекулярных орбиталей для них, не имея простых критериев их достоверности. В настоящем разделе мы применим метод молекулярных орбиталей и сопоставим его с методом валентных связей только для интерпретации связей в линейных трехатомных молекулах (на примерах BeH_2 и XeF_2).

Молекула BeH_2 . В базисный набор войдут шесть атомных орбиталей: $2s$ и три $2p$ от атома бериллия и по одной $1s$ от каждого атома водорода. Используем систему координат, показанную на рис. 4.17.

Орбитали бериллия p_x и p_y потенциально способны к образованию π -связей, но у атомов водорода в базисном наборе нет p -орбиталей. Поэтому p_x - и p_y -орбитали бериллия так и останутся атомными, не имеющими партнеров по симметрии, т. е. несвязывающими по симметрии, назовем их $\pi_{\text{нс}}$. Таким образом, в нашем распоряжении остаются четыре орбитали — две у атома бериллия и две у двух атомов водорода, из которых необходимо построить две σ -связывающие и две σ^* -разрыхляющие линейные комбинации. Здесь удобно ориентироваться на симметрию и знаки фаз орбиталей центрального атома — бериллия и в соответствии с ними комбинировать орбитали атомов водорода. В данном случае эти комбинации очевидны (рис. 4.17). С $2s$ -орбиталью бериллия должна взаимодействовать сумма орбита-

лей водорода, соответственно связывающая σ_s -молекулярная орбиталь будет иметь состав

$$\sigma_s = C_1(2s) + C_2(1s_a + 1s_b),$$

а разрыхляющая

$$\sigma_s^* = C'_1(2s) - C'_2(1s_a + 1s_b).$$

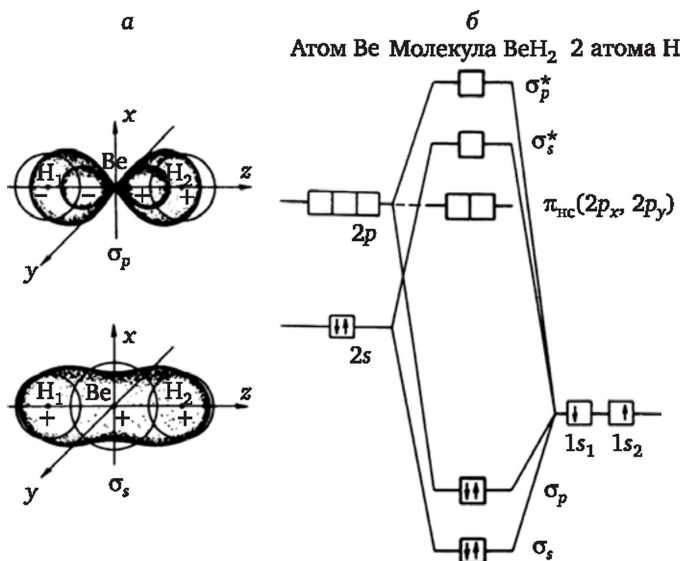


Рис. 4.17. Молекулярные орбитали BeH_2 :

а — система координат и вид σ_p - и σ_s -МО; б — схема уровней МО

С $2p_z$ -орбиталью сочетается разность орбиталей водорода, давая молекулярные орбитали — связывающую

$$\sigma_p = C_3(2p_z) + C_4(1s_b - 1s_a),$$

и разрыхляющую

$$\sigma_p^* = C'_3(2p_z) - C'_4(1s_b - 1s_a).$$

Построение схемы уровней молекулярных орбиталей (рис. 4.17, б) нетрудно выполнить однозначно на основании соображений, изложенных в параграфе 4.4. Самой нижней по энергии будет связывающая σ -орбиталь, так как энергия $2s$ -орбиталей бериллия ниже, чем $2p$, затем идут связывающая σ_p , несвязывающие дважды вырожденные π_{hc} ($2p_x$ и $2p_y$ бериллия), разрыхляющая σ_s^* и, наконец, самая верхняя σ_p^* .

Электронную конфигурацию молекулы можно записать в виде $\sigma_s^2 \sigma_p^2$. Четыре электрона занимают две связывающие МО, обеспечивая тем самым общий порядок связи, равный двум, или по единице на каждую связь $\text{Be}-\text{H}$.

Из формы связывающих МО (рис. 4.17, а) и из их аналитических выражений очевидно, что они охватывают все три атома и, как принято говорить, являются трехцентровыми. В каждой из них одна орбиталь бериллия ($2s$ или $2p$) в равной мере взаимодействует с $1s$ -орбиталями обоих атомов водорода, соответственно каждая пара связывающих электронов образует единое облако, делокализованное между тремя атомными ядрами. Здесь мы встретились со случаем делокализованной связи, которая отличается тем, что связывающие электроны распределены не между двумя, а между несколькими ядрами. В более сложных молекулах делокализованная связь может охватывать и более трех атомов (например, в полиеновых углеводородах делокализованные π -связи соединяют весь углеродный скелет).

При рассмотрении молекулы BeH_2 с позиции метода валентных связей мы сталкиваемся с тем, что в основном состоянии атом бериллия с конфигурацией $1s^2 2s^2$, или $\boxed{\uparrow\downarrow}$, не имеет неспаренных электронов. Для того чтобы он приобрел способность к образованию ковалентных связей, необходимо перевести один электрон на $2p$ -орбиталь. Однако и этого еще недостаточно для получения так называемого валентного состояния атома бериллия.

Валентное состояние атома — это такое его гипотетическое состояние, которое мы бы получили, если бы мгновенно убрали из молекулы все другие атомы вместе с их электронами, мгновенно оборвали бы все связи нашего атома с другими, не дав ему перестроить свои электроны, т. е. сохранив его состояние в молекуле. Очевидно, что реализовать такой мгновенный разрыв связей невозможно, однако в ряде случаев понятие валентного состояния помогает нам в оценке энергии связей, при сопоставлении разных связей и т. д. Валентное состояние атома, как правило, не совпадает ни с одним реальным его состоянием — основным или возбужденным. Разница заключается в том, что в молекуле спины электронов данного атома спарены со спинами электронов партнеров, а не других электронов этого же атома. В гипотетическом валентном состоянии спины электронов данного атома не ориентированы по отношению друг к другу определенным образом — говорят, что они «разориентированы».

Валентное состояние атома бериллия имеет соответственно несколько более высокую энергию, чем, например, состояние $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}\boxed{}$ с параллельными спинами, при котором межэлектронное отталкивание минимально. Далее, атом бериллия с одним s - и одним p -электроном должен был бы, очевидно, образовать две разные по длине связи с атомами водорода, так как радиальное распределение этих электронов различно. Реальная же молекула BeH_2 симметрична, в ней две связи $\text{Be}-\text{H}$ совершенно одинаковы. Это значит, что они обеспечиваются одинаковыми по своему состоянию электронами.

В методе МО эквивалентность обеих связей, как было показано выше, объясняется тем, что $2s$ - и $2p$ -орбитали бериллия принимают участие в связях сразу с двумя атомами водорода, в равной мере с каждым.

В методе ВС используется принципиально иной подход, который требует специального обсуждения. Мы видели, что в методе ВС каждая отдельная связь обязана своим происхождением определенным конкретным неспаренным электронам (или неподеленной паре, если связь донорно-акцепторная, но тоже вполне конкретной паре электронов одного атома). Следовательно, эквивалентность двух связей, образуемых атомом бериллия, означает, что два его неспаренных электрона в валентном состоянии эквивалентны друг другу, т. е. это уже не один s - и один p -электрон, а два каких-то средних, «смешанных» из s - и p -электронов. Смешение атомных орбиталей легко и естественно реализуется с позиций квантовой механики. В параграфе 3.4 уже упоминалось о том, что линейная комбинация решений волнового уравнения Шредингера дает новый набор решений. В случае BeH_2 в атоме бериллия неспаренные валентные электроны должны занимать новые смешанные орбитали, отвечающие следующим требованиям:

1) они должны быть эквивалентны друг другу по энергии и по способности к перекрыванию с s -орбиталями водорода;

2) они должны давать в итоге линейную молекулу, т. е. они должны быть вытянуты в направлении к атомам водорода под углом 180° друг к другу;

3) они должны получаться из s - и p -орбиталей атома бериллия.

Рисунок 4.18 показывает, что этим требованиям отвечают сумма и разность s - и p_z -орбиталей (с точностью до нормирующего множителя).

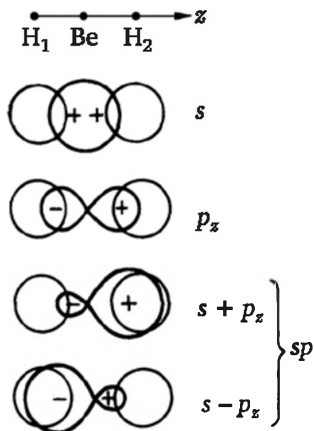


Рис. 4.18. Гибридные sp -орбитали атома Be в BeH_2

Новый набор смешанных орбиталей носит название гибридных орбиталей, а сам прием смешения — гибридизации орбиталей. Концепция гибридизации — это удобный описательный прием, который помогает нам описать эквивалентные, определенным образом направленные связи, объективно существующие в природе.

Смешение одной s - и одной p -орбитали, как в BeH_2 , называется sp -гибридизацией. Две гибридные sp -орбитали локализованы вдоль

одной прямой по разные стороны от ядра, их протяженность вдоль оси связи даже больше, чем «чистых» p_z -орбиталей, а следовательно, и перекрывание с s -орбиталями атомов водорода больше, чем у p_z - (и, конечно, s -) орбитали. Это создает оптимальные условия для образования линейной молекулы $H : Be : H$ с прочными связями.

В принципе, возможно смешение, гибридизация s -атомной орбитали не только с одной (sp), но с двумя (sp^2), тремя (sp^3) или нецелым числом (sp^n , $1 < n \leq 3$) p -орбиталей. В каждом случае гибридные орбитали имеют определенную направленность, что способствует образованию связей под определенными углами друг к другу. Типы гибридизации, углы между связями и примеры соответствующих соединений приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Угловое распределение гибридных орбиталей

Гибриди- зация	Координа- ционное число	Форма моле- кулы	Валентный угол, градусы	Примеры
sp	2	Линейная	180	BeH_2 , HCN
sp^2	3	Треугольник	120	BCl_3 , C_2H_4
sp^3	4	Тетраэдр	109,5	CH_4 , NH_4^+
dsp^2	4	Квадрат	90	$PtCl_4^{2-}$
dsp^3	5	Тригональная бипирамида	90,120	PF_5 , $Fe(CO)_5$
d^2sp^3	6	Октаэдр	90	$Cr(CO)_4$
d^4sp^3	8	Додекаэдр	—	$Mo(CN)_8^{4-}$

Гибридизация возможна не только между s - и p -орбиталями, она, в принципе, может относиться к любым орбиталям; однако, чтобы их смешение было эффективным, они должны быть близки друг к другу по энергии и по радиальному распределению. В табл. 4.3 приведено несколько наиболее важных типов гибридизации с участием d -орбиталей, хотя химики обычно чаще прибегают к этой концепции при обсуждении связей, образованных s - и p -электронами.

В нашем изложении гибридизация связана с методом валентных связей. Вообще говоря, концепцию гибридизации можно с успехом использовать и в методе молекулярных орбиталей, рассматривая гибридный атомный базис, но это не необходимо и для наших целей не дает особых преимуществ.

В конечном счете оба метода дают описание, которое сводится к тому, что в молекуле гидроксида бериллия имеются две одинарные полярные ковалентные связи, на менее электроотрицательном атоме бериллия сосредоточен некоторый положительный заряд, а на каждом атоме водорода — отрицательный, по абсолютной величине вдвое меньший, чем заряд на бериллии. Дипольный момент молекулы в целом равен нулю.

Молекула XeF_2 . Дифторид ксенона — это чрезвычайно реакционно способное соединение, сильный окислитель, но молекулы его устойчивы. Средняя энергия связи Xe—F составляет 132 кДж/моль, молекула линейна. Ее электронное строение можно легко описать методом МО и практически невозможно методом ВС.

Начнем с объяснения природы химической связи методом МО. Учитывая относительные энергии атомных орбиталей (см. рис. 3.11), базисный набор можно ограничить $5p$ -атомными орбиталями ксенона и $2p$ -орбиталями фтора. Более того, достаточно взять только атомные орбитали, способные к образованию σ -связей, т. е. p_z -орбитали ксенона и фтора (ось линейной молекулы принимаем за ось z), так как отталкивание от большого многоэлектронного остова атома ксенона не позволяет его партнерам по связи подойти к его ядру достаточно близко для эффективного перекрывания p -орбиталей ксенона и фтора с образованием π -связи (рис. 4.19).

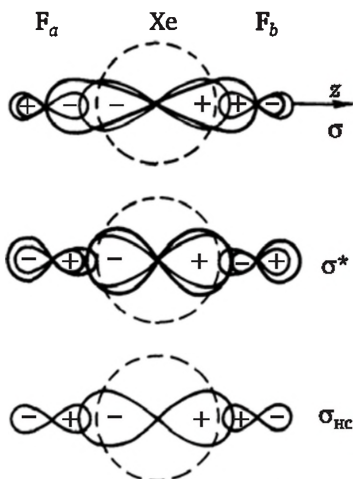


Рис. 4.19. Молекулярные орбитали XeF_2 :

тонкими линиями обозначены АО, жирными — МО; пунктирный круг с центром в ядре Хе показывает приблизительный размер атомного остова Хе

Таким образом, в образовании МО XeF_2 принимают участие только три АО — одна p_z -орбиталь ксенона и по одной p_z -орбитали от каждого атома фтора. Соответственно должно образоваться три МО. Их состав нетрудно написать, ориентируясь на рис. 4.19. Связывающая МО имеет вид

$$\sigma = C_1 p_z(\text{Xe}) - C_2 (p_z(\text{F}_a) + p_z(\text{F}_b)),$$

разрыхляющая

$$\sigma^* = C'_1 p_z(\text{Xe}) + C_2 (p_z(\text{F}_a) + p_z(\text{F}_b)).$$

Третьей молекулярной орбитали соответствует разность $p_z(\text{F}_a)$ и $p_z(\text{F}_b)$, которая в целом дает нулевое перекрывание с $p_z(\text{Xe})$ — положи-

тельное перекрытие ее с правой лопастью орбитали ксенона полностью компенсируется таким же отрицательным перекрытием с левой лопастью. В итоге третья орбиталь — это орбиталь несвязывающая

$$\sigma_{\text{нс}} = p_z(F_a) - p_z(F_b),$$

ее энергия остается равной энергии атомных p -орбиталей атомов фтора.

Схема МО XeF_2 представлена на рис. 4.20. Из нее очевидно, что четыре электрона (два от атома ксенона и по одному от атомов фтора) занимают одну связывающую орбиталь (σ) и одну несвязывающую ($\sigma_{\text{нс}}$), обеспечивая порядок связи, равный $1/2$. Этого достаточно, чтобы молекула была устойчивой (вспомним молекулярный ион водорода H_2^+ , см. параграф 4.2).

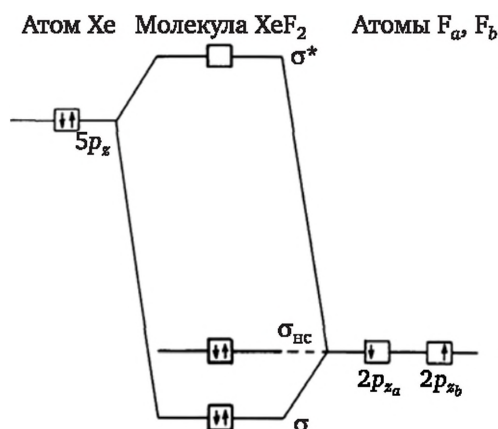


Рис. 4.20. Схема молекулярных орбиталей XeF_2

Итак, с помощью метода МО мы легко объяснили образование химических связей атомом инертного газа ксенона. Метод ВС в этом случае сталкивается с существенными трудностями — у атома ксенона нет неспаренных электронов и нет вакантных валентных орбиталей. Для получения валентного состояния ксенона с двумя неспаренными электронами необходимо возбудить один из его $5p$ -электронов на ближайшую вакантную $6s$ -орбиталь (см. рис. 3.11), но энергия возбуждения явно слишком велика, больше 1000 кДж/моль . Молекула дифторида ксенона представляет собой пример так называемой электронно-избыточной, или орбитально-дефицитной, молекулы. С позиции простейшего варианта метода валентных связей молекула XeF_2 и ей подобные орбитально-дефицитные соединения не имеют права на существование, но они самым естественным образом описываются методом молекулярных орбиталей. То же самое можно сказать и об электронно-дефицитных соединениях типа H_2^+ или гидридов бора (параграф 25.3) — у них, наоборот, не хватает электронов для образования связывающих пар. В принципе, метод валентных связей способен справиться с этими трудностями,

но для этого требуется построение довольно громоздких и сложных структур. Во всех подобных случаях нам удобнее рассматривать природу химических связей с позиций метода молекулярных орбиталей.

4.8. Направленность химических связей и пространственное строение молекул

Для обсуждения направленности химических связей, оценки углов между связями (валентных углов) удобен метод ВС. В параграфе 4.7 было показано, как для этой цели можно использовать концепцию гибридизации. Существует, однако, еще более простой подход — так называемая теория отталкивания электронных пар валентной оболочки. В ее основе лежит идея о том, что валентные электроны, как связывающие, так и атомные неподеленные пары, должны располагаться вокруг соответствующих атомов таким образом, чтобы отталкивание между ними было минимальным. Реализация этого подхода основана на следующих предпосылках.

1. Рассматривается многоатомная молекула типа AB_n , в которой центральный атом А связан с каждым из атомов В, которые между собой не связаны. Атомы В могут быть одинаковыми или разными. Можно, однако, распространить этот подход и на циклические и цепные молекулы, последовательно рассматривая их фрагменты типа AB_n .

2. Валентные электроны атома А делятся на связывающие — по числу двухэлектронных связей с атомами В и на неподеленные пары самого атома А. Связывающие электроны образуют пары с неспаренными электронами атомов В. Во всех парах электронов, расположенных вокруг остова атома, как связывающих, так и неподеленных, спины противоположны — спарены.

3. Минимуму отталкивания отвечает такое симметричное расположение всех электронных пар вокруг данного ядра, при котором они максимально удалены друг от друга.

Поясним поэтапное применение этого подхода на нескольких простых примерах, начиная с хорошо знакомой нам линейной молекулы BeH_2 .

1. Первый этап предельно прост — определение числа валентных электронов атома А. У атома бериллия два электрона валентной оболочки. Вообще же для элемента главной подгруппы их число равно номеру группы.

2. Далее, определяется число электронных пар связывающих и неподеленных, окружающих центральный атом. У атома бериллия в гидриде бериллия оба электрона образуют связывающие пары, спариваясь с электронами атомов водорода, — всего две связывающие пары и ни одной неподеленной.

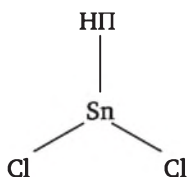
3. На третьем этапе определяется форма молекулы. Для этого все электронные пары надо мысленно расположить симметрично вокруг центрального атома на одинаковом расстоянии от него и на макси-

мальном расстоянии друг от друга. Как говорят, каждой электронной паре надо отвести координационное место. Направления к связывающим парам — это и есть направления химических связей. В молекуле BeH_2 две связывающие пары, очевидно, должны расположиться на одной прямой по разные стороны от атома бериллия — молекула должна быть линейной.

В общем случае, если у центрального атома нет неподеленных пар, т. е. если число связей равно числу валентных электронов центрального атома (номеру группы для элемента главной подгруппы), то молекула будет максимально симметричной. Отсюда, например, молекулы тригалогенидов бора должны иметь форму правильного треугольника, метана — тетраэдра, пentaфторида фосфора PF_5 — тригональной бипирамиды, гексафторида серы SF_6 — октаэдра.

Если у атома есть одна или несколько неподеленных пар (НП) электронов, то им следует мысленно предоставить такие же места, как и связывающим парам. Например, в молекуле SnCl_2 вокруг атома олова (четвертая группа — четыре валентных электрона) по направлению к вершинам треугольника располагаются три электронные пары валентной оболочки — две связывающие (СП) и одна неподеленная. В результате мы предсказываем нелинейную форму молекулы. Действительно, эксперимент показывает, что молекула дихлорида олова нелинейна, угол между связями $\text{Sn} - \text{Cl}$ (угол $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$) составляет 100° .

Давайте задумаемся, хорошо или плохо мы предсказали этот результат. Ведь две связывающие пары плюс одна неподеленная должны занять три координационных места, расположенных в вершинах треугольника, и, если мы считаем все три пары электронов равноценными с точки зрения взаимного отталкивания, то этот треугольник должен быть равносторонним, а углы между связями должны быть равны 120° :



Теория отталкивания электронных пар делает определенные различия между связывающими и неподеленными парами. Дело в том, что неподеленная пара — это «личные» электроны центрального атома, они локализованы только у «своего» ядра, а связывающие пары распределены вдоль связи. Поэтому электроны неподеленной пары будут сильнее отталкиваться друг от друга и займут больший сектор около центрального атома, чем связывающие электроны (рис. 4.21). Отсюда можно сделать вывод, что неподеленные пары сильнее отталкивают от себя связывающие пары, чем те друг друга. Это дает нам основание считать, что угол между связями в SnCl_2 должен быть меньше 120° , что на самом деле и наблюдается.

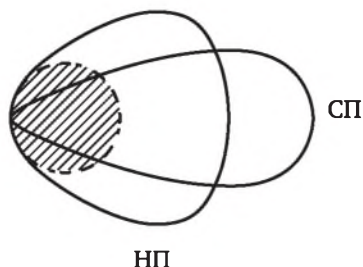


Рис. 4.21. Связывающая (СП) и неподеленная (НП) пары электронов валентной оболочки:
заштрихован атомный остов

В целом очевидно, что отталкивание между разнотипными электронными парами валентной оболочки убывает в последовательности:

$$(\text{НП}—\text{НП}) > (\text{НП}—\text{СП}) > (\text{СП}—\text{СП}).$$

На этом основании для молекулы H_2O с четырьмя электронными парами (две СП и две НП) мы можем не только определить нелинейную (угловую) структуру, но и предсказать, что угол $\text{H}—\text{O}—\text{H}$ меньше тетраэдрического угла $109^\circ 28'$ (экспериментальное значение $105^\circ 3'$).

Контрольные вопросы и задания

1. В ионе H (межъядерное расстояние равно $2r_{\text{орб}}$ $1s$ -электрона в атоме водорода, и при этом происходит перекрывание орбиталей обоих атомов. Нарисуйте соответствующий график радиального распределения $1s$ -электрона каждого атома и покажите, что в данном случае максимумы обеих орбиталей совпадают.

2. Что такое энергия химической связи?

3. Сколько орбиталей будет в схеме МО для N_2 , CO , NO , HF ? (Во всех случаях считается, что $1s$ -электроны элементов второго периода уже не принимают, а электроны с $n = 3$ еще не принимают участия в образовании связи.)

4. Как взаимно расположены в схеме МО связывающая и разрыхляющая орбитали? А как они расположены относительно исходных АО?

5. Как найти порядок связи?

6. Может ли на молекулярных орбиталях располагаться: 1) нечетное число электронов; 2) нечетное число связывающих электронов; 3) нечетное число разрыхляющих электронов; 4) нечетное число и связывающих, и разрыхляющих электронов?

7. Будет ли устойчива частица, в которой число электронов равно удвоенному числу МО?

8. Запишите четыре пункта последовательности построения электронной конфигурации молекулы в методе МО и на их основе постройте схему МО и распределение электронов для молекул F_2 и C_2 .

9. Полагая, что для гомоатомных молекул элементов второго и третьего периодов базисный набор одинаков, постройте схему МО для молекул Cl_2 и Si_2 . Будут ли полностью идентичны схемы F_2 и Cl_2 ? C_2 и Si_2 ?

10. Изобразите схему МО и определите порядок связи для частицы B_2^+ .

11. В методе ВС очень важно представлять себе, сколько в той или иной частице: 1) электронных пар, образующих связь; 2) электронных пар, не участвующих в образовании связи; 3) валентных орбиталей, не использованных при образовании связи. Например, в молекуле C_2 две электронные пары связывающие, две пары неподеленные (одна на каждом атоме) и две вакантные орбитали. Рассмотрите с этих позиций все двухатомные молекулы элементов второго периода от Li_2 до F_2 .

12. Изобразите схемы МО для молекул VO и NH . Определите: 1) порядок связи в них; 2) знаки зарядов на атомах; 3) наличие неспаренных электронов.

13. Рассмотрите молекулы VO и NH с позиций метода ВС. Отметьте: 1) из каких электронов образуются связывающие пары; 2) есть ли неподеленные пары и у каких атомов; 3) есть ли вакантные орбитали и у каких атомов; 4) возможно ли образование донорно-акцепторных связей.

14. На схеме рис. 4.18, б видно, что в молекуле BeH_2 существуют две различные по энергии связывающие орбитали σ_s и σ_p . Почему из этого нельзя сделать вывод, что атомы водорода присоединены к Be по-разному?

15. В параграфе 4.1 сказано, что делокализация электронов есть непереносимое условие образования химических связей. В чем различие между делокализованным электроном и делокализованной связью? Можете ли Вы привести примеры локализованной химической связи? Есть ли делокализация связи объективное явление или это лишь термин в описании молекулы в методе МО?

16. Чем различаются «возбужденное» и «валентное» состояния атома?

17. Отличается ли состояние атома лития в LiH от его основного состояния?

18. Сформулируйте два условия, которым должны удовлетворять орбитали для того, чтобы можно было бы рассматривать их гибридизацию.

19. Исходя из рис. 3.8, объясните, почему обычно не возникает гибридных $sp^m d^n$ -орбиталей, в которых $n > 2$.

20. Почему трехцентровую орбиталь в молекуле XeF_2 разумнее строить, исходя из $5p$ -, а не $5s$ -орбитали ксенона?

21. Как скажется на энергии связи $\text{Xe}-\text{F}$ в молекуле XeF_2 : 1) отрыв электрона и переход к частице XeF_2^+ ; 2) присоединение электрона и переход к XeF_2^- ?

22. Используя теорию отталкивания электронных пар, предскажите геометрию молекул AlF_3 , PF_3 , ClF_3 .

23. В газовой фазе известны следующие мономерные молекулы хлоридов кремния: SiCl , SiCl_2 , SiCl_3 , SiCl_4 . Определите их геометрические структуры.

24. Существует соединение AlPCl_8 , кристалл которого построен из ионов PCl_4^+ и AlCl_4^- . Определите геометрию этих ионов.

25. Должны ли быть плоскими молекулы SO_3 , SO_2Cl_2 , SOCl_2 , SOF_4 ?

26. Одинакова ли геометрическая структура в рядах молекул SiF_4 , SF_4 , XeF_4 или CO_2 , NO_2 , SO_2 , ClO_2 ?

Часть вторая

ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В химии, как в научных исследованиях, так и при ее практическом использовании, приходится иметь дело с колоссальными числами частиц-атомов, молекул или ионов. Одинаковые или разные эти частицы объединяются вместе, образуя систему. В буквальном переводе с греческого система — целое, составленное из частей. В современном понятии системы ее части находятся между собой в определенных отношениях, образуя некоторое единство. Существует великое множество различных систем — философские системы, избирательные системы, системы единиц, государственные системы, системы химические, физические, биологические, геологические и т. д. В каждой системе свое семейство понятий, определений, формулировок как содержательных — что есть что, так и формальных — каковы связи, отношения между частями, элементами системы. Лишь в рамках такого семейства определений можно выразить основные принципы построения и связей внутри каждой конкретной системы.

Глава 5

ЧТО ТАКОЕ ХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Простейшими частями химической системы, вообще говоря, являются атомы, молекулы или ионы. Однако конкретная система образуется не из абстрактных атомов, а из вполне конкретных веществ, которые могут реагировать друг с другом, вступая в химические реакции.

Для того чтобы протекала химическая реакция, ее участники так или иначе должны контактировать друг с другом. В то же время вещества, находящиеся в контакте, могут и не реагировать между собой. Например, мы знаем, что смесь водорода с кислородом взрывается. Но в то же время эту смесь — гремучий газ — можно получить и хранить бесконечно долго. Иными словами, важно не только то, из каких веществ состоит система, но и то, при каких условиях она находится. Невозможно рассматривать химическую систему в отрыве от условий, в которых она существует.

5.1. Основные понятия и определения

Химической системой называется ограниченная часть пространства, включающая какие-либо вещества. Все, что не входит в систему, называется внешней средой.

Вот простой пример. Углекислый газ в небольших количествах получают в лаборатории в аппарате Киппа при взаимодействии мрамора (карбоната кальция) с соляной кислотой. На рис. 5.1 показано, как это делается. Зарядили аппарат (положили мрамор и налили кислоту), открыли кран, кислота смочила мрамор, началась реакция. Закрыли кран. Возрастающее давление углекислого газа вытесняет кислоту в верхний шар, и реакция прекращается. Открыли кран — все началось сначала.

В аппарате Киппа находится химически реагирующая система, первоначально образованная CaCO_3 (кр) и HCl (р-р). Если кран открыт и CO_2 выходит из системы во внешнюю среду — мы имеем открытую систему, если кран закрыт — закрытую систему.

Стеклянные стенки аппарата Киппа ограничивают химическую систему. Стальной баллон ограничивает находящийся в нем газ. В этих случаях границы системы очевидны. Но часто систему ограничивают

лишь мысленно: горящая свеча образует систему вместе с воздухом, в котором она горит, и система — пламя свечи — не имеет реальной границы, хотя мы видим пламя и можем говорить об его форме и размерах.

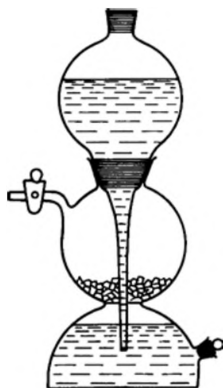


Рис. 5.1. Аппарат Киппа для получения газов при реакциях твердых веществ с жидкостями

Система может обмениваться с внешней средой веществами (массой) и энергией. Такая система называется открытой. Если обмена веществами не происходит — система называется закрытой. Если же нет обмена ни массой, ни энергией, тогда система называется изолированной.

Например, разбавленный раствор серной кислоты в открытом стакане представляет собой открытую систему — в зависимости от температуры вода будет либо испаряться из раствора во внешнюю среду (за край стакана), если раствор нагревать, либо поглощаться серной кислотой из внешней среды (влажного воздуха за краем стакана), если раствор охлаждать. Тот же раствор в запаянной ампуле — пример закрытой системы, а налитый в хороший термос, плотно закрытый пробкой, образует изолированную систему.

5.2. Гомогенные и гетерогенные системы

В пробирку до краев налили некоторый раствор, например, поваренной соли или сахара, или медного купороса, или серной кислоты — все равно. Пробирку заткнули пробкой так, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. В этом случае содержимое пробирки совершенно однородно: качественный и количественный состав одинаков во всех частях системы. Полностью однородная система называется однофазной. Открыли пробирку, вылили половину раствора, вновь закрыли. Теперь содержимое пробирки состоит из двух частей: одна часть — раствор, другая — воздух. Каждая из этих частей однородна по составу, но состав частей различен, и части разделены отчетливой границей раздела.

Однородная часть системы называется фазой. Фазы отделяются друг от друга поверхностями раздела.

В данном случае мы получили двухфазную систему. В пробирку, наполовину заполненную раствором NaCl, бросили кусочек кварца. Это будет уже трехфазная система. Но вот сколько фаз будет в пробирке, если в нее бросить не кусочек кварца, а щепотку кварцевой пыли? Вспомним: фаза — это однородная часть системы, отделенная от других фаз поверхностью раздела. Если все пылинки имеют одинаковый состав, то все они будут однородной частью системы и будут составлять одну фазу — твердый SiO₂. Хорошо взболтаем пробирку с раствором и кварцевой пылью и добавим в нее несколько капель раствора нитрата серебра. При этом пройдет реакция: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$. Как известно, хлорид серебра очень плохо растворим и выпадает в осадок. Теперь в пробирке четыре фазы — газ, жидкость и две твердых фазы, так как пылинки кварца отличаются по составу от «пылинок» хлорида серебра.

Твердые вещества, как правило, образуют самостоятельные фазы. Жидкости могут смешиваться, например серная кислота и вода или бензин и керосин, а могут и не смешиваться, образуя две жидких фазы, например вода и бензин. Любая смесь газов однофазна.

Однофазные системы чаще называют гомогенными. Система, образованная двумя или более фазами, называется гетерогенной.

Фазы обычно разделяются по признаку агрегатного состояния на твердые, жидкие и газовые. Кроме того, все фазы можно разделить на две категории — фазы постоянного состава и фазы переменного состава. В нашем последнем примере состав жидкой фазы — раствора, содержащего много ионов Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, очень мало ионов Ag⁺, SiO₃²⁻, H⁺, OH⁻ и растворенных из воздуха молекул O₂, N₂, может в определенных пределах меняться. Например, можно увеличить концентрацию NaCl или добавить еще H⁺, прилив немного HCl или HNO₃. Изменение состава приведет и к изменению свойств жидкой фазы.

Точно так же может изменяться состав газовой фазы над раствором. Количество водяного пара, растворимость кислорода и азота зависят от температуры. Раствор или газ над ним — это фазы переменного состава. Две другие фазы — твердые SiO₂ и AgCl имеют определенный и неизменный состав — это фазы постоянного состава. В системе может меняться только масса этих фаз, но их качественный и количественный составы остаются все время неизменными.

Разумеется, возможны случаи, когда и жидкая, и газовая фазы будут иметь постоянный состав. В системе ртуть — азотная кислота идет реакция



и во времени меняется состав водной фазы — уменьшается количество кислоты, увеличивается количество нитрата ртути. Меняется и состав газовой фазы над раствором. Но состав ртутной фазы остается неизменным, так как все присутствующие в системе вещества в ртути практически нерастворимы.

Если прокалить карбонат кальция, то он разлагается по реакции

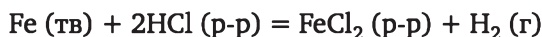


В системе CaCO_3 — воздух появление CO_2 будет менять состав газовой фазы. Но если прокалить CaCO_3 в замкнутой системе, из которой предварительно выкачан воздух, то в газовой фазе присутствует только CO_2 и ее состав будет постоянным.

5.3. Условия существования систем

Любая химическая, да и не только химическая, система существует в каких-то условиях: при определенных температуре и давлении, при определенной напряженности гравитационного, магнитного, электрического и электромагнитного полей.

На столе в пробирке при обычных условиях идет реакция:



Но что значит «обычные условия»? Их легко перечислить: температура — комнатная, т. е. около 20°C , давление — атмосферное, т. е. около 101 кПа, ускорение силы тяжести — в среднем около $9,8 \text{ м/с}^2$, напряженность магнитного поля — в среднем около 40 А/м, напряженность электрического поля — в среднем около 130 В/м, освещенность видимым светом — в среднем около 500 лк.

Все эти параметры настолько привычны, что мы зачастую забываем о них, особенно о действии полей. Но теперь уже реально исследуются различия в протекании химических реакций на Земле и в невесомости.

Как, например, пойдет эта реакция в отсутствие гравитационного поля, когда железо не будет тонуть в кислоте, а водород не будет выделяться из жидкой фазы?

Во многих методах исследования используются очень сильные магнитные и электрические поля. В условиях интенсивного облучения рентгеновскими лучами, ультрафиолетовым и даже видимым светом многие системы ведут себя иначе, чем при обычных условиях. И все-таки, хотя влияние полей на поведение химических систем очень велико, о нем говорят лишь в тех случаях, когда напряженности полей существенно отличаются от нормальных земных значений. Обсуждая магнитные свойства веществ, разделение изотопов, фотохимические реакции, мы еще будем обращаться к вопросу о взаимодействии веществ и полей, а сейчас рассмотрим действие двух факторов — тем-

пературы и давления, которые меняются в широких пределах не только по желанию экспериментатора, но и просто во время реакций.

5.4. Фазовые равновесия веществ

В зависимости от условий вещество может находиться в одном из трех агрегатных состояний — твердом, жидком или газообразном. Эта зависимость отображается обычно фазовой диаграммой, которую для чистых веществ изображают в координатах «давление — температура» и называют P — T -диаграммой. Диаграмма показывает, во-первых, при каких условиях данное вещество существует в той или иной фазе и, во-вторых, каковы условия равновесного сосуществования двух или трех фаз, в которых может находиться данное вещество.

На рис. 5.2 приведена часть фазовой диаграммы воды. Каждая из линий 1, 2, 3 отвечает равновесию двух фаз, поля между линиями — однофазному состоянию.

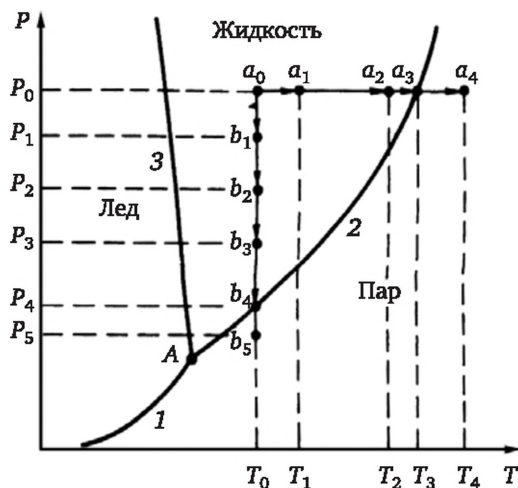


Рис. 5.2. Фазовая диаграмма воды в окрестностях тройной точки

При низких давлениях и высоких температурах вода существует в виде пара — это газовая фаза. При низких температурах и высоких давлениях вода превращается в лед — это твердая фаза. Линии отвечают равновесию двух фаз.

Что значит — две фазы находятся в равновесии? Для ответа на этот вопрос рассмотрим простой пример — поведение воды в закрытой системе.

Возьмем медицинский шприц, вдвинем поршень до предела, наберем каплю воды и сдавим иглу. Теперь система закрыта. Состояние воды в ней характеризуется двумя параметрами — давлением, равным 101 кПа, поскольку именно с такой силой атмосфера давит на поршень, и комнатной температурой, скажем, 20°C. Этому состоянию воды соот-

ветствует на диаграмме точка a_0 . Дальше мы можем менять условия — температуру и давление — как угодно, но рассмотрим два случая: 1) увеличение T при $P = \text{const} = P_0$ и 2) уменьшение P при $T = \text{const} = T_0$.

1. Поместим шприц в термостат с окошком и будем повышать температуру, наблюдая за поршнем. Ни в точке a_1 при T_1 , ни в точке a_2 при T_2 никаких изменений в положении поршня мы не увидим, хотя, строго говоря, происходит некоторое расширение жидкости, но когда температура дойдет до T_3 , и точка a_3 окажется на линии фазового равновесия жидкость — пар, поршень двинется и будет двигаться до тех пор, пока вся жидкость не превратится в пар. Это превращение будет сопровождаться большим увеличением объема системы при неизменных P и T . После того как вся жидкость перейдет в пар при температуре T_3 , поршень остановится. Но теперь повышение температуры до T_4 приведет к заметному смещению поршня, так как водяной пар при нагревании расширяется гораздо больше, чем жидкая вода.

Итак, при $P = \text{const}$ повышение температуры от T_0 до T_3 не приводит к изменению фазового состояния системы. При T_3 и заданном P в системе сосуществуют жидкость и пар. Мы позволили поршню двигаться, но можно ограничить его движение, т. е. зафиксировать объем системы. Тогда жидкость и пар будут в этих условиях находиться в равновесии и могут сосуществовать сколь угодно долго.

Если же объем может увеличиваться, то жидкость полностью превратится в пар и на диаграмме точка a перейдет из области жидкости в область пара (a_4).

2. Закрепим хорошенько шприц иглой вверх, приделаем к поршню подставку и будем нагружать ее гирями так, чтобы скомпенсировать внешнее давление, т. е. будем уменьшать давление поршня на систему. Вновь будем следить за положением поршня. В точках b_1 , b_2 , b_3 поршень остается неподвижным, но в точке b_4 , когда внешнее давление почти полностью скомпенсировано и точно равно давлению насыщенного водяного пара при 20°C (2,3 кПа), поршень начинает двигаться и будет перемещаться до тех пор, пока вся жидкость не испарится. Как и в первом случае, можно ограничить движение поршня и зафиксировать объем системы. Тогда равновесие жидкости с паром будет сохраняться сколь угодно долго, но если еще уменьшить давление, система окажется в точке b_5 , т. е. в области парообразного состояния.

Таким образом, точки на кривой 2 соответствуют значениям давления и температуры, при которых жидкость находится в равновесии с паром.

Обратите внимание на то, что при равновесных P и T можно менять объем двухфазной системы без изменения ее фазового состава. Передвигая поршень при условиях, отвечающих точкам на кривой 2, можно менять объем системы при постоянстве ее массы, но массы фаз при этом будут меняться — чем больше масса пара, тем меньше масса жидкой воды, и наоборот. Если же система однофазна, то каждому набору P и T соответствует единственное значение объема.

Кривая 2, отражающая условия равновесия жидкость — пар, называется кривой насыщенного пара жидкой воды.

Кривая 1, отражающая условия равновесия твердая фаза — пар, называется кривой насыщенного пара льда.

Кривая 3, отражающая условия равновесия твердая фаза — жидкость (лед — вода), — это кривая кристаллизации воды. Эта линия реализуется только при таких давлениях, при которых фаза пара уже не может существовать.

Все три кривые пересекаются в точке А. Это совершенно особая точка на диаграмме, так как при условиях, отвечающих точке А, в равновесии должны находиться, с одной стороны, лед и пар, с другой — жидкость и пар, т. е. все три фазы.

Точка А называется тройной точкой или точкой трехфазного равновесия и характеризуется совершенно определенными, строго постоянными для каждого вещества значениями P и T .

Тройной точке воды соответствуют $P = 0,612$ кПа и $T = 0,01^\circ\text{C}$ ¹.

Переход из одного агрегатного состояния в другое существенно меняет свойства веществ, и зачастую одни и те же вещества в разных фазах реагируют по-разному. Например, хлор реагирует с жидкой водой с образованием двух кислот



но с парами воды реакция идет иначе:



Для того чтобы понимать особенности реакций, протекающих в различных фазах, необходимо познакомиться с особенностями строения и поведения этих фаз.

Контрольные вопросы и задания

1. Если не понять смысла основных терминов, то очень трудно в дальнейшем ими пользоваться. Поэтому проверьте себя — правильно ли Вы поняли и запомнили следующие понятия: система, фаза, гомогенная система, гетерогенная система.

2. На плите стоят три закрытые крышками кастрюли, в которых варятся суп, каша и кипит вода. Есть ли хотя бы под одной из крышек гомогенная система?

3. В штативе стоят три заткнутые пробками пробирки: в одной из них чистая вода, в другой — чистый водород, в третьей — чистый воздух. В какой из пробирок находится фаза переменного состава?

¹ Напомним, что за 0°C принята температура не тройной точки, а температура плавления льда при атмосферном давлении. Эта температура на $0,01^\circ\text{C}$ ниже тройной точки.

4. Хлор и вода, реагирующие друг с другом, в зависимости от условий могут образовать гомогенную, а могут — гетерогенную систему. Оцените, при каких условиях эта система будет гомогенной, а при каких — гетерогенной.

5. Упомянутый в тексте шприц с каплей воды поместили в колбу, присоединенную к вакуумному насосу. Температура воды в шприце 20°C. Если медленно откачивать из колбы воздух, при каком давлении начнет двигаться поршень? Если повысить температуру воды, увеличится или уменьшится давление, при котором начнется движение поршня при откачке колбы? Можно ли создать такие условия, чтобы поршень двигался при обычном атмосферном давлении?

6. Любой раствор — всегда фаза переменного состава. Тогда, как правильно назвать 7%-й раствор хлорида натрия в воде: фаза постоянного состава; фаза переменного состава; фаза определенного состава?

Глава 6

ГАЗОВЫЕ СИСТЕМЫ

Газовое состояние вещества отличается от твердого и жидкого прежде всего тем, что частицы газа, будь то атомы, молекулы или ионы, практически не связаны друг с другом. Взаимодействие происходит только при столкновениях частиц.

Если судить по внешним признакам, то газ — это такое состояние вещества, в котором оно не имеет ни собственного определенного объема, ни определенной формы.

Переход вещества из твердого или жидкого состояния в газ происходит в результате увеличения кинетической энергии частиц.

Таким образом, при нагревании любое вещество должно либо перейти в газовое состояние, либо исчезнуть в результате разложения, как это происходит, например, с хлоридом аммония, карбонатом кальция, полиэтиленом или белком.

6.1. Газовые законы. Идеальный газ

Характерными свойствами любого газа являются стремление занять возможно больший объем и сильная зависимость объема от давления и температуры. Все же, несмотря на эту зависимость, при работе с газами измерение количества газа, сравнение количеств разных газов гораздо удобнее вести, измеряя их объемы, чем определяя массы взвешиванием.

Опытным путем было установлено, что объем любого газа зависит от трех параметров: температуры T , давления P и числа молекул N . Были найдены законы, описывающие зависимость объема от каждого из трех параметров при постоянстве двух других.

-
1. Закон Бойля — Мариотта: при постоянной температуре объем данной массы газа обратно пропорционален давлению

$$V = \text{const} / P \text{ или } PV = \text{const} (T, N = \text{const}).$$

2. Закон Гей-Люссака — Шарля: при постоянном давлении объем данной массы газа прямо пропорционален абсолютной температуре

$$V = \text{const} \cdot T \text{ или } V / T = \text{const} (P, N = \text{const}).$$

3. Закон Авогадро: при постоянных температуре и давлении в равных объемах газов содержится одинаковое число молекул (или объем газа прямо пропорционален числу молекул)

$$V = \text{const} \cdot N(P, T = \text{const}).$$

Все три закона можно объединить в один и получить, что отношение PV/T для одного моля любого газа есть величина постоянная.

По мере того как возрастала точность измерений и расширялся диапазон изменяемых параметров — температуры и особенно давления, становилось все более ясно, что газовые законы носят приближенный характер и соблюдаются тем лучше, чем выше температура и ниже давление. Вещества, находящиеся на 100—200 градусов выше своей температуры кипения и при давлении ниже атмосферного, почти точно подчиняются газовым законам. Почти, но не совсем точно. Во время столкновения молекул они некоторое время находятся в силовом поле друг друга, т. е. возникает некоторое дополнительное взаимодействие, которое, строго говоря, никогда не равно нулю и зависит от природы газа.

В процессе разработки молекулярно-кинетической теории газов для понимания общих законов ученые придумали гипотетический газ, который строго подчиняется газовым законам при любых температурах и давлениях. Этот газ называется идеальным газом.

Для 1 моль идеального газа $PV/T = \text{const} = R$. Постоянная R называется универсальной газовой постоянной. Числовое значение R проще всего получить, измерив объем 1 моль газа при нормальных условиях: при $T = 0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ и $P = 101\text{ кПа} = 1,01 \cdot 10^5\text{ Па}$. В этих условиях $V_0 = 22,4\text{ л}$. Тогда

$$R = \frac{1,01 \cdot 10^5\text{ Па} \cdot 22,4\text{ л}}{273\text{ К} \cdot 1\text{ моль}} = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{Па} \cdot \text{л}}{\text{К} \cdot \text{моль}} = 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{К} \cdot \text{моль}}.$$

Для n молей идеального газа справедливо равенство $PV/T = nR$ или $PV = nRT$. Поскольку $n = m/M$, где m — масса газа, а M — его молекулярная масса, то

$$PV = \frac{m}{M} RT. \quad (6.1)$$

Это уравнение, известное как уравнение Менделеева — Клапейрона, связывает все параметры, влияющие на состояние газа. В большинстве случаев принимается, что в газообразном состоянии все вещества ведут себя как идеальный газ при давлениях, близких к атмосферному (101 кПа) и ниже.

6.2. Идеальная смесь газов

В идеальном газе молекулы рассматриваются как материальные точки, размеры которых бесконечно малы по сравнению с расстояниями между ними. Кроме того, считается, что столкновения молекул идеально упруги, т. е. кроме передачи кинетической энергии никаких других взаимодействий между молекулами идеального газа не существует.

Поэтому смешение двух разных идеальных газов, находящихся при одинаковых условиях (P и T), не приводит к изменению общего объема.

Отсюда возникает два следствия:

1. Смесь идеальных газов ведет себя как идеальный газ.
2. В смеси идеальных газов каждый газ имеет такое давление, какое он имел бы, если бы один занимал весь объем.

Второе следствие известно как закон Дальтона, который предложил называть собственное давление газа в смеси парциальным давлением.

Парциальное давление данного газа пропорционально доле его молекул в общем числе молекул смеси, или его молярной доле.

Молярная доля есть отношение числа молей данного вещества (или определенного вида частиц) к общему числу молей веществ (или частиц), находящихся в системе.

Молярную долю можно относить либо ко всей системе, либо к какой-то фазе. В этом случае берется отношение числа молей данного вещества в этой фазе к общему числу молей веществ, образующих данную фазу. Сумма молярных долей всех веществ, образующих систему (или фазу), равна единице.

Поясним сказанное примером.

В сосуде объемом 10 л смешаны 3 л кислорода, 5 л азота и 2 л углекислого газа (диоксида углерода). Температуры исходных газов и смеси одинаковы. Давление каждого из исходных газов равно 101 кПа. Чему равны парциальные давления газов в смеси?

Объем каждого газа возрос до 10 л, а общее давление не изменилось. Следовательно:

$$P_{\text{исх}} V_{\text{исх}} = P_{\text{парц}} V_{\text{см}}; P_{\text{парц}} = P_{\text{исх}} V_{\text{исх}} / V_{\text{см}};$$

$$P_{\text{O}_2} = 101 \cdot 3 / 10 = 30,3 \text{ кПа}; P_{\text{CO}_2} = 101 \cdot 2 / 10 = 20,2 \text{ кПа};$$

$$P_{\text{N}_2} = 101 \cdot 5 / 10 = 50,5 \text{ кПа}.$$

6.3. Реальные газы

В отличие от бесконечно малых молекул идеального газа, молекулы реальных газов имеют вполне определенные размеры. Очевидно, что свойства реального газа будут приближаться к свойствам идеального,

если расстояния между молекулами существенно больше, чем размеры молекул. При обычных условиях расстояния между молекулами газа примерно в 10 раз больше диаметра молекул, поэтому собственный объем молекул составляет $\approx 10^{-3}$ от общего объема газа. При таких расстояниях свойства реального газа близки к свойствам идеального газа.

По мере увеличения давления расстояния между молекулами уменьшаются и общий объем газа приближается к собственному объему молекул. В этих условиях межмолекулярное взаимодействие становится заметным и пренебречь им уже нельзя.

Существуют многочисленные уравнения, описывающие поведение реальных газов при высоких давлениях. Одним из первых и наиболее употребительных является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(P + a / V^2)(V - b) = nRT.$$

Поправка a / V^2 учитывает межмолекулярное взаимодействие — если бы этого взаимодействия не было, то идеальное давление было бы больше, чем измеренное, на величину поправки:

$$P_{\text{ид}} = P_{\text{изм}} + a / V^2.$$

Поправка b учитывает собственный объем молекул в общем объеме газа. Так как объем молекул идеального газа равен нулю, то измеренный объем реального газа оказывается несколько больше. Тогда

$$V_{\text{ид}} = V_{\text{изм}} - b.$$

Постоянные a и b зависят от природы газа и меняются в довольно широких пределах.

Расчет показывает, что при давлениях, близких к атмосферному, отклонение в поведении реального газа от поведения идеального не превышает 1%. Для более легких двухатомных газов это отклонение будет меньше, для многоатомных несколько больше, но в большинстве практических расчетов при давлении 101 кПа и ниже газы можно считать идеальными.

6.4. Определение молекулярных масс газов

На основании закона Авогадро появилась возможность определения истинных (а не предполагаемых) молярных масс тех веществ, которые могут быть переведены в газообразное состояние. Поскольку молярные массы численно равны относительным молекулярным массам, то обычно говорят, что таким путем определяются молекулярные массы веществ.

В основе метода лежит определение массы и объема некоторого количества газа. Дальше возможны три пути.

1. Сравнение масс равных объемов двух газов при одинаковых условиях. Этот путь удобен в том случае, когда экспериментатор имеет сосуд, точно откалиброванный по объему. Его заполняют известным газом, например водородом, и взвешивают, а затем заполняют неизвестным газом X и вновь взвешивают. Если давление и температура в обоих случаях одинаковы, то по закону Авогадро число молекул обоих газов в данном объеме одинаково. Следовательно, измеренные массы газов (в г) относятся так же, как молекулярные или молярные массы (в г/моль):

$$m_X / m_{H_2} = M_X / M_{H_2} = M_X / 2,02.$$

Отношение масс равных объемов двух газов называют плотностью одного газа по второму и обозначают D . Если плотность определена по водороду, то $m_X / m_{H_2} = D_{H_2} = M_X / 2,02$, или, с округлением, $M_X = 2D_{H_2}$.

2. Сравнение измеренного объема, приведенного к нормальным условиям (V_0), с молярным объемом газа 22,4 л. Так как масса газа определена:

$$m_X / V_0 = M_X / 22,4, \text{ то } M_X = 22,4 \cdot m_X / V_0.$$

3. Непосредственное вычисление M_X из данных опыта, в котором определяются масса, объем, температура и давление неизвестного газа. Из уравнения (6.1)

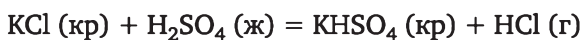
$$M_X = m_X RT / PV.$$

На этом пути можно провести измерения при нескольких значениях давления и экстраполировать результат на $P = 0$, т. е. на состояние идеального газа.

6.5. Химические реакции в газовой фазе

Когда реакция протекает в гомогенной системе, выделение нужного продукта из газовой смеси представляет во многих случаях достаточно сложную проблему. Так, один из способов получения чистой соляной кислоты заключается в сжигании в специальной горелке смеси хлора и водорода с последующим растворением HCl в воде. А если попытаться получить таким путем чистый газообразный хлороводород? По реакции все просто: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$. Но сразу же возникает ряд серьезных экспериментальных трудностей. Если жечь смесь в той же горелке, то наверняка будет оставаться избыточным один из газов. Тогда как очистить HCl от примеси (небольшой) хлора или водорода? Если смешать точно равные объемы хлора и водорода, то такая смесь реагирует со взрывом. Тогда как уберечь реакционный сосуд от разрушения? Ока-

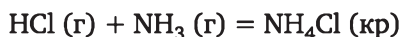
зывается, проще получить чистый газообразный хлороводород по гетерогенной реакции:



При таком способе HCl является единственным газообразным веществом и легко отделяется от всех остальных веществ.

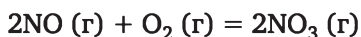
Конечно, если возникает серьезная практическая необходимость проведения реакции именно в газовой фазе, то так или иначе проблема разделения решается. Например, при синтезе аммиака из азота и водорода целевой продукт — аммиак — извлекается из смеси газов путем ее охлаждения. Аммиак конденсируется в жидкость гораздо легче, чем азот и водород.

Этот путь разделения — конденсация одного из газов — широко используется в химической практике, но по сути это путь выделения одного из веществ в самостоятельную фазу, т. е. превращение гомогенной системы в гетерогенную. Выделение вещества из газовой фазы — удобный путь получения этого вещества. При реакции



целевой продукт выделяется из газовой фазы в самостоятельную твердую фазу, тогда как возможные примеси HCl или NH₃ остаются в газе и могут быть легко удалены.

Другой особенностью газофазных реакций является изменение направления процесса при изменении условий, особенно температуры (см. параграф 14.5). Это обстоятельство приводит к трудностям в разделении газовой смеси. Например, монооксид азота при комнатной температуре легко реагирует с кислородом воздуха, образуя бурый диоксид:



Если диоксид нагреть до $\approx 500^\circ\text{C}$, он столь же легко разлагается:



Можно ли эти реакции положить в основу процесса химического разделения воздуха? Например, такого: 1) NO смешивают с воздухом при обычных условиях и отделяют NO₂ от оставшегося азота; 2) NO₂ нагревают и отделяют кислород от NO; 3) кислород используют, а NO вновь смешивают с воздухом и т. д. На бумаге все просто, но как разделить газы, особенно если учесть, что смесь NO с кислородом при разделении нельзя охлаждать, так как эти газы немедленно прореагируют обратно с образованием NO₂?

Конечно, существуют методы разделения газовых смесей, в частности основанные на различной скорости диффузии газов, но они малоэффективны, требуют больших энергетических затрат и потому очень дороги.

Таким образом, выделение какого-либо вещества из гомогенной газовой системы представляет серьезные трудности, если только это вещество не может быть переведено в другую фазу.

Контрольные вопросы и задания

1. Как Вы считаете, какой из следующих реальных газов: кислород, аммиак, гелий или гексафторид урана — по поведению ближе всего к идеальному газу?
2. В смеси двух газов парциальное давление одного из них в 2 раза больше, чем другого. Смесь нагрели. Что при этом изменилось: парциальные давления или их соотношение?
3. Оцените, чему равны молярные доли и парциальное давление кислорода и азота в воздухе, состав которого 21% O_2 , 78% N_2 и 1% Ar (по объему).
4. Выведите формулу для расчета M_x исходя из D_0 .
5. При расчете молекулярных масс иногда пользуются плотностью газа по воздуху, считая, что средняя молекулярная масса воздуха равна 29. Как Вы понимаете, каков физический смысл средней молекулярной массы воздуха?

Глава 7

ТВЕРДЫЕ СИСТЕМЫ

В повседневной практике твердое состояние вещества — это такое состояние, в котором вещество имеет собственный объем и собственную форму. Изменение этой формы требует определенных усилий — иногда небольших, иногда значительных. Ничего не стоит загнуть уголок страницы в этой книге. Можно даже вырвать страницу, хотя, конечно, делать этого не нужно! Немного труднее согнуть или разорвать алюминиевый листок такой же толщины, но те же операции с листком специально обработанной легированной стали потребуют серьезных усилий.

В определенном смысле твердое состояние представляет собой прямую противоположность газообразному. В газах изменение внешнего давления в 2 раза вдвое меняет объем, а силы взаимодействия между молекулами настолько малы, что чаще всего ими можно пренебречь. В твердых телах изменение давления в тысячи раз приводит к изменению объема всего на доли процента, а силы взаимодействия между частицами настолько велики, что чаще всего нашими воздействиями на твердое вещество можно пренебречь.

Различия в свойствах газов и твердых тел определяются прежде всего различной степенью заполнения пространства веществом. Если в газе объем вещества (молекул) составляет 0,001 от общего объема, то в твердом теле частицы «упакованы» с максимальной плотностью. Молярный объем газа 22,4 л, а твердого тела 0,01—0,05 л, т. е. в 1000 раз меньше. Если в газе молекулы «не чувствуют» друг друга, то в твердом теле каждая частица обязательно взаимодействует с большим числом соседей. Следует подчеркнуть, что термин «твердое тело», отличающий состояние вещества от жидкости и газа, весьма неопределен, поскольку одно вещество может образовывать несколько, порой весьма различных твердых тел. Наиболее характерные и известные примеры — графит и алмаз — два твердых тела, образуемых углеродом, красный и белый фосфор. Диоксид кремния SiO_2 образует несколько кристаллических тел (модификаций) и кварцевое стекло — аморфное твердое тело. Практически все вещества существуют в виде нескольких твердых тел. Реакционная способность и другие их свойства, как правило, различны и всегда необходимо указывать, какое именно твердое тело имеется в виду в каждом конкретном случае.

В обыденной жизни знание модификации твердого тела не имеет значения (если, конечно, исключить графит и алмаз). Точно так же и при написании химических реакций конкретное состояние во многих случаях несущественно, и мы будем широко применять индекс (тв), отличая им твердое вещество от жидкости, газа или раствора. Но при точных исследованиях состояния твердых тел необходимо учитывать.

В науке, подобно тому как идеальному газообразному состоянию соответствует гипотетический идеальный газ, идеальному твердому состоянию соответствует гипотетический идеальный кристалл.

7.1. Кристаллическое состояние вещества

Между любыми материальными частицами, будь то атомы, молекулы, ионы или элементарные частицы, действуют два типа сил взаимодействия — силы притяжения и силы отталкивания. Чем меньше расстояния между частицами, тем больше эти силы. После знакомства со строением атомов, молекул и ионов должно быть очевидно, что на очень маленьких расстояниях, сравнимых с размерами электронных оболочек атомов и молекул, с уменьшением расстояния силы отталкивания, связанные с соприкосновением и сжатием электронных облаков, должны преобладать над силами притяжения. Это и обуславливает возможность существования отдельных атомов и молекул в твердых телах: атомов в кристаллах благородных газов, молекул — в большинстве твердых органических веществ.

При низких температурах кинетическая энергия частиц достаточно мала и силы притяжения удерживают молекулы вместе на таких расстояниях друг от друга, при которых силы отталкивания равны силам притяжения.

Попробуем промоделировать образование кристалла, состоящего из одноатомных сферических молекул, например, аргона или ксенона.

Возьмем горсть гороха и прозрачную коробочку с плоским дном. (Возьмите, возьмите! Такого рода опыты чрезвычайно поучительны! Прodelав опыт своими руками, Вы действительно многое поймете.) Насыпаем в коробочку горошины так, чтобы они в один слой покрыли ее дно. Так мы получили моноатомный слой (рис. 7.1). Пометим одну из горошин этого слоя, назовем ее «центральной» и обозначим Ц (на рис. 7.1 она заштрихована).

Рассмотрим наше построение и сделаем некоторые выводы.

1. Любая горошина окружена в слое шестью другими (обозначим их 1—6).

2. Поверхность слоя неровная, она состоит из горбов и впадин. Каждая горошина — горб, между любыми тремя соприкасающимися горошинами — впадина.

3. Графически расположение горошин в слое может быть представлено в виде сетки из перекрещивающихся линий, в точках пересечения

которых располагаются центры горошин. Эти точки называют узлами сетки. Поскольку все ячейки сетки одинаковы, то для описания геометрического расположения частиц в слое достаточно указать параметры одной ячейки. В данном случае ячейка представляет собой ромб с острым углом, равным 60° , и длиной стороны, равной удвоенному радиусу горошины.

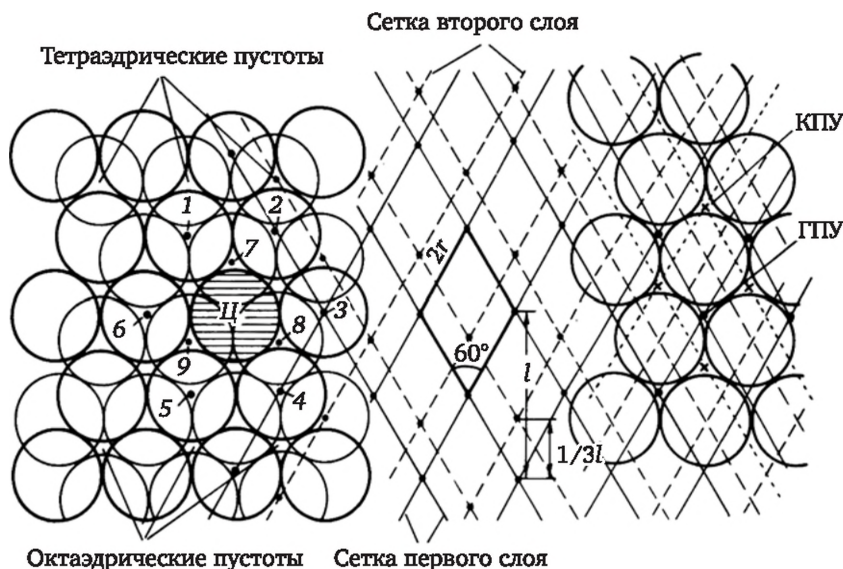


Рис. 7.1. Два типа плотнейшей упаковки шаров

Начнем построение второго монослоя. Положим на первый монослой еще одну горошину так, чтобы она соприкасалась с центральной. Она обязательно поместится во впадину. Вокруг центральной горошины имеется шесть впадин, но расстояние между ними чуть больше радиуса горошины. Поэтому во втором монослое с центральной горошиной будет соприкасаться не шесть, а только три горошины 7, 8, 9. Хорошо видно, что три горошины второго монослоя можно расположить двумя способами: поместив их во впадины между Ц, 1, 2; Ц, 3, 4; Ц, 5, 6 или во впадины Ц, 2, 3; Ц, 4, 5; Ц, 1, 6. По отношению к горошине Ц оба варианта совершенно одинаковы. Примем первый способ размещения горошин второго монослоя. Поскольку центры частиц первого и второго слоев не совпадают, сетка второго слоя смещена относительно сетки первого. В данном случае (все шарики одинаковы) смещение равно $1/3$ длины большой диагонали ромба ($1/3l$).

Заполним второй слой и начнем третий. В правой части рис. 7.1 показано расположение нескольких горошин второго слоя. Хорошо видно, что для горошин третьего слоя существует два разных неэквивалентных расположения. Один случай, когда горошина поместится во впадину, обозначенную КПУ, и тогда сетка третьего слоя сдвинется еще на $1/3$. Очертив мысленно окружность вокруг точки КПУ, легко понять,

что в этом случае сетка следующего четвертого слоя обязательно совпадет с сеткой первого.

Второй случай, когда горошины третьего слоя располагаются во впадинах, обозначенных ГПУ. В этом случае сетка третьего слоя совпадает с сеткой первого, а сетка четвертого — с сеткой второго.

Таким образом, при максимально плотной упаковке одинаковых шаров возникают два типа чередования слоев в кристалле: тип 1, 2, 1, 2, 1, 2 и тип 1, 2, 3, 1, 2, 3, 1, 2, 3. Упаковка первого типа называется гексагональной плотной упаковкой (ГПУ), второго — кубической плотной упаковкой (КПУ).

Не только благородные газы, но и многие металлы кристаллизуются по одному из этих типов упаковок. Многоатомные молекулы редко бывают похожи на шары, но одноатомные ионы, конечно, сферические. Значит, не только атомы, но и ионы могут быть упакованы таким образом, хотя при этом надо иметь в виду, что катион и анион обычно различаются по размерам.

Вернемся к нашей коробочке с горошинами.

Как бы тщательно ни располагали мы слои, все-таки часть пространства остается незаполненной. Посмотрите на горошины через боковую стенку. Видно, что три горошины одного слоя и одна другого образуют систему, скрывающую пустоту. Центры этих четырех частиц расположены в вершинах тетраэдра, поэтому пустота, заключенная между четырьмя сферами, называется тетраэдрической пустотой (рис. 7.2). Еще один тип — октаэдрическая пустота — образуется между тремя частицами одного слоя и тремя другого. Расположение этих пустот между слоями показано на рис. 7.1, а взаимное расположение шести частиц, образующих пустоту, — на рис. 7.2.

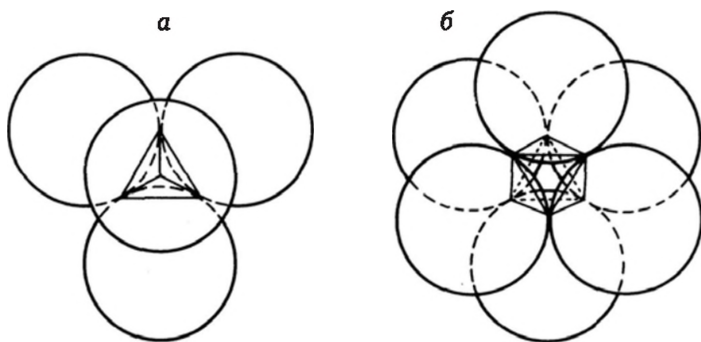


Рис. 7.2. Образование тетраэдрической (а) и октаэдрической (б) пустот в плотнейшей упаковке шаров

Роль пустот становится чрезвычайно важной в том случае, если частицы, образующие кристалл, неодинаковы по размерам (например, разноименные ионы). Тогда частицы с большим радиусом располагаются так, чтобы получилась плотная упаковка, а меньшие — в пустотах этой упаковки.

Принцип максимально плотной упаковки реализуется не только для сферических частиц, но и в случае частиц произвольной формы — при их упаковке «выступ» одной частицы помещается во «впадине» соседней, как это видно на примере молекул некоторых органических веществ (рис. 7.3).

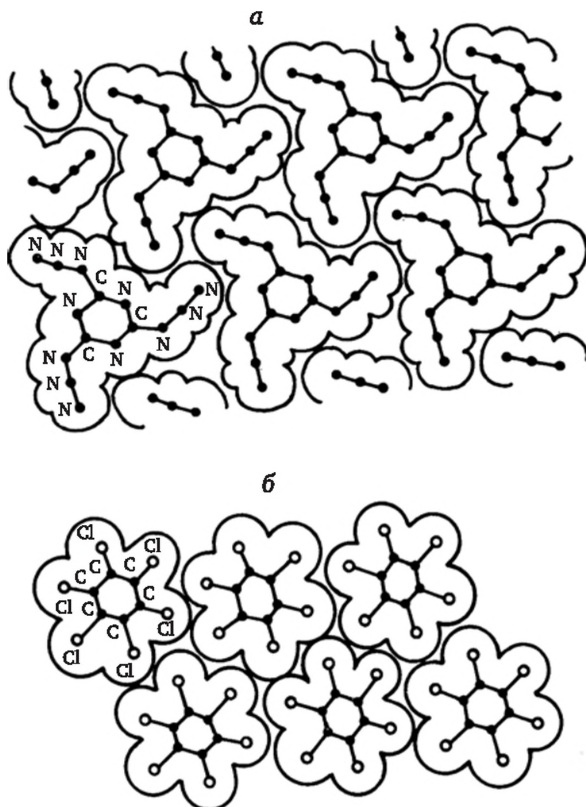


Рис. 7.3. Плотнейшая упаковка в слое молекул триазида циануровой кислоты $C_3N_3(N_3)_3$ (а) и гексахлорбензола C_6Cl_6 (б), формулы которых показаны на рисунке:

молекулы сложной формы располагаются так, что выступы одной входят во впадины другой

Совокупность сеток, отвечающих всем слоям частиц кристалла, представляет собой пространственную систему, которая называется кристаллической решеткой. Характеристикой сетки могут быть параметры ячейки-размеры сторон и величины углов. Точно так же и объемную кристаллическую решетку можно охарактеризовать размерами и формой элементарной ячейки, представляющей собой минимальный фрагмент, полностью отражающий геометрию решетки и чередование частиц в кристалле.

Проще всего выглядит простая кубическая элементарная ячейка, когда частицы расположены в вершине куба. Существует множество

типов кубических кристаллов, например кристаллы с кубической гранецентрированной и кубической объемно-центрированной решетками (рис. 7.4).

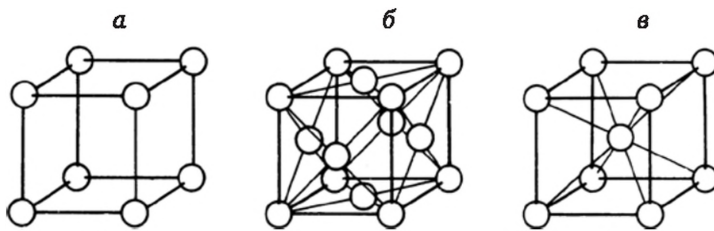


Рис. 7.4. Примеры элементарных ячеек:

а — простая кубическая; **б** — кубическая гранецентрированная; **в** — кубическая объемно-центрированная

Изучением и описанием кристаллических структур занимается кристаллография, а определение кристаллической структуры проводят методами рентгеноструктурного анализа.

Длина волны рентгеновского излучения соизмерима с межатомными расстояниями в кристаллах, поэтому при отражении рентгеновского луча от кристалла возникает дифракционная картина, характер которой зависит как от межатомных расстояний, так и от расположения частиц в кристалле, т. е. от типа кристаллической решетки. При рентгеноструктурном исследовании получают отражения при различных положениях правильного кристалла, размеры которого обычно около 1—3 мм, а затем строят такую модель кристалла, дифракция на которой должна совпасть с реально полученной. В настоящее время все эти операции (за исключением выращивания кристалла) проводятся автоматически с компьютерной обработкой результатов вплоть до определения всех межатомных расстояний, углов и построения элементарной ячейки.

7.2. Химические связи и типы кристаллов

Пока что мы рассматривали кристалл с позиций в основном кристаллографии: как он устроен. Кристаллы, например, золота, кальция и аргона одинаковы: это плотнейшие кубические упаковки, которые существенно отличаются от кристаллов, например, осмия, магния и гелия, представляющих собой гексагональные упаковки. С точки зрения химика разница в свойствах кальция и аргона или магния и гелия гораздо более существенна, чем их кристаллографическое сходство, точно так же, как сходство свойств кальция и магния, с одной стороны, или гелия и аргона — с другой, более существенно, чем их кристаллографические различия. Таким образом, с химических позиций важно не только, как построена кристаллическая решетка, но и то, какими силами связаны частицы, образующие кристалл.

По характеру химических связей между частицами кристаллы делятся на четыре типа: молекулярные, атомные, ионные и металлические. Разумеется, такое деление не является абсолютным. Оно лишь подчеркивает, каков характер связи, определяющей основные физико-химические свойства кристалла.

Рассмотрим наиболее характерные примеры кристаллов разных типов.

В узлах решетки молекулярных кристаллов находятся молекулы. Связь между молекулами осуществляется за счет сравнительно слабых сил Ван-дер-Ваальса, и поэтому внутримолекулярные и межмолекулярные расстояния между атомами оказываются существенно разными. Например, в кристалле иода (рис. 7.5) внутримолекулярное расстояние I—I равно 0,267 нм, тогда как межмолекулярное расстояние примерно на 70% больше и составляет по разным направлениям от 0,36 до 0,44 нм. Так как энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия существенно меньше, чем энергия ковалентной связи в молекулах, молекулярные кристаллы легко распадаются на отдельные молекулы, и такие вещества плавятся и переходят в газообразное состояние при сравнительно низких температурах, как правило, не выше 300—400°C. Молекулярные кристаллы (иногда говорят: молекулярные решетки) образуют такие вещества, как, например, водород, азот, иод, сера (рис. 7.6), вода, большинство органических веществ — эфир, нафталин (рис. 7.7) и др.

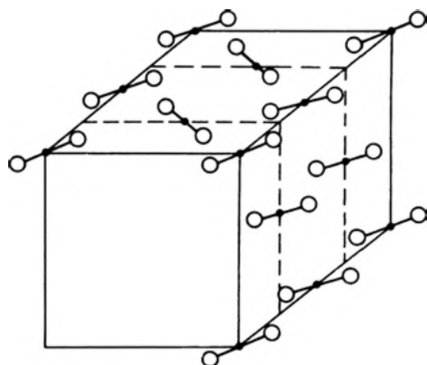


Рис. 7.5. Расположение молекул I_2 в молекулярном кристалле иода

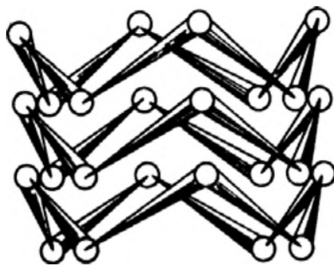


Рис. 7.6. Взаимное расположение молекул S_8 в кристалле ромбической серы

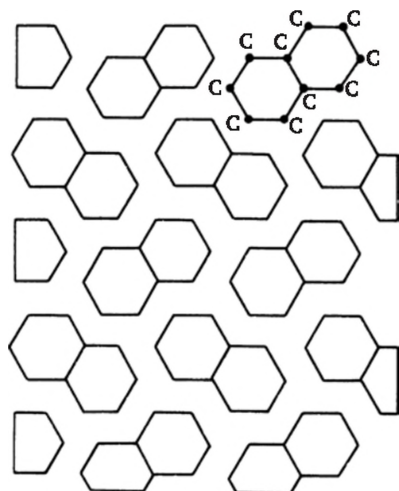


Рис. 7.7. Расположение молекул в слое кристалла нафталина

Классическим примером атомного кристалла является алмаз, структура которого показана на рис. 7.8.

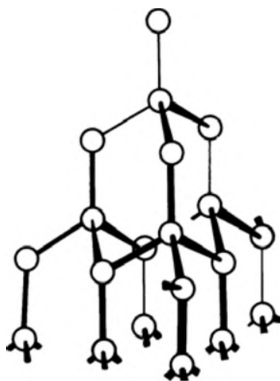


Рис. 7.8. Структура кристалла алмаза

В кристалле алмаза каждый атом углерода окружен четырьмя другими атомами, находящимися на равных расстояниях от него. Все связи между атомами одинаковы как по длине, так и по энергии. Иными словами, в атомном кристалле существует единая система химических связей, что приводит к отличию его свойств от свойств молекулярного кристалла.

В отличие от кристаллов иода или серы, в кристалле алмаза выделить какой-либо обособленный фрагмент в общей системе связей С—С невозможно, и такой кристалл нельзя считать состоящим из молекул.

Замена атомов углерода на атомы двух соседних элементов — бора и азота приводит к образованию изоэлектронной углероду системы нитрида бора BN, который как и углерод, образует алмазную решетку,

но с чередующимися атомами бора и азота (рис. 7.9). Каждый атом бора окружен четырьмя атомами азота, каждый атом азота — четырьмя атомами бора. Все расстояния B—N между соседними атомами бора и азота (как и расстояния B—B или N—N) одинаковы.

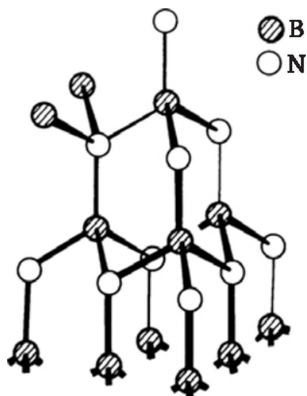


Рис. 7.9. Структура кристалла нитрида бора BN

Аналогично построен и кристалл карбида кремния — SiC, в котором каждый атом углерода окружен четырьмя атомами кремния, а каждый атом кремния — четырьмя атомами углерода.

Поскольку направленные ковалентные связи в атомных кристаллах обладают высокой прочностью, такие кристаллы разрушаются значительно труднее, чем молекулярные. Вещества, образующие атомные решетки, во многих случаях отличаются высокой твердостью, высокими температурами плавления и кипения. Например, алмаз — наиболее твердое из всех природных веществ. Приближаются к нему по твердости нитрид бора и карбид кремния. Температура плавления алмаза около 4000°C, нитрида бора и карбида кремния выше 3000°C.

Ионный кристалл — пожалуй, наиболее распространенный тип кристалла. Ионная кристаллическая решетка образована чередующимися ионами противоположных знаков. Кубический кристалл хлорида натрия — типичный представитель этого типа кристаллов (рис. 7.10). На примере решетки NaCl хорошо видно, что в ионной (как и в атомной) решетке невозможно выделить индивидуальную молекулу NaCl — все ионы кристалла взаимодействуют между собой. Любой ион натрия притягивает к себе все ионы хлора и отталкивает все остальные ионы натрия, находящиеся в кристалле.

Однако, несмотря на сходство между атомным и ионным кристаллами имеется и существенное различие. В атомных кристаллах атомы связаны направленными, локализованными ковалентными связями. Именно эти связи определяют как число ближайших соседей данного атома, так и энергетические характеристики кристалла в целом. Например, в алмазе и алмазоподобных кристаллах все атомы находятся в состоянии sp^3 -гибридизации.

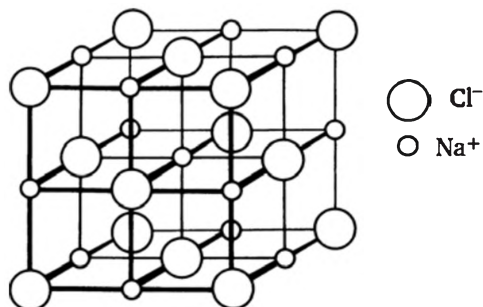


Рис. 7.10. Кристаллическая решетка хлорида натрия

В ионном кристалле каждый ион образует вокруг себя сферически симметричное электростатическое поле и кулоновскими силами взаимодействует со всеми остальными ионами кристалла. Число ближайших соседей данного иона определяется, во-первых, требованиями электронейтральности всего кристалла и, во-вторых, в значительной степени — соотношением размеров ионов. Энергетической характеристикой ионного кристалла является энергия ионной кристаллической решетки в расчете на 1 моль кристаллического вещества.

Энергия ионной решетки есть энергия образования 1 моль кристаллического вещества из свободных газообразных ионов и может быть рассчитана по законам электростатики или вычислена по так называемому циклу Борна — Габера (см. параграф 20.3).

Энергия ионной решетки существенно больше, чем энергия вандер-ваальсова взаимодействия в молекулярном кристалле, и сравнима с энергией химических связей в атомном кристалле, поэтому разрушение ионного кристалла происходит труднее, чем молекулярного, но, как правило, легче, чем атомного.

Металлические кристаллы уже по внешнему виду отличаются от кристаллов предыдущих типов. Характерный металлический блеск является их непременным признаком. В отличие от других, металлические кристаллы, как правило, легко деформируются без разрушения, обладают высокой электро- и теплопроводностью. Поскольку кристаллы металлов построены из одинаковых сферических атомов, их решетки в большинстве случаев представляют собой плотнейшие упаковки: КПУ или ГПУ.

В металлическом кристалле атомы связаны друг с другом тем прочнее, чем больше электронов участвует в образовании этих связей. Поэтому среди металлов имеются легкоплавкие и легколетучие, атомы которых имеют 1—2 валентных электрона, такие, как ртуть ($T_{пл} = -38,9^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 356,6^\circ\text{C}$), цезий ($T_{пл} = 28,5^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 627^\circ\text{C}$) и другие щелочные металлы. В то же время переходные металлы центральной части периодической системы IV—VIII групп, имеющие 4—8 валентных

электронов, образуют очень прочные кристаллические решетки и относятся к числу наиболее тугоплавких и труднолетучих веществ. Например, цирконий плавится при 1855°C и кипит около 4600°C , а вольфрам плавится при 3700°C и кипит около 6000°C .

Для описания электронного строения твердых тел потребовалась так называемая зонная теория.

7.3. Электронное строение кристаллов

Современная теория электронного строения твердых тел исходит из тех же представлений, которые лежат в основе метода молекулярных орбиталей. Поэтому очень полезно перед изучением этого параграфа вернуться к параграфу 4.2 и повторить основы метода МО.

Вспомним молекулу Li_2 . При сближении двух атомов лития две $2s$ -АО образуют две σ_s -МО — связывающую и разрыхляющую. Если сблизить две молекулы Li_2 так, чтобы образовалась линейная система Li_4 , в которой все расстояния Li—Li одинаковы и такие же, как в молекуле Li_2 , то в ней должно возникнуть четыре σ_s -МО — две связывающие и две разрыхляющие (рис. 7.11). Самое важное при этом то, что происходит дальнейшее расщепление орбиталей и энергии двух связывающих, так же как и двух разрыхляющих орбиталей не равны между собой. В результате в системе из двух молекул Li_2 появляются четыре разные по энергии орбитали.

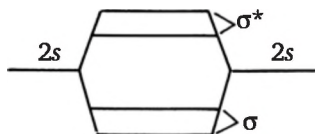


Рис. 7.11. Схема МО в линейной системе Li_4

Увеличение числа молекул, связанных в линейную систему, приводит к увеличению числа σ_s -орбиталей, причем легко заметить, что их общее число равно N — числу атомов в цепи. Чем больше N , тем ближе друг к другу располагаются МО, образуя систему орбиталей, называемую энергетической зоной. В данном случае образуется $2s$ -зона.

Ширина зоны, т. е. разница энергий самой низкой и самой высокой МО, определяется природой атомов и межатомным расстоянием, но не зависит от N . Поэтому, чем больше N , тем меньше разница между энергиями уровней и, если N порядка N_A , эта разница при комнатной температуре уже во много раз меньше энергии тепловых колебаний, что и обеспечивает свободное перемещение электронов по всей зоне.

Итак, если межатомные расстояния столь велики, что атомы лития можно считать изолированными, s -электроны всех атомов располагаются на своих АО со строго определенной энергией, но при сближении атомов образуется s —зона, ширина которой определяется межатомным расстоянием (рис. 7.12).

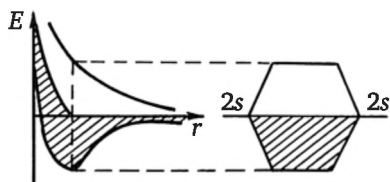


Рис. 7.12. Образование зоны 2s-электронов в бесконечной цепи атомов лития и зависимость энергетической ширины зоны от межатомного расстояния

Совершенно аналогично из 2p-АО лития при сближении N атомов образуется 2p-зона, число уровней в которой равно $3N$. До сих пор мы говорили о линейной системе из одинаковых атомов. Нетрудно распространить этот подход на трехмерный кристалл, состоящий из одинаковых атомов, в котором АО одного типа (1s, 2s, 2p, 3s и т. д.) будут образовывать свою зону. Число уровней в зоне определяется числом атомов N и числом АО данного типа — N уровней в любой s-зоне, $3N$ в любой p-зоне и т. д. Каждой МО соответствует свой уровень в зоне и на каждой МО в соответствии с принципом Паули может поместиться не более двух электронов.

Для того чтобы понять разнообразие свойств твердых тел с позиций зонной теории, необходимо рассмотреть заселенность зон, т. е. количество электронов в зоне, и возможность взаимодействия зон между собой.

Вернемся к литию, атомы которого имеют электронную конфигурацию $1s^2 2s^1$. В кристалле лития 2s-АО образуют зону, включающую N уровней и способную вместить $2N$ электронов, но так как каждый атом лития имеет только один валентный электрон¹, их недостаточно, чтобы заполнить все уровни зоны. При низких температурах, близких к абсолютному нулю, электроны располагаются парами на низших уровнях, тогда как «верхняя» половина зоны оказывается вакантной (как это показано на рис. 7.12). При повышении температуры часть электронов приобретает энергию, достаточную для того, чтобы перейти на более высокие уровни. Поскольку система МО, в которой делокализованы валентные электроны, определяется совокупностью АО всех атомов кристалла, неспаренные электроны в верхней части зоны могут свободно перемещаться от атома к атому по всему кристаллу, образуя так называемый электронный газ.

Обратимся теперь к кристаллу бериллия, атомы которого имеют электронную конфигурацию $1s^2 2s^2$. В этом случае 2s-зона полностью заполнена электронами, и свободные уровни, которые могли бы обеспечить перемещение электронов в 2s-зоне, отсутствуют. Но при этом необходимо учесть, что ближайшие по энергии вакантные 2p-АО, как

¹ Как и при обсуждении свойств молекулы Li_2 , будем считать, что остовные $1s^2$ -электроны практически не принимают участия в образовании связи.

и $2s$ -АО, образуют зону, ширина которой проходит через максимум при уменьшении межатомного расстояния. Эта зона, в которой при низких температурах электроны отсутствуют, называется зоной проводимости, в отличие от зоны $2s$, заполненной валентными электронами и называемой валентной зоной. Расположение этих зон в шкале энергий в зависимости от расстояния между атомами показано на рис. 7.13. Видно, что при сближении атомов обе зоны расширяются и, в конце концов, при $r = r_0$ их границы пересекаются.

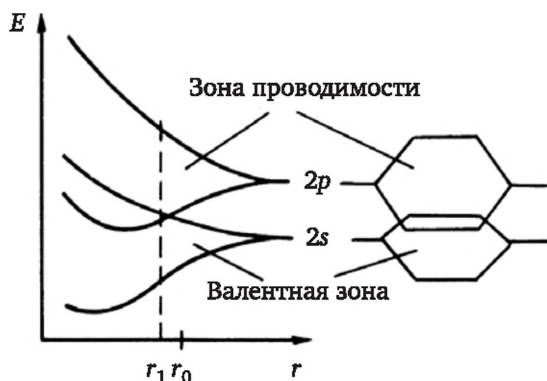


Рис. 7.13. Энергетические зоны в кристалле металлического бериллия

Если в кристалле атомы расположены на равновесных расстояниях r_1 , меньших, чем r_0 , как в кристалле бериллия, то валентная зона и зона проводимости перекрывают друг друга, образуя единую систему энергетических уровней. При низких температурах валентная зона бериллия полностью заполнена, а зона проводимости полностью вакантна. По мере повышения температуры все большая часть электронов переходит в зону проводимости, образуя электронный газ. Возможность свободного движения электронного газа по металлическому кристаллу определяет высокую электро- и теплопроводность металлов.

Если же разница в энергиях $2s$ - и $2p$ -атомных орбиталей велика, а она увеличивается при увеличении Z , т. е. при движении по периоду слева направо, то при реальных расстояниях между атомами в кристаллической решетке перекрывания зон еще не происходит, как это имеет место, например, в кристалле алмаза. В этом случае валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной зоной, в которой по условиям квантования электроны находиться не могут (рис. 7.14). Разница энергий нижней границы зоны проводимости и верхней границы валентной зоны ΔE называется шириной запрещенной зоны. Если ΔE много больше, чем энергия возбуждения электронов, то они не могут перескочить через запрещенную зону и попасть в зону проводимости. В этом случае кристалл является диэлектриком и не проводит электрический ток.

Наконец, если ширина запрещенной зоны соизмерима с энергией возбуждения, то электроны, находящиеся при обычных условиях

в валентной зоне, при возбуждении перескакивают через запрещенную зону и попадают в зону проводимости. Электрические свойства таких веществ, называемых полупроводниками, существенно зависят от энергии электронов в кристалле.

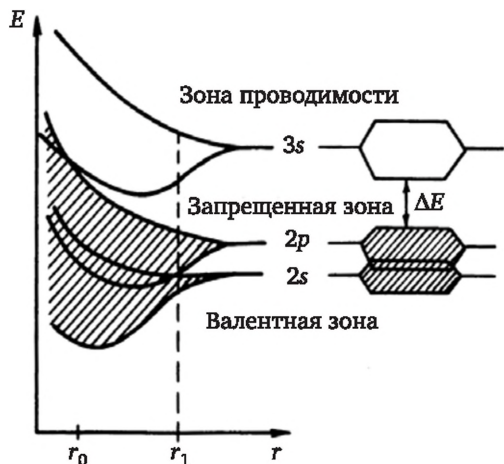


Рис. 7.14. Энергетические зоны алмаза

Возбуждение электронов может быть произведено нагреванием — на этом основаны свойства терморезисторов, освещением — в фоторезисторах или приложенной разностью потенциалов.

Ширина запрещенной зоны между *ps*- и *np*-зонами уменьшается по мере увеличения главного квантового числа, поэтому в группах периодической системы металлические свойства возрастают при движении сверху вниз. Например, для элементов IV группы ширина запрещенной зоны и значение удельного электросопротивления меняются следующим образом:

	С, алмаз	Si	Ge	Sn
ΔE , кДж	502	106	65	63
ρ , Ом · м	10^{12} — 10^{14}	$2,3 \cdot 10^3$	0,60	$1,1 \cdot 10^{-7}$

При обычных условиях алмаз — диэлектрик, олово и свинец — металлы, а кремний и германий — полупроводники. Ширину запрещенной зоны можно уменьшить, сблизив атомы. Действительно, при давлениях в несколько мегапаскалей многие диэлектрики, в частности алмаз и кварц, переходят в металлическую форму.

Поскольку в металлах (твердых или жидких) электроны проводимости делокализованы по всему объему вещества, что приводит, как мы видим, к появлению особых свойств, химии выделяют этот тип связи, называя ее металлической связью.

В идеальном металлическом кристалле все валентные электроны делокализованы по всем атомам, а значит, направленные связи в таком

кристалле полностью отсутствуют. Поэтому смещение атомов относительно друг друга происходит без разрыва каких-либо связей — отсюда пластичность металлов.

В атомных кристаллах с прочными направленными ковалентными связями любое смещение атомов связано с разрывом этих связей, т. е. фактически с разрушением кристалла. Деформация ионного кристалла приводит к существенному изменению электростатического взаимодействия ближайших ионов, и в местах деформации кристалл разрушается.

7.4. Общие свойства кристаллов. Изоморфизм. Твердые растворы

Рассмотрим некоторые общие характеристики кристаллических систем.

В любом кристалле независимо от характера и строения кристаллической решетки частица, находящаяся в узле решетки, имеет вполне определенное и характерное для данного кристалла число ближайших соседей. Так, в решетке алмаза каждый атом углерода имеет четыре ближайших соседа; в решетке NaCl каждый положительный ион окружен шестью отрицательными, и наоборот; в плотнейших упаковках большинства металлов каждый атом имеет 12 ближайших соседей (вспомните центральную горошину — шесть соседей в слое, три сверху и три снизу). Число частиц, составляющих ближайшее окружение данной частицы, называется ее координационным числом (КЧ).

Координационное число атома углерода в алмазе равно 4; КЧ иона натрия, как и иона хлора, в кристалле NaCl равно 6. Не обязательно все частицы в кристалле имеют одинаковые координационные числа. Например, КЧ кремния в решетке SiO_2 равно 4, но КЧ кислорода равно 2.

Структура ионного кристалла определяется кулоновским взаимодействием, и каждый ион окружается максимально возможным числом ионов противоположного знака. В этом случае координационные числа определяются соотношением радиусов анионов и катионов и, как правило, больше, чем в атомных кристаллах, где КЧ определяется числом и гибридизацией валентных орбиталей взаимодействующих частиц.

Максимальные значения КЧ — 12 и даже 14 — реализуются в плотнейших упаковках металлических и молекулярных кристаллов.

Характерной чертой всех кристаллов является анизотропия свойств. Твердость, электрическая проводимость, скорость распространения звука и многие другие свойства зависят от выбранного направления в кристалле. Именно анизотропия свойств приводит к тому, что кристалл слюды легко раскалывается на тончайшие пластинки. Характерная форма кристаллов связана с анизотропией их роста, ибо равномерный рост во всех направлениях может привести только к шару, а не к громадному разнообразию форм кристаллов. В этом отношении поразительно многообразие форм снежинок, хотя любая снежинка —

шестигранник, что определяется заданным раз и навсегда геометрическим расположением молекул воды в кристаллической решетке льда.

В узлах кристаллической решетки частицы не закреплены абсолютно жестко, а совершают колебательные движения относительно положения равновесия. Наличие таких колебаний свидетельствует о том, что в кристалле между частицами еще остается некоторое свободное пространство. Изменение температуры и давления во многих случаях приводит к перестройке кристалла.

Переход вещества из одного кристаллического состояния в другое называется полиморфным превращением (или переходом), а само явление — способность веществ существовать в нескольких состояниях с различной кристаллической структурой — называется полиморфизмом (см. параграф 20.2).

Например, углерод существует в форме алмаза и графита, диоксид кремния в форме кварца, тридимита и кристобаллита. Привычная нам форма кристаллической воды — обычный лед — существует при давлениях ниже $2 \cdot 10^5$ кПа, а в интервале $2 \cdot 10^5$ — $2 \cdot 10^6$ кПа устойчивы еще по крайней мере шесть различных полиморфных модификаций твердой воды, одна из которых плавится при 82°C под давлением $2,19 \cdot 10^6$ кПа.

Если два вещества имеют близкую химическую природу и близкие размеры частиц, образующих кристалл, то во многих случаях кристаллы обоих веществ по форме и строению оказываются одинаковыми — изоморфными. Образование различными веществами изоморфных кристаллов называется изоморфизмом. Это явление особенно характерно для ионных кристаллов. Изоморфные вещества могут образовывать смешанные кристаллы. Например, бесцветные алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и темно-фиолетовые хромокалиевые $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ легко откристаллизуются, образуя самые разнообразные сочетания — темный кристалл внутри бесцветного, слоистые кристаллы либо кристаллы с различной интенсивностью окраски, состав которых можно отразить формулой $\text{KAl}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где x может меняться от 0 до 1.

Если расплавить эквимольную смесь¹ изоморфных хлорида и бромида калия, то при охлаждении получится гомогенная кристаллическая фаза $\text{KCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$. Более того, в решетке KCl ионы Br^- , а в решетке KBr ионы Cl^- могут произвольно замещать друг друга, причем в обоих случаях образуется гомогенная фаза $\text{KBr}_x\text{Cl}_{1-x}$. В других случаях замещение может происходить только до известных пределов. Такие твердые фазы, полученные путем взаимного замещения двух (или нескольких) индивидуальных твердых веществ, называются твердыми растворами.

¹ Эквимольная смесь или эквимольное соотношение — широко используемый в химии термин, происходящий от латинского *aequus* — равный и означающий, что вещества взяты в равных молярных количествах.

7.5. Реальные кристаллы. Твердые фазы переменного состава

Как любой реальный газ в большей или меньшей мере приближается к идеальному газу, так и реально существующие кристаллы лишь в небольших своих фрагментах приближаются к свойствам идеального кристалла. Во-первых, в идеальном кристалле решетка продолжается бесконечно во все стороны, тогда как размеры реальных кристаллов всегда ограничены. Обычно правильная кристаллическая решетка в любом кристалле реализуется только в сравнительно небольшом объеме, лишь иногда достигающем нескольких кубических сантиметров. Даже абсолютно правильный на вид кристалл отстоит из громадного числа небольших фрагментов, линейные размеры которых отставляют всего 10—1000 нм. В каждом из таких фрагментов расположение частиц почти идеально, но сами фрагменты по отношению друг к другу расположены не совсем правильно. Во-вторых, даже в этих «идеальных» фрагментах существуют дефекты структуры. Представление о дефектах в решетке реальных кристаллов очень важно, так как именно через дефекты структуры можно понять свойства кристаллов, такие, как электропроводность и возможность диффузии, а также многие процессы в твердых телах: спекание, электролиз, фотографический процесс и т. д. Дефекты могут быть точечными, линейными и поверхностными. Поверхностные и линейные дефекты возникают в местах срастания упомянутых выше фрагментов. Наиболее важны точечные дефекты, которые существуют в самих фрагментах. Их можно разделить на четыре типа: 1) отсутствие частицы в узле решетки — вакансии в решетке, или «дырка»; 2) частица не в узле, а между узлами — междоузельная частица; 3) в узле решетки посторонняя частица — примесь замещения; 4) посторонняя частица в междоузлии. Все эти типы дефектов показаны на рис. 7.15.

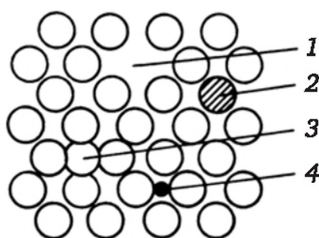


Рис. 7.15. Дефекты кристаллической решетки:

1 — вакансия; 2 — примесь замещения; 3 — частица в междоузлии;
4 — примесная частица в междоузлии

Перемещения междоузельных частиц или частиц из узла в соседнюю вакансию определяют диффузию в кристаллах и электропроводность ионных кристаллов. При этом возможно как перемещение ионов (ионная проводимость), так и перемещение вакансий, что эквивалентно движению ионов в противоположном направлении.

Существование в кристаллах вакансий определяет возможность изменения состава кристалла и образования фаз переменного состава. Так, точный анализ показал, что в оксиде железа (II) отношение Fe : O не равно строго единице, а в зависимости от способа получения меняется от $\text{FeO}_{1,04}$ до $\text{FeO}_{1,12}$, т. е. в кристалле всегда имеется некоторый избыток атомов кислорода по сравнению с атомами железа. Следует подчеркнуть, что кристаллическая решетка оксида железа (II) при всех составах одинакова — типа NaCl, т. е. при всех составах мы имеем дело с одной и той же фазой, но состав ее переменный. При недостатке атомов железа часть мест, предназначенных в решетке для этих атомов, остается вакантной. Химическую формулу, например, фазы $\text{FeO}_{1,12}$ правильнее было бы записать так: $\text{Fe}_{0,890\Box11}\text{O}$, где знаком \Box обозначена вакансия. Эта запись показывает, что в кристалле $\text{FeO}_{1,12}$ 11% позиций железа вакантны.

Казалось бы, что нарушение стехиометрии должно привести к нарушению электронейтральности кристалла, однако этого не происходит, так как появление вакансий сопряжено с образованием ионов Fe^{3+} . Действительно, $2\text{Fe}^{3+} + \Box = 3\text{Fe}^{2+}$. Таким образом, возможность частичного замещения ионов Fe^{2+} на ионы Fe^{3+} в решетке FeO неизбежно приводит к появлению вакансий в позициях железа. В результате оксид железа (II) оказывается соединением (а точнее фазой) переменного состава.

Интервал составов, который может отвечать фазе с определенной кристаллической структурой, называется областью гомогенности. Для различных кристаллов величина области гомогенности колеблется в широких пределах. Например, для сульфида свинца — от $\text{PbS}_{0,9995}$ до $\text{PbS}_{1,0005}$, а для оксида титана (II) — от $\text{TiO}_{0,59}$ до $\text{TiO}_{1,33}$. Существенно отметить, что кристалл, точно отвечающий составу TiO, имеет примерно по 15% вакантных позиций как атомов титана, так и атомов кислорода.

Познакомившись со свойствами твердых веществ, особенно атомных и ионных кристаллов, мы должны вернуться к понятию молекулы.

Напомним, что молекула — это наименьшая частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами. Если твердое вещество представляет собой молекулярный кристалл, то мы вправе сказать, что носителем химических свойств такого вещества являются молекулы. Действительно, в этом случае молекулы, например I_2 , CO_2 или UF_6 , сохраняют свою индивидуальность и определяют свойства вещества и в твердом, и в газообразном, и, как мы увидим дальше, в жидком состояниях.

Но что является носителем свойств твердых веществ, образующих немолекулярные решетки? Какая наименьшая частица обладает свойствами хлорида натрия, оксида железа (II) или кварца? Молекулы NaCl или SiO_2 ? Такие молекулы, действительно, существуют в газовой фазе при высоких температурах, но характер химических связей в них совсем иной, чем в кристаллах этих веществ. А значит, и химические свойства молекул NaCl и SiO_2 не такие, как соответствующих кристал-

лов. Для того чтобы проявились химические свойства кристаллических NaCl или SiO₂, должны образоваться уже не молекулы, а кристаллы, т. е. вполне макроскопические количества соответствующих твердых фаз.

Или еще такой пример. Алмаз и графит. С одной стороны, это две кристаллические формы одного элемента углерода. С другой — это безусловно разные вещества. Какая наименьшая частица обладает свойствами алмаза или свойствами графита? На этот вопрос невозможно ответить, так как только очень большая совокупность атомов углерода может расположиться относительно друг друга так, чтобы получилась фаза графита или фаза алмаза.

Таким образом, для веществ, которые образуют решетки, отличные от молекулярных, т. е. атомные, ионные или металлические, носителем их свойств служит не молекула, а фаза. По определению (см. параграф 5.2) фаза однородна во всех своих частях, хотя, как мы видели на примере FeO, может быть неоднородна на атомном уровне. Именно это определяет переменный состав большинства твердых тел.

7.6. Магнитные свойства вещества

Электроны в атомах непрерывно движутся, а движущийся заряд создает электромагнитное поле. Следовательно, любой изолированный атом, как и любое состоящее из атомов материальное тело, должен взаимодействовать с магнитным полем. Количественной мерой магнитных свойств атома служит его магнитный момент M .

Известно несколько разновидностей магнитных свойств, из которых мы рассмотрим три: диамагнетизм, парамагнетизм и ферромагнетизм. Диа- и парамагнетизм — свойства атомов, молекул или ионов и присущи веществам независимо от их агрегатного состояния, а ферромагнетизм появляется только в твердых телах. Поскольку в практике наибольшее значение имеет именно ферромагнетизм, целесообразно рассмотреть магнитные свойства в разделе, посвященном свойствам твердых систем.

Электрон в атоме совершает два вида движения — орбитальное и спиновое. Для описания магнитных свойств атомов существенной является спиновая составляющая. Вклад орбитальной составляющей примерно на порядок меньше, чем спиновой, и обычно им пренебрегают. В таком приближении собственный магнитный момент частицы — атома, молекулы или иона — определяется ее суммарным спином. Поскольку суммарный спин двух электронов, находящихся на одной орбитали, т. е. спаренных электронов, как Вы помните (см. параграф 3.5), равен нулю, суммарный спин частицы S определяется только числом неспаренных электронов n / $S = 1 / 2n$. Собственный магнитный момент частицы связан с ее спином соотношением

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} = 2\sqrt{n / 2(n / 2 + 1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

и однозначно определяется числом неспаренных электронов, например:

n	0	1	2	3	
μ	0	1,73	2,83	3,87	и т. д.

Если в частице все электроны спарены, то ее собственный магнитный момент равен нулю. Такие частицы называются диамагнитными. Если вещество, состоящее из диамагнитных частиц, поместить в магнитное поле, то в веществе появляется наведенный (индуцированный) магнитный момент, направленный против поля. Поэтому диамагнитные вещества выталкиваются из поля. Примерами диамагнитных веществ могут служить сера, вода, хлорид натрия и т. д.

Если же частица содержит неспаренные электроны, ее собственный магнитный момент не равен нулю, и она втягивается в магнитное поле. Такие частицы, как и вещества, в состав которых они входят, называются парамагнитными. Чем больше магнитный момент парамагнитной частицы, тем сильнее она втягивается в магнитное поле. Измерив эту силу (рис. 7.16), можно вычислить действительный, или эффективный магнитный момент частицы, и, сравнивая его с рассчитанным на один, два и т. д. неспаренных электрона, можно судить об их числе в парамагнитной частице. К парамагнитным веществам относятся кислород, моно- и диоксид азота, а также большинство соединений переходных металлов.

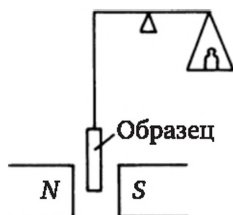


Рис. 7.16. Принцип действия установки для измерения силы взаимодействия вещества с магнитным полем

В некоторых случаях в кристаллах появляются новые свойства, обусловленные взаимодействием сразу большого числа частиц. При определенных межатомных расстояниях, которые еще слишком велики для образования прочных ковалентных связей, но уже достаточны для того, чтобы электроны «чувствовали» спины друг друга, возникают силы, стабилизирующие взаимную ориентацию спинов электронов. В этом случае минимуму энергии отвечает состояние, при котором спины всех электронов, а значит, и магнитные моменты атомов ориентированы параллельно. Такой случай характерен для железа и получил название ферромагнетизма.

Взаимная ориентация магнитных моментов обусловлена так называемым обменным взаимодействием электронов, о котором посмотрите, пожалуйста, в параграфе 4.3. В результате этого взаимодействия

в единую систему связываются 10^3 — 10^5 атомов, спины их валентных электронов ориентируются одинаково, что приводит к резкому усилению магнитных (точнее, парамагнитных) свойств. В результате такого взаимодействия все магнитные моменты ориентируются одинаково, что приводит к резкому усилению магнитных (точнее, парамагнитных) свойств. Энергия обменного взаимодействия соизмерима с энергией тепловых колебаний атомов в решетке, поэтому выше некоторой критической температуры взаимная ориентация магнитных моментов нарушается, и ферромагнитные вещества становятся обычными парамагнетиками (рис. 7.17).

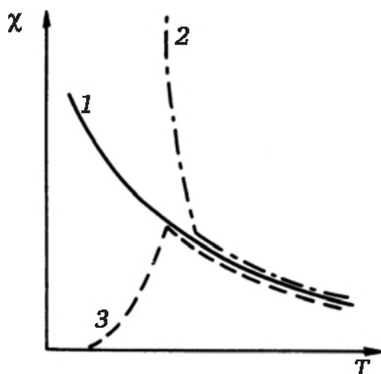


Рис. 7.17. Характер температурной зависимости силы χ взаимодействия с магнитным полем парамагнитного (1), ферромагнитного (2) и антиферромагнитного (3) веществ:

сила взаимодействия диамагнитного вещества с магнитным полем так мала, что не может быть изображена в принятом масштабе

При комнатной температуре и в отсутствие магнитного поля ферромагнитный кристалл (а тем более поликристаллическое вещество) включает очень большое число фрагментов (доменов), в каждом из которых магнитные моменты ориентированы в одну сторону, но сами фрагменты по отношению друг к другу ориентированы хаотически. Наложение внешнего магнитного поля заставляет магнитные моменты доменов ориентироваться в определенном направлении. Если энергия колебания атомов в решетке невелика, то после снятия внешнего поля взаимная ориентация доменов сохраняется и кристалл приобретает свойства постоянного магнита.

Не только железо и его соединения, но и многие другие вещества обладают ферромагнитными свойствами. Соединения кобальта, никеля, некоторых лантаноидов уже находят применение как ферромагнетики.

Специальные керамические материалы и композиции с участием железа и других элементов, обладающие ферромагнитными свойствами, — так называемые ферриты широко используются в радиотехнике.

Возможен и другой случай взаимной ориентации, при котором в одной группе атомов спины ориентированы параллельно, а в соседней — тоже параллельно, но противоположно первой. В результате общий магнитный момент равен нулю. Этот случай называют антиферромагнетизмом.

Таким образом, магнитные свойства веществ несут информацию об электронном строении тех частиц, из которых состоит исследуемое вещество. Магнитные свойства определяются прежде всего наличием или отсутствием неспаренных электронов, и эту информацию мы будем в дальнейшем широко использовать как экспериментальную базу при обсуждении электронного строения различных частиц.

7.7. Аморфные тела и стекла

Кристаллическое состояние, о котором мы говорили до сих пор, — это лишь одна из возможных форм существования твердых тел. Достаточно оглядеться по сторонам, чтобы увидеть массу предметов, сделанных из некристаллических твердых веществ: деревянный стул, пластмассовая ручка, стеклянный стакан и многое другое. Помимо кристаллического состояния твердые вещества могут находиться в аморфном состоянии, или в состоянии стекла.

Типичными представителями аморфных веществ являются пластмассы. Это вещества, построенные, как правило, из больших и гибких молекул. Такие молекулы, состоящие из 10^4 — 10^6 атомов, легко изгибаются, переплетаются с другими молекулами, скручиваются в клубок. Во многих случаях между молекулами возникают дополнительные нерегулярные химические ковалентные связи. Так построен всем известный полиэтилен. Это несомненно твердое вещество, состоящее из молекул, молекулярная масса которых колеблется от $3 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^5$. Жесткость связи в таких молекулах не слишком велика, и при числе звеньев в цепи $\approx 10\,000$ изгибы и переплетение молекул оказывают решающее влияние на структуру твердого полиэтилена.

Типичным представителем стекол может служить кварцевое стекло. Его получают, достаточно быстро охлаждая расплавленный кварц. При понижении температуры жидкости частицы стремятся расположиться относительно друг друга в соответствии с законом роста кристалла, но в то же время с понижением температуры уменьшается подвижность частиц — увеличивается вязкость. Рост ионных кристаллов идет очень быстро, тогда как в системах с ковалентным характером связи в некоторых случаях заметное увеличение вязкости происходит раньше, чем начинается рост кристалла. В результате система затвердевает, но не превращается в кристалл, а сохраняется в виде переохлажденной жидкости.

Таким образом, в отличие от истинно аморфного тела, стекло может быть реально переведено в кристаллическое состояние. Например,

практически все стекла кристаллизуются, если их некоторое время выдерживать при температуре, близкой к температуре плавления.

Основные отличия свойств стекол, как и аморфных веществ, от свойств кристаллов обусловлены нерегулярностью расположения частиц.

Рассмотрим строение идеального кристалла, например кварца (рис. 7.18).

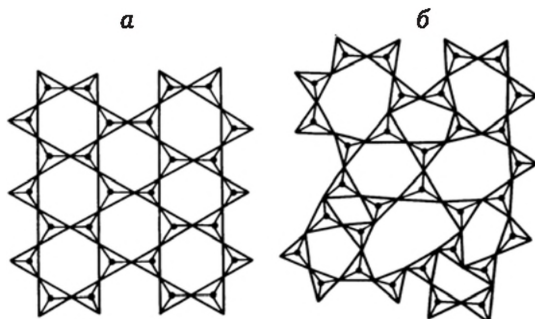


Рис. 7.18. Структура кварца (а) и кварцевого стекла (б):
показана проекция решетки на одну из граней кристалла, в котором тетраэдры SiO_4 расположены по спирали

Каждый атом кремния находится в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода, каждый атом кислорода находится в общей вершине двух тетраэдров, все углы Si—O—Si строго одинаковы — это так называемый ближний порядок.

Выберем произвольное направление от произвольной частицы. Например, проведем прямую через два ближайших атома кремния. Вдоль этой прямой и другие атомы кремния будут располагаться абсолютно правильно на одинаковых расстояниях. Вокруг этой прямой можно изобразить спираль, на которой столь же правильно будут располагаться атомы кислорода. Для идеального кристалла можно точно предсказать, какие частицы и как будут располагаться на произвольно выбранном расстоянии от произвольно выбранной частицы. Это так называемый дальний порядок.

В аморфных телах и стеклах сохраняется ближний порядок, но отсутствует дальний.

Например, в кварцевом стекле каждый атом кремния по-прежнему тетраэдрически окружен атомами кислорода, но несколько искажены расстояния Si—O и углы Si—O—Si , что приводит к полному нарушению дальнего порядка.

Точно так же и в полиэтилене. Каждый атом углерода находится в тетраэдрическом окружении из двух других атомов углерода и двух атомов водорода, но взаимное расположение таких тетраэдров непредсказуемо.

Отсутствие дальнего порядка на микроуровне сказывается и на физико-химических свойствах аморфных веществ и стекол. Эти твердые тела

в отличие от кристаллов не имеют определенной температуры плавления — они размягчаются в достаточно широком интервале температур. Их характеризует изотропия свойств. Если разрушение кристалла происходит по межчастичным плоскостям и осколки кристалла ограничены плоскостями, то стекла разрушаются по произвольным направлениям и имеют, как говорят, раковистый излом.

С химической точки зрения одни и те же вещества в аморфном и кристаллическом состоянии различаются, как правило, реакционной способностью, т. е. скоростью, с которой они вступают в химические реакции, и в аморфном состоянии вещества обычно более реакционноспособны.

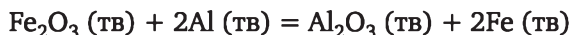
7.8. Твердофазные химические реакции

Взаимодействие твердых веществ друг с другом возможно только в точках их соприкосновения. Таких точек будет тем больше, чем больше степень измельчения реагирующих веществ. Именно поэтому твердые вещества, вводимые в реакцию, как правило, измельчают. Следует отметить, что истинно твердофазные реакции, т. е. такие, в которых все участники реакции — и исходные вещества и продукты — твердые, встречаются крайне редко. Обычно в условиях реакций, по крайней мере, одна из твердых фаз переходит в другое состояние.

Например, реакция

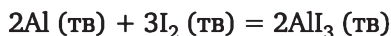


протекает с большим выделением теплоты, и при этом сера плавится, так что реально железо реагирует с жидкой серой, что, конечно, облегчает контакт реагентов. Точно так же во время реакции горения термита



алюминий и железо плавятся и реально в зоне реакции находятся в жидком состоянии.

При взаимодействии порошков алюминия и иода



выделяется такое количество теплоты, что иод испаряется и реально твердый алюминий реагирует с парами иода, с образованием в зоне реакции паров иодида.

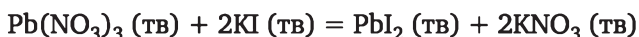
Но если все-таки в процессе реакции твердые фазы сохраняются, то такие реакции идут, как правило, очень медленно.

Например, алюминий легко и быстро окисляется атмосферным кислородом, но образующаяся на поверхности твердого металла пленка твердого оксида уже при толщине в несколько десятков микрометров

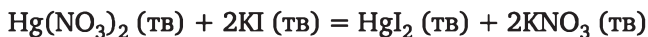
защищает металл от контакта с кислородом, и окисление практически прекращается. Точно так же ведут себя в атмосфере кислорода цинк, магний, хром, никель и многие другие металлы.

Известно, что «царская водка» — смесь азотной и соляной кислот — легко растворяет многие металлы, в том числе медь, золото, платину, но очень плохо растворяет серебро, поверхность которого покрывается пленкой практически нерастворимого хлорида, защищающей металл от действия кислоты.

Можно привести примеры и истинно твердофазных реакций. Так, если растирать в ступке бесцветную смесь кристаллов нитрата свинца и иодида калия, то быстро появляется желтое окрашивание, вызванное образованием кристаллов желтого иодида свинца,



Аналогично протекает реакция с образованием ярко-оранжевого диiodида ртути:



Известны и другие подобные реакции, протекающие при растирании смеси ионных кристаллов.

Таким образом, возможность протекания реакций, идущих с участием твердых фаз, во многих случаях определяется не столько природой реагирующих веществ, сколько возможностью диффузии реагентов через слой образующихся продуктов.

Контрольные вопросы и задания

1. Если Ваша коробочка с горошинами прямоугольная, то в ней легко реализовать еще одну модель кубической решетки, расположив горошины точно одну над другой. Посмотрите на эту упаковку (или нарисуйте ее фрагмент) и определите: 1) координационное число частицы в этой решетке; 2) сколько типов пустот в решетке; 3) сколько частиц окружает пустоту. Изобразите сетку, отвечающую этой решетке.

2. Можно ли утверждать, что кристаллы, имеющие одинаковые кристаллические решетки, характеризуются одинаковым типом химических связей между частицами?

3. В кристалле некоторого вещества каждый атом А имеет одного ближайшего соседа, а все остальные находятся существенно дальше. Из каких частиц построен этот кристалл? К какому типу он относится?

4. Соединения галлия с мышьяком кристаллизуются по типу алмаза. Изобразите кристаллическую решетку этого соединения, выведите его химическую формулу, определите, будут ли одинаковы расстояния между двумя ближайшими разноименными атомами. К какому типу относится этот кристалл?

5. Чем можно объяснить тот факт, что алмаз является одним из самых твердых веществ, а построенный аналогично кристалл серого олова можно разрезать обычным ножом?

6. Правильный кубический кристалл алмаза с длиной ребра 1 см раскололи пополам. Сколько химических связей будет при этом разорвано и какая энергия затрачена? Для простоты оценки примите, что в зоне раскола атомы углерода расположены в виде правильной квадратной сетки, и число разрываемых связей атомов равно числу атомов в такой сетке. Длина связи C—C в алмазе 0,154 нм, а энергия разрыва 180 000 Дж/моль.

7. Вещество АВ образует ионный кристалл и кристаллизуется по типу NaCl (см. рис. 7.10). Может ли по этому типу кристаллизоваться ионное соединение АВ₂?

8. Основываясь на одноэлектронных уровнях энергии и зонной теории, предскажите, какой из металлов — Ве или Са — должен лучше проводить электрический ток.

9. Вы могли обратить внимание на то, что золото и аргон образуют изоморфные кристаллы. Можно ли получить твердый раствор золота в аргоне?

10. Предельный состав фазы, отвечающей оксиду титана(II), может быть обозначен как TiO_{1,33}. Означает ли избыток кислорода, что 1) часть позиций титана в решетке TiO занята атомами кислорода или 2) часть позиций титана в решетке TiO вакантна?

11. Носителем свойств титана является атом титана. Носителем свойств кислорода является молекула O₂. Что является носителем свойств оксида титана(II)?

12. Будут ли молекулы NO, NO₂, ClO₂, FO диамагнитны или парамагнитны?

Глава 8

ЖИДКИЕ СИСТЕМЫ

В повседневной практике жидкое состояние вещества — это такое состояние, в котором оно имеет собственный объем, но фактически не имеет собственной формы. Жидкое состояние для нас ассоциируется прежде всего с водой, которую мы пьем, в которой купаемся или под каплями которой мокнем во время дождя. Действительно, другие жидкие вещества в природе встречаются крайне редко: нефть, ртуть, масла, смолы растений, вулканическая лава.

В то же время человечество научилось синтезировать и практически использовать громадное число жидкостей самой разнообразной природы, существование которых возможно только в особых, специфических в каждом случае условиях: жидкие гелий и водород при низких температурах — всего 2—20 К; жидкие соли, металлы, оксиды при высоких температурах — до 2000—4000 К; всевозможные искусственные растворители, от сероуглерода CS_2 с температурой плавления 161 К, который раньше в больших количествах использовался при производстве искусственных волокон, до криолита Na_3AlF_6 с температурой плавления 1283 К, который используется при получении алюминия.

8.1. Область жидкого состояния

В температурной последовательности жидкое состояние промежуточно между твердым и газообразным. Повышение температуры кристалла и увеличение кинетической энергии частиц в узлах решетки приводит в конце концов к тому, что некоторые частицы переходят в междоузлия, а остальные начинают обмениваться местами. Таким образом, хотя более или менее правильное окружение каждой частицы сохраняется, кристалл теряет свою форму. Появляется новое состояние вещества, в котором ближний порядок вокруг каждой частицы еще сохраняется, но дальний уже существенно нарушен. При одной и той же температуре молярный объем жидкости на 5—10% больше, чем для кристалла, что говорит об увеличении свободного объема в жидкости по сравнению с кристаллом. Жидкость не имеет собственной формы и под действием силы тяжести принимает форму того сосуда, в который она налита.

Если же исключить действие силы тяжести, то жидкость принимает форму сферы. Сфера представляет собой тело, имеющее наименьшую поверхность при заданном объеме. То, что жидкость стремится уменьшить свою поверхность, говорит об особых свойствах поверхностного слоя.

Действительно, рассмотрим силы, действующие на две молекулы — одну в объеме жидкости, другую — на поверхности (рис. 8.1). Внутри объема молекула взаимодействует со всеми окружающими ее молекулами, и поэтому равнодействующая этих сил равна нулю.

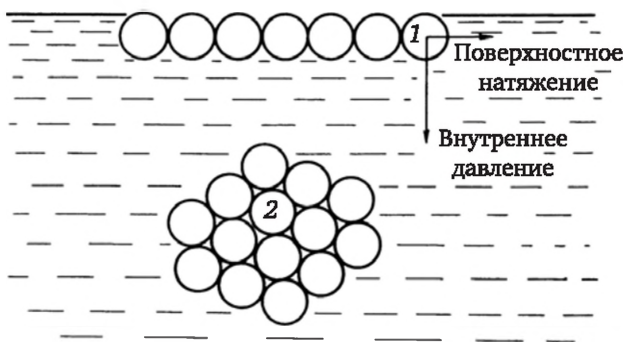


Рис. 8.1. Взаимодействие молекулы со своим окружением на поверхности жидкости (1) и в ее объеме (2)

Молекула на поверхности жидкости испытывает воздействие других молекул только с одной стороны. В этом случае равнодействующая сил не равна нулю и может быть разложена на два вектора. Один направлен вертикально — это сила внутреннего давления, составляющего величины порядка десятков тысяч килопаскалей. Второй вектор направлен горизонтально. Это сила поверхностного натяжения. Разность значений поверхностного натяжения на границах жидкость — жидкость, жидкость — газ, жидкость — твердое тело определяет, будут ли две жидкости растворяться друг в друге или нет, если нет, то будет ли одна жидкость на поверхности другой растекаться (как бензин на поверхности воды) или собираться в каплю (как вода на поверхности ртути).

От поверхностного натяжения зависит возможность взаимного растворения двух жидкостей, от внутреннего давления — температурный интервал жидкого состояния вещества.

При повышении температуры жидкости и увеличении энергии системы некоторые из частиц, получившие достаточный запас кинетической энергии, способны преодолеть силы внутреннего давления, покинуть жидкость и перейти в газовую форму. Если система закрытая, то устанавливается равновесие между жидкой и газовой фазами, и среднее число частиц, покидающих жидкость и возвращающихся в нее, становится равным. Состояние вещества, находящегося в газовой фазе в равновесии с жидкостью, называется насыщенным паром.

При заданной температуре давление насыщенного пара есть величина постоянная. Если давление пара меньше этой величины, то пар называют ненасыщенным.

Система, содержащая жидкость и ее ненасыщенный пар, неравновесна: жидкость переходит в пар, стремясь повысить давление до равновесного. Если же резко охладить такую систему, то насыщенный пар может «не успеть» перейти в жидкость, и тогда давление пара оказывается больше, чем насыщенного. Такой пар называется пересыщенным. Система, содержащая пересыщенный пар, неустойчива, и из нее самопроизвольно должна конденсироваться жидкость. В природе равновесная конденсация водяного пара приводит к выпадению росы, а из пересыщенного пара образуется туман.

Рассмотрим еще раз диаграмму состояния воды (см. рис. 5.2). На рис. 8.2 давление приведено в логарифмической шкале, что позволяет изобразить в разумном масштабе полную диаграмму состояния. По сравнению с рис. 5.2 эта диаграмма дополнена областями существования различных полиморфных форм твердой воды, и, кроме того, на ней видно, что кривая, отвечающая равновесию жидкость — пар, заканчивается при $T \approx 380^\circ\text{C}$ (650 К) и $P \approx 10^4$ кПа.

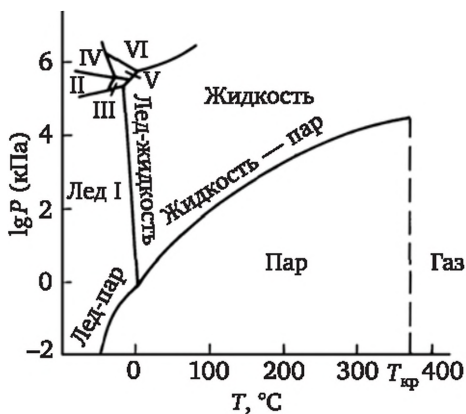


Рис. 8.2. Полная диаграмма состояния воды

Точные координаты этой точки, которая называется критической точкой, $T = 647,4$ К и $P = 22\,114$ кПа. В критической точке свойства жидкости и пара оказываются одинаковыми, и граница раздела фаз исчезает.

Выше критической температуры никаким давлением невозможно превратить пар в жидкость, и она условно делит область газообразного состояния вещества на две части: ниже $T_{\text{кр}}$ это состояние называется паром, а выше $T_{\text{кр}}$ — газом.

Таким образом, структура и свойства жидкости существенно зависят от температуры. При температурах, близких к температуре плавления, жидкость состоит как бы из «обломков» кристалла, которые непрерывно меняют свою форму, размеры, частицы переходят из одного

«обломка» в другой — все течет, все изменяется, но в данный момент времени внутри «обломка» царит тот же полный порядок, что и в кристалле. Ничего, что в следующий момент этот «обломок» исчезнет — возникнет другой, и в среднем структура жидкости будет сохраняться.

По мере повышения температуры и увеличения кинетической энергии частиц «обломки» становятся все меньше, структура жидкости становится все более хаотичной, и теперь уже свойства жидкости приближаются не к свойствам того твердого вещества, из которого она получена, а к свойствам того газа (или, правильнее, пара), который в свою очередь получится из этой жидкости. При критических условиях разница между жидкостью и паром исчезает, исчезает и граница раздела между ними.

Следовательно, в условиях повышающегося давления область жидкого состояния простирается от температуры плавления до критической температуры.

Если же внешнее давление постоянно, а давление насыщенного пара равно внешнему давлению, то объем системы будет возрастать до тех пор, пока жидкость полностью не перейдет в пар. В открытых системах таким процессом является кипение жидкости. Процесс кипения, т. е. неравновесного перехода жидкости в пар при давлении насыщенного пара, равном внешнему давлению, можно осуществить при любой температуре выше температуры тройной точки. Ниже этой температуры жидкость не существует, и твердое вещество переходит в пар, минуя жидкое состояние. Такой переход называется сублимацией (возгонкой). Например, давление в тройной точке диоксида углерода примерно в 5 раз больше, чем атмосферное. Поэтому под атмосферным давлением твердый CO_2 сублимируется при $-78,5^\circ\text{C}$. Под названием «сухой лед» он используется для получения низких температур.

Областью жидкого состояния обычно считают интервал температур от температуры плавления до нормальной температуры кипения. Нормальной температурой кипения (слово «нормальной» часто опускают) называется температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно нормальному атмосферному давлению, т. е. 101 кПа.

8.2. Жидкие растворы

В нашей обыденной жизни термин «раствор» ассоциируется исключительно с жидкой системой, несмотря на то, что и с другими типами растворов мы имеем дело практически всегда. Воздух, которым мы дышим, — это газовый раствор, большинство металлических предметов, которыми мы пользуемся, в частности медные и так называемые серебряные монеты, — это твердые растворы.

И все-таки жидкие растворы играют в нашей жизни, в промышленности, в науке исключительную роль. В виде водных растворов живые организмы получают необходимые неорганические вещества, в виде растворов выводятся из организма ненужные продукты.

Производство минеральных удобрений, соды, искусственных волокон, красителей связано с переработкой громадных объемов водных и неводных растворов. Именно здесь возникают серьезные экологические проблемы, связанные с очисткой сточных вод, в частности удаление из них растворенных веществ.

Широкое использование жидких, особенно водных растворов, обусловлено высокой технологичностью жидких систем — с ними проще, удобнее, экономически выгоднее работать, чем с другими.

Занимая промежуточное положение между твердыми телами и газами, жидкости способны растворять в себе и те и другие. Рассматривая свойства жидких растворов, мы будем обсуждать их сходство и различие с растворами других типов.

Раствором называется гомогенная система, образованная двумя или более веществами, которые, как правило, подразделяют на растворитель и растворенные вещества.

Растворителем называют то вещество, которое в чистом виде находится в такой же фазе, что и раствор. В случае твердых растворов — это твердые вещества, в случае жидких растворов — жидкости. Если одна жидкость растворяется в другой, то растворителем обычно считается та, которой в растворе больше. Если вода является одним из веществ раствора, то, как правило, ее считают растворителем.

Способность вещества переходить в раствор называется растворимостью. Растворимость может быть неограниченной или ограниченной. Неограниченная взаимная растворимость встречается только в таких системах, в которых и растворитель и растворенное вещество находятся в одинаковых фазах. Например, при обычных условиях все газы взаимно неограниченно растворимы. Взаимно неограниченно растворимы серная кислота и вода, некоторые металлы, все жидкие углеводороды. Но такие жидкости, как вода и керосин, взаимно почти нерастворимы, а вода и диэтиловый эфир растворимы друг в друге ограниченно.

Если растворитель и растворяемое вещество находятся в разных по природе фазах, то растворимость всегда ограничена некоторым пределом. В разных системах этот предел различен. Например, предельное содержание кислорода в водном растворе невелико, диоксида углерода — больше, хлороводорода — еще больше. При комнатной температуре в стакане воды невозможно растворить столовую ложку поваренной соли, но можно растворить стакан сахарного песка.

При достижении предела растворимости между растворяемым веществом и образовавшимся раствором наступает равновесие.

Раствор, находящийся при данных условиях в равновесии с растворяемым веществом, называется насыщенным раствором.

Раствор, в котором при данных условиях предел растворимости не достигнут, называется ненасыщенным.

В некоторых случаях удается получить раствор, в котором растворенного вещества содержится больше, чем в насыщенном растворе.

Такой раствор называется пересыщенным. Пересыщенные растворы неустойчивы, и иногда под действием случайных причин, например от сотрясения, избыток растворенного вещества может самопроизвольно выделиться из такого раствора.

Одной из важнейших характеристик раствора является относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя, которое называется концентрацией. В общем случае концентрация обозначается обычно буквой *C*. Качественно растворы делятся на разбавленные, в которых растворенного вещества мало, и концентрированные (крепкие), в которых растворенного вещества много. Что значит мало и много — зависит исключительно от конкретной ситуации.

Количественно концентрация может выражаться самыми разными способами: отношением масс, объемов, чисел молей, массы к объему и, наоборот, числа молей к массе или объему и т. д. Поскольку раствор однороден, эти отношения могут быть найдены для любой части раствора.

В химии и смежных областях общепринятыми являются следующие способы выражения концентрации.

1. Отношение массы (объема, числа молей) растворенного вещества к общей массе (объему, числу молей) раствора — массовая (объемная, молярная) доля. Обычно находят отношение этих характеристик для 100 единиц раствора. Полученная таким образом величина в 100 раз больше соответствующей доли и называется массовой (объемной, молярной) процентной концентрацией. Объемные проценты обычно используются как характеристика газовых растворов, массовые и молярные проценты — во всех случаях.

2. Отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора, выраженному в литрах, или, что то же самое, число молей растворенного вещества в 1 л раствора — такой способ выражения называется молярной концентрацией (или молярностью).

Молярная концентрация имеет смысл не только в приложении к растворам, но может служить характеристикой и чистого вещества. Например, молярная концентрация тетрахлорида углерода в чистом индивидуальном веществе при 20°C равна

$$\frac{1000 \text{ см}^3/\text{л} \cdot 1,587 \text{ г/см}^3}{154 \text{ г/моль}} = \frac{1587 \text{ г/л}}{154 \text{ г/моль}} = 10,3 \text{ моль/л}.$$

Концентрация воды в чистой воде при 4°C $1000 \text{ г/л} / 18 \text{ г/моль} = 55,56 \text{ моль/л}$, а при 20°C $997 / 18 = 55,40 \text{ моль/л}$.

Поскольку объем раствора (особенно газового) зависит от температуры, а число молей растворенного вещества не зависит, то молярность раствора меняется в зависимости от температуры.

3. Отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора, выраженному в литрах, или, что то же самое, число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора — такой способ выраже-

ния концентрации называется нормальной концентрацией (или нормальностью).

4. Отношение числа молей растворенного вещества к массе растворителя, выраженной в килограммах, или, что то же самое, число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя — такой способ выражения концентрации называется моляльной концентрацией (или моляльностью).

Поскольку ни число молей, ни масса не зависят от температуры, моляльность, в отличие от молярности, от температуры не зависит.

Многочисленность способов выражения концентрации обусловлена разнообразием практических задач.

Для того чтобы приготовить маринад для маринования грибов или огурцов, нет необходимости знать точное соотношение молей ионов натрия, водорода и ацетатных ионов. В этом случае процентная концентрация просто и надежно указывает состав раствора и готовить его удобно при любых количествах — на две литровые банки в домашних условиях или на 2 тыс. условных банок на консервном заводе.

Если же исследуется, например, механизм реакции между ионами в растворе, необходимо знать точное соотношение количеств ионов — в этом случае удобна молярная концентрация. Если же и растворитель участвует в процессе, например сольватируя растворенные частицы (см. параграф 8.3), то концентрация в молярных долях оказывается наиболее удобной.

8.3. Растворение и растворимость

Что же происходит при растворении веществ друг в друге? В наших обыденных представлениях термин раствор ассоциируется исключительно с жидкой системой. Нас не смущает то обстоятельство, что, перейдя в раствор, твердый сахар исчез. Точно так же, наблюдая выделение пузырьков углекислого газа из жидкости в стакане минеральной воды, мы не задумываемся о том, что углекислый газ в растворе находится не в виде газа.

Если мы признаем, что при образовании жидкого раствора твердые и газообразные вещества переходят в другое фазовое состояние, то нас не должно смущать подобное явление и в других системах. Например, не только многие жидкости, но и многие твердые вещества заметно растворимы в газах, ибо испарение воды, бензина, нафталина, иода есть не что иное, как образование газового раствора этих веществ в воздухе. Исторически, однако, сложилось так, что газовые растворы называют смесями, и раствор, например, бензина в воздухе называют смесью паров бензина с воздухом.

Между газовыми и жидкими растворами есть много общего, но есть и существенное различие. В газе все частицы практически не взаимодействуют между собой. В жидкости же силы взаимодействия между частицами очень велики.

Взаимодействие растворенных частиц с растворителем называется сольватацией. В частном случае взаимодействие растворенных частиц с водой как растворителем называется гидратацией. Сольватация рассматривается на молекулярном уровне. Нельзя сказать «кристалл хлорида натрия сольватируется водой». В действительности речь идет о сольватации (гидратации) ионов натрия и ионов хлора молекулами воды (рис. 8.3).

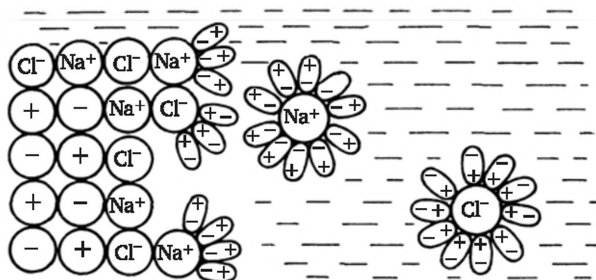


Рис. 8.3. Гидратация ионов Na^+ и Cl^- при растворении NaCl

Под сольватацией понимают всю совокупность взаимодействий, осуществляющихся в растворе, которые в зависимости от природы растворителя и растворенного вещества могут иметь различную природу и проявляться по-разному. Например, сольватация молекул иода молекулами тетрахлорида углерода, молекул фосфора или серы молекулами сероуглерода осуществляется исключительно за счет слабого ван-дер-ваальсовского взаимодействия, но все же энергия сольватации оказывается больше, чем энергия взаимодействия частиц в молекулярных кристаллах. Как правило, из таких молекулярных растворов растворитель легко удаляется, а растворенное вещество остается в химически неизменном виде. При испарении растворителя из перечисленных растворов можно получить кристаллы иода, фосфора, серы. Это пример слабых сольватационных взаимодействий.

Примером сильного сольватационного взаимодействия может служить взаимодействие воды с ионом Fe^{3+} . При растворении в воде безводного трихлорида железа молекулы Fe_2Cl_6 , из которых образован кристалл, настолько энергично взаимодействуют с молекулами воды, что не только распадаются на ионы, но и ион Fe^{3+} образует очень прочную комплексную частицу $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Если теперь удалять растворитель, то из раствора кристаллизуется не безводный хлорид, а так называемый кристаллогидрат-соединение с водой — $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или, точнее, аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Удалить из него воду и получить таким образом безводный FeCl_3 невозможно. Например, при нагревании кристаллогидрата через ряд сложных форм происходит не только удаление воды, но и полный распад соединения с образованием оксида и газообразного HCl :



Между этими двумя крайними случаями — сохранением молекул в растворе и их распадом — существует великое множество промежуточных. Например, из раствора иода в спирте выделяются кристаллы сольвата. В этом случае энергия взаимодействия иода с растворителем так велика, что продукт взаимодействия может быть выделен как индивидуальное вещество. Но соединение иода с бензолом настолько непрочное, что существует только в растворе, а из раствора кристаллизуется чистый иод. Трихлорид железа из раствора в POCl_3 кристаллизуется в виде $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ — кристаллосольвата или аддукта, а из раствора в дихлорэтана $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ кристаллизуется чистый FeCl_3 .

Таким образом, растворимость вещества определяется тем, насколько различаются энергии межмолекулярного взаимодействия в чистом растворяемом веществе и в чистом растворителе. Если значения энергии взаимодействия близки, то растворимость, как правило, велика, если же они различаются сильно, то мала. Отсюда следует правило, установленное еще алхимиками: *подобное растворяется в подобном*.

Если растворимость выбранного вещества в каком-то растворителе ограничена, то она зависит от температуры и давления.

При повышении температуры растворимость, как правило, меняется следующим образом. Растворимость твердых тел и жидкостей в газах, т. е. давление их насыщенных паров, всегда увеличивается. Растворимость твердых тел в жидкостях увеличивается. Растворимость жидкостей в жидкостях обычно увеличивается и выше некоторой температуры, которая называется критической температурой растворения, становится неограниченной. Растворимость газов в жидкостях всегда уменьшается. Это, на первый взгляд, необычное поведение газов вполне естественно, так как увеличение кинетической энергии частиц приводит к тому, что молекулы газа легче покидают раствор, чем возвращаются в него. Поэтому при длительном кипячении раствор можно практически полностью обезгазить, т. е. удалить из него растворенный газ. Например, даже родниковая вода до и после кипячения заметно различается на вкус потому, что при кипячении из нее удаляется растворенный воздух.

Давление мало сказывается на растворимости твердых тел и жидкостей, но существенно влияет на растворимость газов.

Если при испарении жидкости в пар переходят молекулы, обладающие повышенной (по сравнению со средней) кинетической энергией, то, очевидно, из газа в жидкий раствор должны переходить молекулы, обладающие пониженной кинетической энергией. Их доля тем меньше, чем выше температура, — поэтому растворимость газов уменьшается с температурой. При заданной температуре количество таких молекул пропорционально давлению газа. Следовательно, количество растворенного в жидкости газа должно быть пропорционально его давлению, что выражается законом Генри: *при данной температуре концентрация растворенного газа пропорциональна его парциальному давлению*

$$C_i = K_i P_i,$$

где C_i — концентрация газа в растворе; P_i — его парциальное давление; K_r — константа Генри, которая зависит от природы газа и растворителя, а ее численное значение определяется выбором единиц давления и концентрации.

В то же время при данной температуре доля молекул, обладающих определенной кинетической энергией, не зависит от давления (пока газ можно считать идеальным), поэтому объем газа, растворяющегося в определенном объеме растворителя, не зависит от давления.

Это обстоятельство прямо следует из закона Генри. Действительно, пусть в 1 л растворителя при температуре T и давлении P растворится n моль газа. Объем растворившегося газа V_r равен

$$V_r = \frac{n}{P} RT.$$

Из закона Генри следует, что $C_{p-p} / P = K$, но $C_{p-p} = n / V_{p-ль}$, откуда $n / PV_{p-ль} = K$ и $n / R = KV_{p-ль}$.

При постоянной температуре $V_{p-ль} = \text{const}$, а значит, $n / P = \text{const}$ и $V_r = \text{const} \cdot RT$ не зависит от давления. Поэтому растворимость газов в жидкостях характеризуют отношением объема газа к объему растворителя — обычно числом миллилитров газа, растворяющихся в 1 л растворителя.

8.4. Общие свойства растворов

Все растворы, т. е. многокомпонентные гомогенные системы, обладают некоторыми свойствами, которые зависят практически только от соотношения числа частиц компонентов раствора и не зависят от природы частиц. Точно так же, как общие свойства газов есть свойства идеального газа, а общие свойства кристаллов — это свойства идеального кристалла, общие свойства растворов — это свойства идеального раствора.

Идеальным называется раствор, образованный веществами, имеющими строго одинаковые размеры частиц и строго одинаковую энергию межмолекулярного взаимодействия.

При образовании идеального раствора объем системы и ее энергия не меняются.

Все растворы независимо от агрегатного состояния обладают способностью к диффузии. Диффузией называется свойство вещества равномерно распределяться по всему предоставленному ему объему. Скорость диффузии, т. е. скорость выравнивания концентрации по объему, в газах велика. Например, если осторожно пипеткой накапать немного брома в большую 2—3-литровую колбу, несмотря на то, что пары брома

в 5,5 раз тяжелее воздуха, через несколько часов колба будет равномерно заполнена парами брома. В твердых телах при обычных температурах диффузия длится годами, в жидкостях диффузия растворимого вещества протекает за десятки часов, разумеется для небольших, порядка одного литра объемов растворов.

Если в сосуд налить концентрированный раствор, а поверх него чистый растворитель, то диффузия будет протекать в обоих направлениях — растворенное вещество будет диффундировать в растворитель, а растворитель — в раствор. В конце концов концентрация выравнивается по всему объему.

Можно создать условия, при которых диффузия идет только в одном направлении. Разделим раствор и растворитель пленкой, через которую проходят молекулы растворителя, но не проходят молекулы (или в общем случае — частицы) растворенного вещества. Такая пленка называется полупроницаемой перегородкой. В этом случае возможна только диффузия растворителя в раствор.

Процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку называется осмосом.

Если на конце стеклянной трубки сделать такую перегородку, обернув трубку, например, целлофаном и опустив ее в воду (рис. 8.4), налить внутрь трубки какой-нибудь раствор, например сахара, то вследствие осмоса вода начнет диффундировать в раствор. Для того чтобы получилась полностью однородная система, вся вода должна перейти в раствор. Однако по мере диффузии воды объем раствора возрастает и давление на перегородку со стороны раствора увеличивается. Таким образом, возникает сила — гидростатическое давление, — препятствующая диффузии растворителя, и при некотором давлении наступает равновесие: сколько молекул воды проходит в раствор, столько же выталкивается обратно увеличившимся давлением.

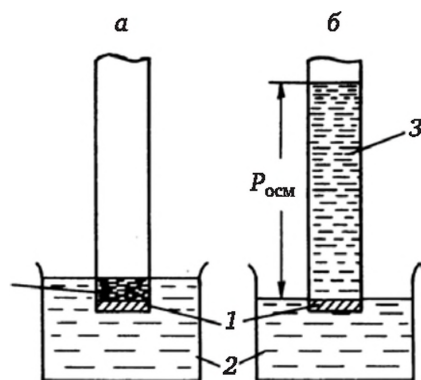


Рис. 8.4. Схема осмоса через полупроницаемую мембрану:

а — начальное состояние системы; б — конечное

Равновесное давление раствора, препятствующее диффузии растворителя через перегородку, называется осмотическим давлением.

Вант-Гофф показал, что для разбавленных молекулярных растворов независимо от природы растворенного вещества и растворителя

$$P_{\text{осм}} = CRT,$$

где $P_{\text{осм}}$ — осмотическое давление; C — молярная концентрация раствора; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная.

Полная аналогия этого уравнения с уравнением состояния идеального газа позволила Вант-Гоффу сформулировать закон.

Осмотическое давление разбавленных идеальных растворов численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы при данной температуре оно в виде газа занимало объем раствора.

Осмотическое давление раствора очень велико, при нормальных условиях для раствора концентрацией 1 моль/л оно в 22,4 раза больше атмосферного.

Еще одним общим для всех жидких растворов свойством является понижение давления насыщенного пара компонентов по сравнению с соответствующими характеристиками чистых веществ. Давление насыщенного пара определяет при данной температуре равновесие между жидким и газообразным состоянием вещества. Это равновесие устанавливается на границе раздела фаз. В любом растворе концентрация молекул в поверхностном слое меньше, чем в чистом веществе, и равновесие может быть достигнуто при меньшем давлении насыщенного пара.

Количественно связь между концентрацией летучего вещества в идеальном растворе и давлением его пара над раствором — неважно, будет ли это вещество растворителем или растворенным веществом — выражается законом Рауля: *при постоянной температуре давление насыщенного пара компонента идеального раствора пропорционально его молярной доле в растворе:*

$$P_i = P_i^0 X_i,$$

где P_i — парциальное давление летучего компонента над раствором; P_i^0 — коэффициент пропорциональности, равный давлению насыщенного пара чистого компонента; X_i — молярная доля компонента.

В системе с неограниченной взаимной растворимостью двух летучих компонентов молярная доля растворенного вещества меняется от 0 до 1, а растворителя — соответственно от 1 до 0. Следовательно, парциальное давление каждого из компонентов такой системы в зависимости от X меняется по линейному закону в пределах $0 \leq P_i \leq P_i^0$. Общее давление также по линейному закону меняется в пределах от P_1^0 до P_2^0 .

Законы Вант-Гоффа и Рауля строго выполняются только в случае бесконечно разбавленных растворов. При увеличении концентрации раствора начинает все больше сказываться взаимодействие частиц растворенного вещества друг с другом и его свойства все больше отклоняются от идеальности. Эти сложные по природе взаимодействия учитывают, заменяя концентрацию компонента C его активностью a : $a = \gamma C$, где γ — коэффициент активности, который зависит от природы компонента, его концентрации, от условий и состава раствора в целом. Коэффициенты активности находят из сравнения измеренных характеристик реального раствора и рассчитанных для него по законам идеальных растворов. При разбавлении растворов $\gamma \rightarrow 1$ и $a \rightarrow C$, что позволяет нам во всех дальнейших рассмотрениях не применять активность, а пользоваться только понятием концентрации, в том числе и для растворов электролитов (см. гл. 15—18), полагая, что обсуждаемые растворы достаточно разбавлены.

Во многих случаях растворенные вещества практически нелетучи по сравнению с растворителем, например, в большинстве растворов твердых веществ в жидкостях. Такие растворы содержат только один летучий компонент — растворитель.

Понижение давления пара растворителя (ΔP) над такими растворами пропорционально молярной доле растворенного вещества:

$$\Delta P = P^0 - P = P^0 - P^0(1 - X) = P^0 X.$$

Отсюда при известной концентрации может быть найдено понижение давления, а главное — по понижению давления может быть рассчитана молярная доля растворенного вещества. Таким образом, открывается возможность определения молекулярных масс нелетучих веществ. Непосредственно измерение ΔP с точностью, необходимой для надежного определения M , — достаточно трудная задача, поэтому обычно используют те следствия, к которым приводит понижение давления пара, а именно изменения в температурах кипения и кристаллизации растворов.

Рассмотрим эти изменения на примере системы, в которой нелетучее вещество растворяется в жидком растворителе, но при кристаллизации не образует с ним твердых растворов. Например, растворы сахара или поваренной соли в воде, ферроцена в эфире, хлорида натрия в расплаве трихлорида алюминия.

Вблизи тройной точки диаграмма состояния любой системы (рис. 8.5) представляется тремя пересекающимися линиями: линией равновесия твердое — газ (1), линией равновесия жидкость — газ (2) и линией равновесия твердое — жидкость (3). Поскольку твердые растворы в нашей системе отсутствуют, линия 1 остается неизменной, тогда как равновесие жидкость — пар над раствором устанавливается при меньшем давлении пара, чем над чистой жидкостью, — линия 4. Так как $\Delta P / P^0 = X$ и не зависит от температуры, то при увеличении P^0

увеличивается и ΔP , поэтому линии 2 и 4 с ростом температуры расходятся.

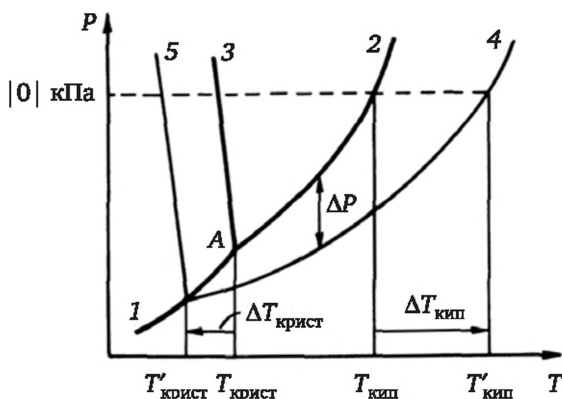


Рис. 8.5. Тип P — T -диаграммы для растворителя и раствора: различия между линиями 2 и 4, 3 и 5 утрировано велики

Линия 4 пересекает линию 1 при такой температуре, которая обязательно лежит, ниже тройной точки A , т. е. температура кристаллизации растворителя из раствора — линия 5 — всегда ниже, чем для чистой жидкости.

При повышении температуры давление пара над раствором растёт, и, когда оно достигнет внешнего давления, раствор кипит. Поскольку давление пара над раствором обязательно понижено по сравнению с давлением над чистой жидкостью, равенство давления пара и внешнего давления будет достигнуто при более высокой температуре, т. е. температура кипения раствора всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя.

Изменения температуры можно измерять гораздо точнее, чем изменения давления, поэтому более широкое применение находят методы определения молекулярной массы растворенного вещества по понижению температуры кристаллизации (криоскопия) или повышению температуры кипения (эбулиоскопия). Как и понижение давления, повышение температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$) и понижение температуры кристаллизации ($\Delta T_{\text{крис}}$) пропорциональны молярной доле растворенного вещества. Для разбавленных растворов, пренебрегая n по сравнению с N , получаем

$$\Delta T_{\text{кип}} = En; \Delta T_{\text{крис}} = Kn,$$

где E и K — эбулиоскопическая и криоскопическая константы, определяемые свойствами растворителя и не зависящие от свойств растворенного вещества.

Обратите внимание на то, что если растворенное в жидкости вещество нелетуче и не образует твердого раствора, то и в газовую, и в твердую фазу переходит только чистый растворитель, а значит, и в процессе

кипения, и в процессе кристаллизации концентрация остающегося раствора увеличивается. Поэтому температура кипения раствора по мере выкипания растворителя обязательно повышается, а не остается постоянной, как при кипении чистой жидкости. Точно так же во время кристаллизации растворителя из раствора температура кристаллизации все время понижается, а не остается постоянной, как при кристаллизации чистого растворителя.

Рассмотрим кристаллизацию жидкой системы, два компонента которой А и В взаимно неограниченно растворимы в жидкой фазе, но кристаллизуются в чистом виде, не образуя твердых растворов. Примерами таких систем могут быть вода — уксусная кислота или кадмий — висмут.

Возьмем вещество А, температура плавления которого T_A , и растворим в нем немного вещества В. Составу раствора соответствует точка *a* на рис. 8.6. При понижении температуры раствора кристаллизация компонента А начнется при $T_a < T_A$. По мере образования кристаллов А концентрация вещества В в растворе будет увеличиваться, а температура кристаллизации еще больше понижаться. Температура кристаллизации А из раствора и его состав будут меняться в соответствии с кривой 1. Точно так же кристаллизация вещества В из раствора А в В, составу которого соответствует точка *b*, начнется при температуре $T_b < T_B$, и далее температура кристаллизации и состав этого раствора будут меняться по кривой 2.

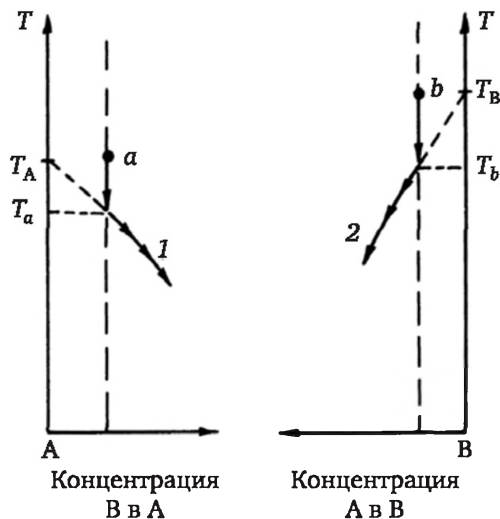


Рис. 8.6. Характер изменения температуры и состава расплава при кристаллизации растворов двух взаимно неограниченно растворимых в жидкой фазе веществ А и В:

T_A и T_B — температуры кристаллизации (плавления) чистых веществ

Обе кривые можно изобразить на одной диаграмме, на которой состав системы дается обычно в молярных процентах от одного чистого компонента до другого. Диаграммы такого вида называются диаграм-

мами состав — свойство. Диаграмму зависимости $T_{пл}$ от состава называют диаграммой плавкости. На рис. 8.7 схематически приведена диаграмма плавкости системы А — В. На рис. 8.7 видно, что кривая кристаллизации А из раствора В в А (кривая 1) и кривая кристаллизации В из раствора А в В (кривая 2) пересекаются при составе, отвечающем точке e , и при температуре, которую обозначим T_e . При понижении температуры от точки a и кристаллизации из раствора компонента А состав раствора меняется по кривой 1, концентрация В в растворе возрастает, и в точке e раствор становится насыщенным по отношению к компоненту В.

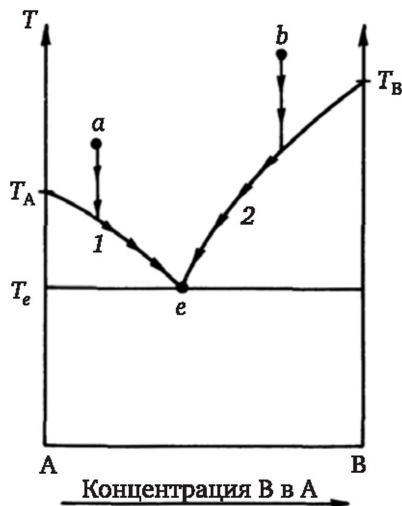


Рис. 8.7. Диаграмма плавкости системы А — В:

T_e — температура кристаллизации эвтектики

При понижении температуры от точки b происходит то же самое — кристаллизуется вещество В, раствор обогащается компонентом А и в точке e становится насыщенным по отношению к А.

При понижении температуры раствора, состав которого отвечает точке e , при температуре T_e раствор оказывается насыщенным по отношению к компоненту А и компоненту В одновременно, и они оба одновременно кристаллизуются из раствора. Такой состав называется эвтектикой, точка e — эвтектической точкой, а T_e — температурой кристаллизации (или плавления, если система нагревается) эвтектики или эвтектической температурой.

Диаграмма плавкости есть сечение при постоянном давлении полной объемной диаграммы состав — свойство, называемой P — T — X диаграммой. Изучением таких диаграмм занимается физическая химия. Их знание для конкретных систем необходимо при разработке технологических схем производств, в которых вещества подвергаются нагреванию, получают из растворов или из газовой фазы, реагируют в этих условиях с другими веществами, образуя растворы, и т. д.

8.5. Особенности химических реакций в жидких системах

Реакции в растворах, особенно жидких, — пожалуй, наиболее распространенный случай химических реакций. В зависимости от стоящей перед химиком задачи реакцию можно провести в водном или неводном растворе, в расплаве солей или металлов и т. д.

В отличие от реакций в газовой фазе в растворах можно в широких пределах менять концентрацию реагирующих веществ. Продукты реакции могут выводиться из раствора либо в виде газа, либо в виде нерастворимых веществ (осадков), что часто облегчает выделение целевого продукта или, наоборот, удаление примесей.

В отличие от твердофазных реакций в растворах за счет броуновского движения и диффузии гораздо легче и полнее (не только по поверхности) осуществляется контакт реагирующих веществ. Как правило, это существенно ускоряет реакции. В то же время реакции в растворах протекают всегда в присутствии достаточно большого количества растворителя, который несомненно принимает то или иное участие в реакции. Образование сольватов или гидратов в водных растворах существенно сказывается на механизме реакции и на состоянии получающихся продуктов. Особенно важно помнить о роли растворителя и учитывать его возможное влияние на ход реакции в случае водных растворов. Этим вопросам будет специально посвящена часть четвертая.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение гомогенной системе, состоящей из двух компонентов.
2. Сироп, используемый при варке варенья, готовят, нагревая до кипения смесь 1 кг сахара и 1 стакана (0,2—0,25 кг) воды. Какие основания имеются для того, чтобы называть получаемый сироп раствором сахара в воде, а не воды в сахаре?
3. Может ли насыщенный раствор быть разбавленным, а ненасыщенный — концентрированным?
4. Приготовлен водный раствор, содержащий 50% (мол.) серной кислоты. Рассчитайте молярность и моляльность раствора и массовую долю (%) H_2SO_4 в нем.
5. Свойства разбавленного раствора газообразного CO_2 в газообразном азоте и разбавленного раствора CO_2 в жидкой воде различаются очень сильно, хотя молекулы CO_2 в обоих случаях друг с другом практически не взаимодействуют. Чем обусловлены различия газовых и жидких растворов?
6. Приведите несколько примеров, подтверждающих правило «подобное растворяется в подобном». Можете ли Вы привести примеры, противоречащие этому правилу?

7. Из закона Генри следует, что объем растворяемого газа не зависит от давления. Растворимость кислорода равна 5 объемам в 100 объемах воды при 0°C. Определите молярную концентрацию растворов, полученных при давлениях 101 и 1010 кПа.

8. Вследствие осмоса пресная вода будет диффундировать через полупроницаемую перегородку в морскую воду. Что будет происходить, если в этих условиях на морскую воду оказать давление большее, чем $P_{\text{осм}}$?

9. Содержание солей во льду на поверхности Северного Ледовитого океана больше или меньше, чем в воде этого океана?

10. Если компоненты А и В имеют близкие температуры плавления, то состав эвтектики близок к 50% (мол.). Как изменится состав эвтектики, если одного из компонентов будет значительно выше, чем другого?

Глава 9

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Вы, конечно, обращали внимание на то, как запотевают оконные стекла? Сначала стекло становится непрозрачным из-за громадного количества мельчайших капелек воды, образующихся на его поверхности, затем капли постепенно укрупняются, наконец, одна из них сдвинулась вниз, соприкоснулась с другой каплей, слилась с ней и побежал «ручеек», захватывая все новые капли и пролагая светлую дорожку на стекле.

Но вот окно очистилось, и мы видим, что на улице туман. Проходит час, два, иногда и несколько суток, а туман не рассеивается. Почему же в тумане капли воды не слипаются?

Чтобы ответить на этот вопрос, оказалось необходимым детально разобраться в том, что происходит при измельчении вещества, каковы особенности поведения систем, в которых очень велики поверхности раздела фаз.

9.1. Коллоидное состояние вещества

Рассматривая свойства жидкостей, мы уже говорили о том, что состояние поверхностного слоя отличается от состояния вещества в объеме (см. параграф 8.1).

Различия в силах взаимодействия молекул внутри жидкости и на ее поверхности приводит, например, к возникновению силы поверхностного натяжения. Именно эта сила заставляет каплю принимать сферическую форму, так как сфера имеет минимальную поверхность при заданном объеме. Она заставляет сливаться капли, так как при этом уменьшается суммарная поверхность.

Наоборот, если каплю разделить на несколько меньших, то при сохранении общего объема общая поверхность капель будет возрастать, и все большая доля вещества будет сосредоточиваться в поверхностном слое. Какая же это доля? Для упрощения вычислений рассмотрим изменение доли атомов, находящихся в поверхностном слое твердого вещества.

Начнем с кубика, длина ребра которого равна 1 см (10^7 нм) и площадь поверхности 6 см^2 . Чтобы иметь возможность сосчитать число атомов в таком кубике, положим, что он сделан, например, из кремния. Плотность кристаллического кремния $2,33 \text{ г/см}^3$, атомная масса 28,0,

следовательно, в 1 см^3 содержится $2,33 / 28 = 0,08$ моль, т. е. $0,08 \times 6,02 \cdot 10^{23} \approx 5 \cdot 10^{22}$ атомов. Радиус атома кремния равен $0,132 \text{ нм}$, значит, на ребре кубика длиной 10^7 нм разместится $10^7 / 0,264 \approx 4 \cdot 10^7$ атомов, на его грани $16 \cdot 10^{14}$ атомов, а на всех шести гранях $96 \cdot 10^{14} \approx 10^{16}$ атомов, доля которых от общего числа составляет $10^{16} / 5 \cdot 10^{22} = 2 \cdot 10^{-7}$. Таким образом, доля атомов кремния, находящихся на поверхности идеального кубика с ребром 1 см , составляет $2 \cdot 10^{-5}\%$.

Измельчим исходный кубик так, чтобы получить кубики с длиной ребра 10 нм . Таких кубиков стало $(10^7 / 10)^3 = 10^{18}$ штук. Их общая поверхность равна $6 \cdot 10^2 \cdot 10^{18} = 6 \cdot 10^{20} \text{ нм}^2 = 600 \text{ м}^2$, т. е. равна площади небольшого садового участка.

Какова теперь доля поверхностных атомов? На ребре длиной 10 нм поместится $10 / 0,264 \approx 40$ атомов, на грани — 1600 атомов и на всей поверхности одного кубика 9600 атомов. Общее число атомов в кубике $40^3 = 64\,000$. Следовательно, доля атомов, находящихся непосредственно на поверхности, составляет теперь уже $\approx 15\%$. Реально в образовании поверхностного слоя участвует не один, а несколько слоев атомов, и свойства вещества, находящегося в виде микрочастиц, состоящих из десятков — сотен тысяч атомов, молекул или ионов, должны в значительной степени определяться свойствами поверхностного слоя. Свойства вещества в мелко раздробленном состоянии должны отличаться как от свойств компактной массы, так и от свойств отдельных атомов, молекул или ионов.

Такое состояние вещества, при котором его свойства определяются свойствами поверхностного слоя, называется коллоидным состоянием. Его изучению посвящен раздел химической науки, называемый коллоидной химией.

Измельчение, или, как говорят в таких случаях, диспергирование вещества всегда происходит в какой-то среде (вакуум — это частный случай), причем как вещество, так и среда могут находиться в разных агрегатных состояниях.

Диспергированное вещество вместе со средой называется дисперсной системой, то, что диспергировано, — дисперсной фазой (их может быть несколько), то, в чем диспергировано, — дисперсионной средой.

Понятие дисперсной системы, строго говоря, включает чрезвычайно широкий круг объектов — от горсти песка или груды щебня до облака или молока. Коллоидные системы являются частным случаем дисперсных систем, в которых степень измельчения уже достаточно велика, но еще не достигла молекулярного уровня.

Дисперсная фаза не обязательно должна представлять собой какие-то частицы или «кусочки». Большая площадь поверхности дисперсной фазы может быть достигнута и другими путями. Например, давно известно, что золото можно раскатать в очень тонкую фольгу.

Золотые пластинки помещают между пергаментными листами и отбивают молотком, доводя толщину листков до 10 нм . Радиус атома золота в металле равен $0,144 \text{ нм}$. Следовательно, такой листок состоит

всего из ≈ 30 атомных слоев и его свойства определяются свойствами поверхности металла.

Другой пример. Каждый из нас в детстве пускал мыльные пузыри, не задумываясь над тем, что ничтожное количество жидкости удается растянуть в пленку, имеющую громадную поверхность. Толщина пленки мыльного пузыря составляет 10—20 нм и соответствует нескольким десяткам молекулярных слоев. Еще тоньше пленка керосина, который, растекаясь по поверхности воды, образует практически мономолекулярный слой.

Поверхностный слой не обязательно должен быть плоским — это может быть, например, совокупность поверхностей пор в твердом веществе, скажем, в активированном угле, или совокупность поверхностей жидких пленок в пене.

Наконец, еще один способ диспергирования вещества — образование нитей, диаметр которых соизмерим с диаметром молекул.

Таким образом, предметом изучения коллоидной химии оказываются не только собственно коллоидные системы, в которых дисперсная фаза измельчена до частиц диаметром 1—100 нм, но и любые другие системы, состояние и поведение которых определяются состоянием и поведением поверхностей раздела фаз.

По признаку агрегатного состояния соприкасающихся фаз дисперсные системы делятся на следующие типы:

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Название	Примеры
Жидкая	Газовая	Ж/Г	Аэрозоль	Туман; облака
Твердая	Газовая	Т/Г	Аэрозоль	Дым; пыль
Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсия	Молоко; майонез
Твердая	Жидкая	Т/Ж	Золь	Взвеси твердых веществ в природных водах; коллоидные растворы металлов в воде
Газовая	Жидкая	Г/Ж	Пена	Мыльная пена
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Гель	Почвы; жемчуг
Твердая	Твердая	Т/Т	Гель	Керметы; сплавы
Газовая	Твердая	Г/Т	Гель	Силикагель; активированный уголь

Обязательным условием образования дисперсных систем является взаимная нерастворимость веществ, образующих систему. Например, в воде как дисперсионной среде можно получить коллоидные растворы металлов (Au, Ag), неметаллов (S, Se), оксидов (Fe_2O_3), кислот (H_2SiO_3), но нельзя получить коллоидные растворы хлора, сульфата меди, серной кислоты или оксида натрия. Однако практически для любого вещества можно подобрать дисперсионную среду, в которой его растворимость будет так мала, что существование коллоидного раствора становится возможным. Например, можно получить коллоидные растворы хлорида натрия в бензоле или сахара в бензине.

Разумеется, во многих случаях растворимость диспергируемого вещества в дисперсионной среде вполне заметна, и тогда дисперсионная среда по сути является его насыщенным раствором.

Примерами подобных систем могут служить водные коллоидные растворы таких солей, как AgCl или BaSO_4 . Растворимость этих солей, хотя и мала, но вполне заметна и может быть точно определена. Другой пример — система вода — воздух. Образование тумана происходит, как правило, из пересыщенного водяным паром воздуха, но заметная доля воды (насыщенный пар) остается в воздухе в виде истинного газового раствора.

Вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды на поверхности раздела фаз взаимодействуют друг с другом за счет межмолекулярных сил. В зависимости от природы веществ эти взаимодействия могут быть различными. Если силы взаимодействия велики, то на поверхности диспергируемой фазы образуется прочная сольватная оболочка, способствующая, как и при образовании истинных растворов, уменьшению взаимодействия между частицами диспергируемой фазы и тем самым переходу ее в раствор. В частности, способностью самопроизвольно переходить в коллоидное состояние обладают так называемые бентонитовые глины. Попадая в воду, они сильно набухают, так как каждая частичка минерала покрывается гидратной оболочкой. Между гидратированными частицами проникает дополнительное количество воды, частицы разобщаются и переходят в коллоидное состояние.

9.2. Поверхностный слой и поверхностные явления

Как ни парадоксально это может звучать, но мы в своей жизни видим и осязаем только поверхности, поверхностные слои. Например, сейчас Вы видите белую поверхность бумажного листа, и чем больше ее (поверхности) отражающая способность, тем белее лист, тем более четко видна на нем поверхность типографской краски, которая, в свою очередь, должна максимально поглощать свет.

Входя в реку, мы ощущаем упругую поверхность воды и гладкую поверхность камешков на дне реки. В толще воды мы видим поверхность воздушного пузырька, поднимающегося вверх, и поверхность частички ила, оседающей на дно.

При проведении химических реакций, при изучении химических взаимодействий требования к состоянию поверхности часто диаметрально противоположны. Так, если внутренняя поверхность некоторого сосуда, «вместилища», служит лишь «ограничителем» объема гомогенной системы, то отсутствие каких бы то ни было химических взаимодействий системы с такой поверхностью является необходимым условием при выборе материала сосуда и при формировании поверхности. Как правило, это гладкие, полированные поверхности.

Если же реакция протекает с участием поверхности, как это бывает в гетерогенных системах, то возможно большая площадь контакта поверхностей раздела фаз есть необходимое условие для обеспечения

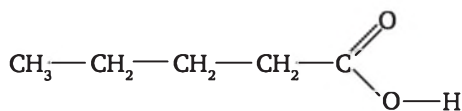
высокой скорости гетерогенной реакции. В этих случаях стараются получить как можно более неровные, шероховатые поверхности.

Состояние поверхностного слоя и, прежде всего, поверхностное натяжение существенно зависит от ряда факторов. Рассмотрим их влияние на примере поверхности раздела вода — воздух. Поверхностное натяжение σ воды уменьшается с ростом температуры от 75,6 мН/м при 0°C до 58,9 мН/м при 100°C. В критической точке (см. параграф 8.1) $\sigma = 0$, и поверхность раздела между жидкостью и паром исчезает. Такая зависимость σ от температуры характерна для всех чистых веществ.

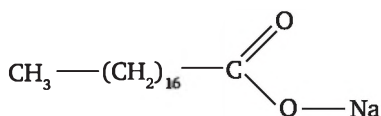
Поверхностное натяжение существенно зависит от чистоты жидкости. Неорганические вещества, хорошо растворимые в воде, практически не меняют ее поверхностного натяжения. В то же время существует большое число органических веществ, вызывающих понижение σ на границе вода — воздух. Вот некоторые примеры. Значения σ приведены для $\approx 1\%$ -ных растворов при 20°C, когда $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 73$ мН/м.

Растворенное вещество	NaCl	HNO ₃	NaOH	Уксусная кислота	Пропионовая кислота	Фенол
σ	74	72	74	70	65	60

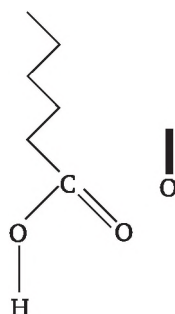
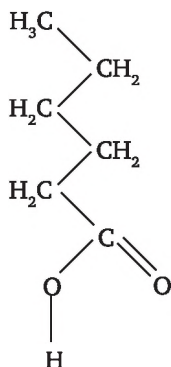
Вещества, понижающие поверхностное натяжение воды, получили название поверхностно-активных веществ — ПАВ. Молекулы ПАВ состоят из двух частей — неполярной углеводородной цепи, лиофобной по отношению к воде (гидрофобной) и полярной лиофильной (гидрофильной) группы на ее конце. Примерами таких веществ могут служить валериановая кислота, соли так называемых жирных кислот (такие соли составляют основу обычного мыла) и некоторые другие вещества подобного типа.



валериановая кислота



натриевая соль стеринаевой кислоты



капроновая кислота

На рис. 9.1 приведена зависимость σ от концентрации для первых пяти членов ряда карбоновых кислот. Как видно, влияние кислоты на σ тем больше, чем длиннее углеводородная цепь.

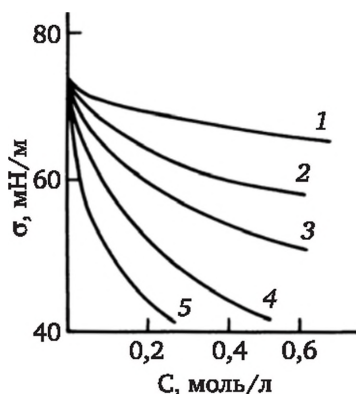


Рис. 9.1. Зависимость поверхностного натяжения σ растворов карбоновых кислот от их концентрации:

- 1 — муравьиная $\text{H}-\text{COOH}$; 2 — уксусная CH_3-COOH ; 3 — пропионовая $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{COOH}$; 4 — масляная $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$; 5 — валиериановая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$

Пожалуйста, сделайте сами такой несложный опыт. Приготовьте по несколько капель растворов: 1) поваренной соли и 2) стирального порошка или просто хозяйственного мыла. Возьмите тарелку, налейте в нее воды и «испачкайте» ее поверхность каким-либо порошком — тальком, пудрой, зубным порошком или мукой. Важно, чтобы порошок образовал на поверхности воды видимую пленку. Капните на эту пленку каплю раствора соли. Капля пробивает пленку и утонет — растворилась в воде. Теперь капните каплю раствора мыла. Пленка моментально оттесняется к краю тарелки и в том месте, где упала капля, образуется чистое «окно». В первом случае Вы добавили каплю раствора поверхностно-инактивного вещества, во втором — раствор ПАВ.

В растворах ПАВ возникают две тенденции: гидрофобные части молекул ПАВ стремятся покинуть водную среду и перейти в среду с менее полярными молекулами — воздушную или образовать самостоятельную фазу. В то же время гидрофильные части — карбоксильные, гидроксильные, аминогруппы или заряженные концы длинных анионов органических кислот сильно взаимодействуют с полярными молекулами воды. В результате действия этих двух тенденций молекулы ПАВ концентрируются на поверхности раствора так, что их полярные части «погружены» в воду, а неполярные — «вытолкнуты» из нее.

Изменение концентрации вещества на границе раздела фаз называется адсорбцией. Количественной мерой адсорбции является поверхностный избыток вещества, равный разности его концентраций в поверхностном слое и в таком же слое внутри объема раствора — Γ («гамма»).

В случае ПАВ $\Gamma > 0$, адсорбция положительна, в случае большинства неорганических веществ, например хлорида натрия, $\Gamma < 0$, адсорбция отрицательна. Γ зависит от температуры и концентрации адсорбируемого вещества. Пример изотерм адсорбции для некоторых ПАВ приведен на рис. 9.2. По мере увеличения концентрации поверхностный избыток стремится к некоторому пределу (предельной адсорбции). Подчеркнем, что такая зависимость адсорбции от концентрации характеризует идеализированную систему: в рассматриваемых случаях поверхностный избыток очень велик и можно принять $\Gamma = C_{\text{пов}} - C_{\text{об}} \approx C_{\text{пов}}$. Так, одна капля раствора мыла в тарелке с водой создает поверхностный избыток, уже близкий к пределу. Наличие такого предела в каждом случае понятно: поверхность насыщается молекулами ПАВ, однако то, что для всех указанных на рисунке кислот предельное значение одно и то же, может показаться странным. Действительно, Γ_{∞} связана с числом молекул ПАВ на единице поверхности, и если Γ_{∞} не зависит от длины углеводородного радикала, то это значит, что в пределе на единице поверхности помещается одно и то же число молекул независимо от их размера.

На рис. 9.3 показано, как по мере увеличения концентрации молекулы ПАВ на поверхности воды «выстраиваются вертикально» и тогда площадь, занимаемая молекулой, определяется не ее длиной, а ее диаметром, который, очевидно, не зависит от длины углеводородной цепи.

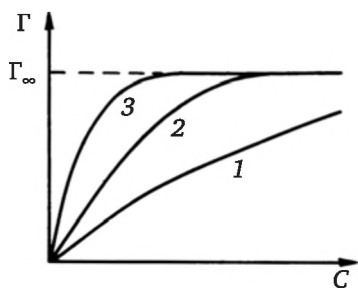


Рис. 9.2. Изотермы адсорбции различных ПАВ:

- 1 — пропионовая кислота;
- 2 — валериановая кислота;
- 3 — капроновая кислота

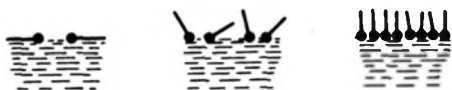


Рис. 9.3. Расположение молекул ПАВ на поверхности жидкости при различных их концентрациях в поверхностном слое

Изменение поверхностного натяжения воды на границе с другими фазами, вызываемое добавлением ПАВ, приводит к изменению смачиваемости этих фаз водой, что оказывается чрезвычайно важно в целом ряде случаев. Рассмотрим два из них.

Стирка. Грязь на волокнах ткани — это капельки жира или масла с включенными в них твердыми частицами. Масло — вещество, молекулы которого образованы в основном ковалентными неполярными связями — не очень хорошо смачивает волокно, молекулы которого в основном полярны. Добавление к этой системе воды мало что меняет

в общей системе взаимодействий, так как разница в значениях поверхностного натяжения воды и масла велика.

Если же в воде содержатся ПАВ, например соли жирных кислот, образующие мыло, характер взаимодействия веществ заметно меняется (рис. 9.4). Молекулы ПАВ адсорбируются и на поверхности волокна, и на поверхности масла. При этом создаются такие условия, при которых межфазное натяжение на границе масло — волокно становится больше, чем межфазное натяжение на границе раствор ПАВ — волокно.

В результате масло хуже смачивает волокно, собирается в капли и переходит в коллоидное состояние в водную среду. Таким образом поверхность волокна очищается от грязи.

Химики синтезировали большое число специальных ПАВ — синтетических моющих средств, получивших общее название детергентов, одни из которых лучше всего удаляют грязь с волокон хлопка, другие — с волокон шелка, шерсти или искусственных волокон.

Флотация. Известно, что если осторожно положить швейную иглку на поверхность воды, то игла не тонет. Металл не смачивается водой, и поверхностное натяжение воды не дает игле утонуть. Игла, сделанная из стекла или кварца, которые хорошо смачиваются водой, немедленно утонет, так как поверхностная пленка будет «обволакивать» стеклянную иглу. Избирательная смачиваемость веществ лежит в основе процесса, называемого флотацией.

Пусть в воде находятся во взвешенном состоянии частицы двух веществ: А (хорошо смачивается водой) и Б (плохо смачивается). Через такую взвесь поднимаются пузырьки воздуха (рис. 9.5). Частица А, попавшая на поверхность пузырька, будет втягиваться обратно в объем воды. Частица Б, наоборот, будет выталкиваться внутрь пузырька. Поднимаясь на поверхность, пузырек захватит с собой частицы Б.

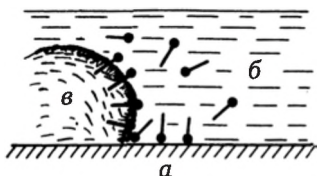


Рис. 9.4. Распределение ПАВ при стирке:

а — поверхность волокна;
б — мыльный раствор; в — капля масла

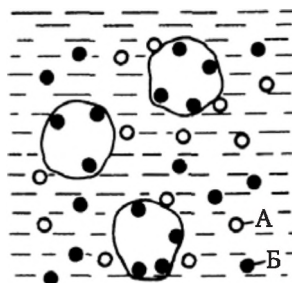


Рис. 9.5. Схема распределения при флотации гидрофильной (А) и гидрофобной (Б) частиц

Флотацию применяют, в частности, для обогащения сульфидных руд. Мелко раздробленную породу помещают в чан с водой, образуя пульпу, через которую снизу продувают ток пузырьков воздуха. В воду добавляют ПАВ, увеличивающие разницу в межфазном натяжении между

фазами вода — руда и способствующие образованию пены. Сульфидные руды гидрофобны, поэтому частицы руды захватываются пузырьками воздуха и вместе с пеной выносятся на поверхность, а гидрофильные частицы пустой породы — различные силикаты — остаются в водном слое. С помощью флотации от пустой породы отделяют не только руды, но и такие полезные ископаемые, как сера, уголь, тальк и др. Флотацию применяют и для очистки воды от твердых взвесей.

Адсорбция ПАВ происходит на самых разных поверхностях, и это широко используется на практике. Так, карбоновые кислоты хорошо адсорбируются на поверхности металла, и добавление таких ПАВ в смазочные масла заметно повышает эффективность смазки, поскольку скольжение происходит между концами гибких неполярных цепей (рис. 9.6). Минимальное значение коэффициента трения достигается при добавлении в масло всего 5% ПАВ (по массе).

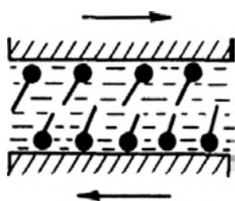


Рис. 9.6. Молекулы ПАВ в смазке между трущимися деталями

Итак, адсорбция ПАВ в поверхностном слое жидкости на границе раздела фаз приводит к заметным изменениям взаимодействия веществ как в поверхностных слоях, так и самих поверхностных слоев в межфазной области.

Обратимся теперь к фазе, находящейся по другую сторону границы раздела фаз, — газовой фазе. Как правило, эта фаза тоже представляет собой раствор, содержащий различные вещества, примером тому может быть воздух. Молекулы газов, сталкиваясь с поверхностью жидкой фазы, либо отражаются от нее, либо переходят в раствор.

Иначе обстоит дело на поверхности раздела твердая фаза — газ. Если поверхность жидкости даже на молекулярном уровне можно рассматривать как идеальную плоскость, то поверхность твердого тела, особенно кристаллического, крайне неровная — углы граней, вершины полиэдров, различные дефекты решетки являются особыми точками кристалла. Атомы и молекулы твердого тела, находящиеся в таких точках, испытывают воздействие несбалансированных сил — их координационные, а часто и валентные возможности оказываются не реализованы, и они охотно взаимодействуют с молекулами газов, которые прочно адсорбируются именно на таких особых, активных центрах поверхности твердого тела.

Удобной моделью для рассмотрения процессов адсорбции газов твердыми телами является поверхность металла. При столкновении молекул газа с поверхностью металла возможны четыре случая:

1) упругий удар — молекула газа отражается от поверхности металла под углом, равным углу падения, — адсорбции нет; 2) молекула газа задерживается на поверхности, взаимодействуя с ней силами Ван-дер-Ваальса — физическая адсорбция; 3) молекула газа взаимодействует с конкретными валентно- или координационно-ненасыщенными атомами поверхности, образуя непрочные химические связи, — химическая адсорбция; 4) молекула газа образует с металлами устойчивое химическое соединение и прочно удерживается на поверхности — происходит хемосорбция.

Время задержки молекулы на поверхности — время адсорбции τ тем больше, чем больше энергия взаимодействия:

$$\tau = \tau_0 e^{E / RT},$$

где τ_0 — постоянная, зависящая от природы адсорбируемого газа; E — энергия (теплота) адсорбции; T — температура.

Для «физической» адсорбции характерны малые теплоты и времена адсорбции ($< 10^{-5}$ с), для «химической» — большие.

Экспериментально установлено: 1) из металлов наилучшей адсорбционной способностью обладают переходные металлы центральной части периодической системы; 2) адсорбируемые газы по значению τ можно расположить в определенный ряд, который сохраняется для большинства металлов.

Вот некоторые примеры (знак «+» указывает на заметную адсорбцию, знак «-» — на ее отсутствие):

Металлы	Ряд адсорбируемых газов по значению τ												
	O ₂	>	C ₂ H ₂	>	C ₂ H ₄	>	CO	>	H ₂	>	CO ₂	>	N ₂
Ti, Cr, W, Fe, Ni	+		+		+		+		+		+		+
Pd, Pt	+		+		+		+		+		-		-
Al, Cu	+		+		+		+		-		-		-
Zn, Cd, Sn, Pb, Bi	+		-		-		-		-		-		-

Как видно, лучше всего адсорбируется кислород. С металлами первой строки он фактически образует прочные оксиды — адсорбция протекает необратимо. Азот адсорбируется хуже других газов.

Адсорбция газов на металлах является одной из существенных стадий в механизме гетерогенного катализа, например при гидрировании непредельных органических соединений на никелевом катализаторе, при окислении SO₂ до SO₃ или при синтезе и последующем окислении аммиака на платиновых катализаторах (см. параграф 13.8).

При адсорбции газов на поверхности твердых тел общее количество поглощенного газа будет тем больше, чем больше поверхность адсорбента, увеличение которой может быть достигнуто в результате измельчения вещества. Поэтому в промышленности применяют специальные методы приготовления мелкодисперсных веществ. Например, сжигание

тетрахлорида кремния в водородно-кислородной горелке при быстром охлаждении продуктов позволяет получить порошок SiO_2 (аэросил), состоящий из сферических частиц диаметром ≈ 1000 нм и удельной поверхностью $\approx 100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Другим способом увеличения поверхности может быть создание пористых тел аэрогелей, т. е. таких систем, в которых твердое вещество в виде переплетающихся поверхностей с открытыми каналами диспергировано в газовой фазе. Наиболее важными пористыми адсорбентами являются активированный уголь, силикагель и цеолиты.

Еще Шееле в начале XVIII в. обратил внимание на способность обугленных костей поглощать большое количество газов. Применение в Первой мировой войне отравляющих веществ (ОВ) потребовало создания средств защиты от них. В 1915 г. Н. Д. Зелинский разработал технику получения активированного (активного) угля, на основе которого был создан противогаз.

Удельная поверхность активных углей очень велика — до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, они хорошо поглощают тяжелые малополярные пары и газы, особенно углеводороды, но плохо — пары воды, т. е. являются гидрофобным адсорбентом. Поэтому он хорошо поглощает малополярные вещества из водных растворов.

Силикагель представляет собой аэрогель кремниевой кислоты. Это гидрофильный адсорбент, хорошо поглощающий пары воды и другие полярные газы. Он широко применяется для удаления воды из малополярных жидкостей.

Цеолиты — алюмосиликатные структуры с трубчатыми каналами, диаметр которых в зависимости от состава варьирует от 0,3 до 1,5 нм. В эти каналы могут проникать сравнительно небольшие по размерам молекулы многих веществ. Но прочно удерживаться в канале могут только молекулы «подходящего» размера. Используя разные по составу цеолиты, можно вести избирательную адсорбцию, и поэтому цеолиты называют еще молекулярными ситами.

До сих пор мы говорили об адсорбции молекул. Неполярных или полярных, но молекул. Если адсорбент образован веществом с полярными связями, то его поверхность должна нести некоторый избыточный заряд, а значит, на ней могут адсорбироваться не только полярные молекулы, но и ионы.

9.3. Двойной электрический слой и электрокинетические явления

Мы уже говорили о реакции, протекающей при сливании растворов хлорида натрия и нитрата серебра (см. параграф 5.2) с образованием гетерогенной системы $\text{AgCl}(\text{кр}) + \text{раствор}$. Давайте еще раз вернемся к этой реакции и более детально обсудим, что будет происходить, если при сильном перемешивании добавить к раствору AgNO_3 несколько капель разбавленного раствора NaCl . После достижения некоторой

критической концентрации ионов хлора из раствора начнет выделяться твердая фаза AgCl . Поскольку концентрация ионов хлора мала, то в некотором микрообъеме их не хватает для образования крупных кристаллов и возникают коллоидные частицы AgCl , что заметно по появлению опалесценции¹ раствора.

Рассмотрим состояние такой отдельной частицы в толще раствора. Все ионы Cl^- , находившиеся вблизи нее, использованы для построения самой частицы, но ионов Ag^+ в растворе еще очень много, и они «достраивают» поверхностный слой, т. е. адсорбируются на поверхности, создавая на ней избыточный положительный заряд (рис. 9.7). Остальные ионы раствора взаимодействуют теперь с заряженной частицей — ионы противоположного знака (NO_3^-) притягиваются к ней, одноименные ионы (Ag^+) отталкиваются. В результате вокруг частицы образуется двойной электрический слой (ДЭС): одна его часть — это ионы непосредственно на поверхности частицы (потенциалобразующие ионы), вторая — противоионы, находящиеся в растворе и создающие вокруг частицы «ионную атмосферу» (рис. 9.8).

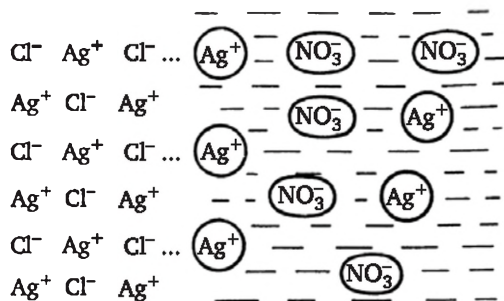


Рис. 9.7. Схема образования двойного электрического слоя на поверхности коллоидной частицы хлорида серебра

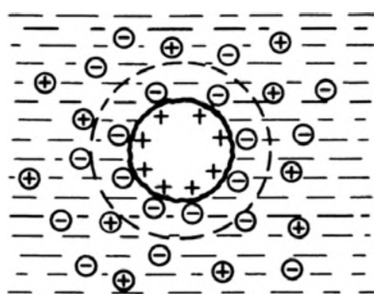


Рис. 9.8. Образование ионной атмосферы вокруг частицы с положительными потенциалобразующими ионами:
пунктиром показана граница скольжения коллоидной частицы в дисперсионной среде

¹ Опалесценция — рассеяние света частицами коллоидных размеров. Раствор еще остается прозрачным на просвет, но рассеяние света заметно, если смотреть на раствор под углом 90° к падающему свету.

Можно считать, что потенциалобразующие ионы закреплены на поверхности достаточно жестко, тогда как противоионы подвижны, непрерывно диффундируют из раствора и в раствор, образуя диффузный слой. Если теперь в полученную систему ввести электроды и приложить к ним разность потенциалов, то заряженные положительно коллоидные частицы начнут двигаться к катоду и осаждаться на нем. Явление переноса коллоидных (и не только коллоидных, но и более крупных) частиц в электрическом поле получило название электрофореза.

В процессе электрофореза могут переноситься значительные массы веществ. Например, таким способом наносят изолирующие оксидные слои на нагреватели катодов радиоламп и даже формуют на соответствующих подложках фарфоровую посуду.

Совершенно очевидно, что двойной электрический слой может создаваться не только на внешней поверхности частицы, но и на внутренней поверхности капилляров и пор. В этом случае наложение электрического поля приведет к перемещению ионов, что в свою очередь заставляет двигаться и связанные с ионами молекулы воды. Иными словами, перемещение ионов по капиллярам сопровождается перемещением всего раствора. Например, если в U-образную трубку (рис. 9.9) насыпать пористого или мелкокристаллического вещества, налить раствор электролита и приложить разность потенциалов, то уровень раствора в одном колене начнет подниматься, а в другом — опускаться. При разности потенциалов ≈ 100 В разница уровней может достигать десятков сантиметров. Перемещение растворов по капиллярам и порам в электрическом поле называется электроосмосом.

Все эти явления связаны с существованием ДЭС и называются электрокинетическими явлениями.

Одной из количественных характеристик потенциала поверхности служит электрокинетический потенциал, или дзета-потенциал. ζ -потенциал, определяемый из электрокинетических процессов, как правило, не равен потенциалу поверхности, а несколько меньше его, так как при электрокинетических явлениях вместе с частицей переносится и ближайший к ней слой противоионов (рис. 9.10).

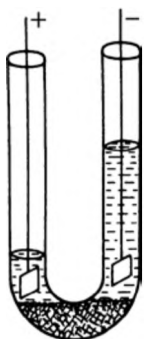


Рис. 9.9. Схема электроосмоса

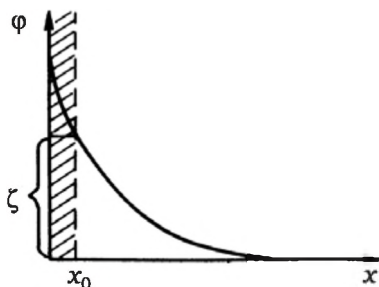


Рис. 9.10. Изменение потенциала по мере удаления от поверхности коллоидной частицы:

x_0 — граница скольжения (см. рис. 9.8), которой соответствует ζ -потенциал

Электрокинетические явления наблюдаются не только в водных растворах, но и в любых других средах. Электрические свойства играют важную роль в стабилизации дисперсных систем.

9.4. Устойчивость дисперсных систем

Обсуждая состояние и поведение коллоидных систем, мы пока не касались вопроса об их устойчивости, т. е. возможности самопроизвольного разделения фаз. Казалось бы, что соприкосновение двух капель коллоидной эмульсии или любых других коллоидных частиц должно привести к их слиянию, слипанию, так как это ведет к уменьшению общей поверхности. Однако такого не происходит. Например, в Англии хранятся коллоидные растворы золота, приготовленные еще в начале XIX в. М. Фарадеем. За более чем 150 лет они не изменили своих свойств, что свидетельствует о достаточно большой устойчивости таких систем.

Рассмотрим силы, действующие на частицу дисперсной фазы, находящуюся в дисперсионной среде. Размеры и масса коллоидных частиц таковы, что наряду с молекулами дисперсионной среды они участвуют в броуновском движении. Средняя величина перемещения коллоидной частицы $\bar{\Delta}$ аналогична длине свободного пробега молекулы и зависит от температуры T , вязкости среды η , размера частицы (радиуса) r и времени наблюдения τ :

$$\bar{\Delta} = \sqrt{RT\tau / (3N\pi\eta r)}.$$

Наличие броуновского движения при отсутствии других сил приводит к диффузии коллоидных частиц в объеме раствора и к выравниванию их концентрации по всему объему. Реально такое состояние системы должно получиться в условиях невесомости на орбитальных космических станциях.

В земных условиях на систему всегда действует сила тяжести, заставляющая коллоидные частицы двигаться вниз (или вверх, если плотность дисперсной фазы ρ_{ϕ} меньше, чем плотность дисперсионной среды $\rho_{\text{ср}}$).

Свободное движение частиц под действием гравитационного поля называется седиментацией. Скорость седиментации v пропорциональна ускорению силы тяжести g и зависит от вязкости среды η и размера частицы (радиуса) r :

$$v = g \cdot 2r^2(\rho_{\phi} - \rho_{\text{ср}}) / 9\eta.$$

Временные интервалы, необходимые для седиментации водных золей золота и бензола на одинаковую величину, приведены ниже,

Радиус частиц, нм	Шарики золота, седиментация вниз	Шарики бензола, седиментация вверх
10^5 (0,1 мм)	2,5 с	380 с = 6,3 мин
10^3	4,2 мин	636 мин = 10,6 ч

Окончание таблицы

Радиус частиц, нм	Шарики золота, седиментация вниз	Шарики бензола, седиментация вверх
10^2	7 ч	53 ч = 4,4 сут
10^1	29 сут	4380 сут = 12 лет
1,5	3,5 года	540 лет = 5,4 века

Таким образом, коллоидные частицы под действием силы тяжести стремятся осесть на дно сосуда (или всплыть), тогда как броуновское движение стремится распределить частицы равномерно по всему объему.

В результате совместного действия этих двух факторов в системе устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие — закономерный и не зависящий от исходных условий градиент числа частиц по высоте. Зависимость этого градиента от параметров системы выражается уравнением, определяющим отношение концентраций частиц C_1 / C_2 на высотах h_1 и h_2 , отсчитанных от некоторого условного нуля, например от дна сосуда или поверхности раствора:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = (h_2 - h_1) \frac{mgN}{RT} \cdot \frac{(\rho_{\phi} - \rho_{cp})}{\rho_{\phi}}.$$

Это уравнение справедливо для любой системы, в которой частицы, находящиеся в броуновском движении, испытывают действие силы тяжести. В частном случае в качестве таких частиц можно рассматривать молекулы газов, находящиеся в атмосфере Земли в ее гравитационном поле. В этом случае

$$\ln(C_1 / C_2) = (h_2 - h_1)Mg / RT,$$

где $M = mN$ — молекулярная масса газа.

Характеристической величиной градиента седиментационно-диффузионного равновесия является разность высот ($h_{1/2}$), на которых концентрация отличается в 2 раза, т. е. $C_1 / C_2 = 2$. Для газов в атмосфере $h_{1/2} \approx 5,5$ км, для истинных жидких растворов ($M = 10^2 \div 10^3$), эта величина составляет несколько сотен метров, для растворов высокомолекулярных соединений ($M = 10^4 \div 10^5$) — десятки метров. Если учесть, что даже малейшие температурные градиенты приводят к возникновению конвекционных потоков и нарушению седиментационно-диффузионного равновесия, то становится очевидно, что в молекулярных, истинных жидких растворах градиент концентрации по высоте практически отсутствует, как бы ни были велики сосуды. Иное дело коллоидные системы, где массы частиц достаточно велики ($M = 10^7 \div 10^8$). Для таких систем $h_{1/2}$ составляет доли миллиметра. Например, для водного золя золота с диаметром частиц 50 нм $h_{1/2} \approx 300$ мкм, а для частиц с диаметром 63 нм — всего около 80 мкм.

В системе с установившимся седиментационно-диффузионным равновесием частицы в броуновском движении должны непременно

сталкиваться друг с другом. Очевидно, что система окажется устойчивой только в том случае, если эти столкновения будут упругими, иначе частицы начнут слипаться, укрупняться, равновесие нарушится, и дисперсная фаза выделится из раствора.

Процесс слипания частиц, сопровождающийся потерей седиментационной устойчивости, разрушением дисперсной системы и полным разделением фаз, называется коагуляцией.

Рассмотрим более детально, что происходит при сближении двух коллоидных частиц. В предыдущем параграфе мы говорили, что коллоидные частицы несут на поверхности некоторый заряд, знак которого определяется химической природой поверхностных атомов, молекул или ионов. Если все коллоидные частицы одинаковы по природе, то поверхностный заряд всех частиц будет иметь один и тот же знак.

Современная теория рассматривает коагуляцию как результат действия ван-дер-ваальсовских сил притяжения и электростатических сил отталкивания. Суммарное действие этих сил приводит к немонотонному изменению энергии взаимодействия как функции расстояния между частицами (рис. 9.11). Чем больше ζ -потенциал на поверхности частиц, тем, при прочих равных условиях, выше энергетический барьер E_6 на кривой суммарной энергии. В такой ситуации частицы отталкиваются друг от друга, и при ζ -потенциале, равном или большем 30—40 мВ, коллоидный раствор устойчив.

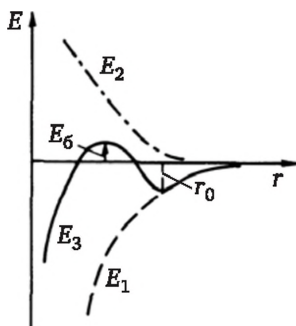


Рис. 9.11. Энергия взаимодействия коллоидных частиц в зависимости от расстояния между ними:

E_1 — ван-дер-ваальсовская энергия притяжения; E_2 — энергия электростатического отталкивания; E_3 — суммарная энергия взаимодействия;
 E_6 — энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц;
 r_0 — минимальное расстояние между частицами

Значение ζ -потенциала очень сильно зависит от количества и заряда ионов, находящихся в растворе. Введение в коллоидную систему индифферентного электролита всегда приводит к уменьшению толщины ионной атмосферы и уменьшению ζ -потенциала. На значениях энергии взаимодействия это сказывается таким образом, что E_6 уменьшается и равновесное расстояние между частицами (r_0) также уменьшается. Уменьшение ζ -потенциала до ≈ 15 мВ приводит к тому, что E_6 практиче-

ски исчезает, и тогда любое столкновение ведет к слипанию частиц — наступает коагуляция. Если к такой системе продолжать добавлять электролит, то во многих случаях происходит перезарядка двойного электрического слоя, отталкивание между частицами вновь увеличивается и выпавший осадок дисперсной фазы опять переходит в золь.

Самопроизвольное образование коллоидной системы при добавлении к разделенным фазам каких-либо веществ называется пептизацией.

В роли таких добавок — пептизаторов — могут выступать не только электролиты, но и ПАВ. Адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, молекулы ПАВ создают механический барьер, который препятствует сближению частиц и стабилизирует тем самым коллоидную систему.

Следует подчеркнуть, что свойствами коллоидных систем обладают и многие истинные растворы высокомолекулярных веществ — растворы каучука в углеводородах, крахмала или желатина в воде, растворы белков и других больших органических молекул. Подчеркивая роль и значение коллоидных систем в процессах жизнедеятельности, чл.-корр. АН СССР И. И. Жуков очень образно назвал человека «шагающим коллоидом».

Не только сами живые организмы, но и среда их обитания теснейшим образом связаны с дисперсными системами: образование и разрушение почвы и облаков; седиментация осадков в устьях рек; образование смога в крупных промышленных центрах — все эти природные явления определяются законами поведения дисперсных систем.

Контрольные вопросы и задания

1. В сельском доме топится печь. Из трубы идет дым. Глядя на него, что Вы видите: дисперсную или коллоидную систему? Что является в этом случае дисперсионной средой? Одна или несколько дисперсных фаз содержится в дыме?

2. Можно ли получить коллоидные растворы, диспергируя в воде следующие вещества: KCl , SiO_2 , Na , S , FeS , Br_2 , крахмал?

3. Как, по-Вашему, располагаются молекулы ПАВ в пленке мыльного пузыря — на внешней ее поверхности, на внутренней или с обеих сторон?

4. Добавляя по каплям воду в стакан полный до краев, можно налить воду «горой» выше краев стакана. Что будет, если на эту «гору» капнуть каплю мыльного раствора?

5. Если на поверхности вымытой стеклянной посуды видны капли воды, то можно утверждать, что посуда вымыта плохо. А как должна выглядеть мокрая поверхность хорошо вымытого стекла? Можно ли проделать описанный в п. 4 опыт с хорошо вымытым стаканом?

6. Трубка заполнена наполовину активированным углем, а наполовину силикагелем. Через трубку пропущен ток влажного воздуха с примесью паров бензина. Как распределятся вода и бензин между адсорбентами?

7. В одном из опытов получен аэросил с удельной поверхностью $297 \text{ м}^2/\text{г}$. Полагая, что на поверхности частиц остается мономолекулярный слой воды и что одна молекула адсорбированной воды занимает на поверхности площадь 106 нм^2 , рассчитайте массу воды, адсорбированной навеской аэросила, равной $0,357 \text{ г}$.

8. Коллоидное состояние сульфата бария получено путем добавления раствора ацетата бария к избытку раствора сульфата лития. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности частиц?

9. Как известно, глубина Тихого океана достигает $11\,000 \text{ м}$. Является ли это достаточным условием для того, чтобы реально наблюдать седиментационно-диффузионное равновесие ионов?

Глава 10

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ФАЗАМИ

10.1. Закон распределения

С проявлением этого закона мы уже встречались, когда обсуждали растворимость газов в воде (см. параграф 8.3), которая в соответствии с законом Генри пропорциональна парциальному давлению растворяющегося газа: $C_i(\text{ж}) = K_f P_i$. В свою очередь его концентрация в газовой фазе над раствором тоже пропорциональна парциальному давлению: $C_i(\text{г}) = P_i / RT$. Следовательно, полагая температуру постоянной, можно записать: $C_i(\text{ж}) / C_i(\text{г}) = K_f / RT = K$. Это отношение и есть частный случай математического выражения закона распределения, согласно которому *распределение растворяющегося вещества между двумя любыми несмешивающимися фазами в идеальных системах происходит так, что отношение его концентраций в этих фазах есть величина постоянная*:

$$C_1 / C_2 = K.$$

Величина K , называемая коэффициентом распределения, определяется температурой, природой растворяющегося вещества и природой растворяющих фаз, но для идеальных систем не зависит от общего количества растворенного вещества.

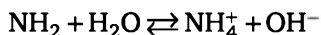
В качестве примера ниже приведены данные по распределению иода между двумя несмешивающимися жидкостями: сероуглеродом (CS_2) и водой при 18°C :

Концентрация иода, моль/л:				
в CS_2 , $C_1 \cdot 10^3$	685	508	260	161
в H_2O , $C_2 \cdot 10^3$	1,61	1,26	0,63	0,39
Коэффициент распределения $K = C_1 / C_2$	424	403	413	410

Из этих данных очевидно, что, во-первых, иод растворим в сероуглероде гораздо лучше, чем в воде, и, во-вторых, отношение его концентрации в CS_2 и H_2O не зависит от общего количества растворенного иода. Коэффициент распределения в этих условиях (413 ± 6) постоянен в пределах 1,5%, что согласуется с погрешностью его определения.

Изучение процессов распределения показало, что закон определяет не просто соотношение концентраций вещества в различных фазах, но распределение между фазами одинаковых частиц и прежде всего — одинаковых молекул.

Например, при небольших давлениях, т. е. в идеальных системах, распределение азота, кислорода и других неполярных газов между газовой и жидкой фазами строго следует закону распределения. Но в случае растворов аммиака в воде ситуация сложнее, так как часть растворенного NH_3 в результате взаимодействия с водой превращается в ионы аммония:



поэтому при расчете концентрации аммиака в воде необходимо из общей массы растворенного аммиака вычесть ту его часть, которая находится в виде ионов NH_4^+ . Если этого не сделать, то различия в значениях K оказываются вполне заметны. Так, для растворов NH_3 в воде при 100°C получены следующие данные $[C_{\text{NH}_3}(\text{p-p}) = C_{\text{общ}} - C_{\text{NH}_4^+}]$:

$C_{\text{общ}}, \text{ моль/л}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
$C_{\text{NH}_3}(\text{г}) / C_{\text{общ}}$	12,9	12,1	11,5
$C_{\text{NH}_3}(\text{г}) / C_{\text{NH}_3}(\text{p-p})$	13,1	12,8	13,2

Еще один пример. Хлороводород в воде практически полностью диссоциирован на ионы, тогда как в органических растворителях он находится в виде молекул. В этом случае отклонения от закона распределения становятся очень велики, что очевидно из приведенных ниже данных по концентрации хлороводорода в воде C_1 и в бензоле C_2 :

$C_1, \text{ моль/л}$	0,95	2,60	8,56	19,71
$C_2, \text{ моль/л}$	$4,94 \cdot 10^{-5}$	$7,68 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	0,51
C_1 / C_2	$19 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$	342	39

Все эти данные говорят о том, что при распределении между двумя фазами отношение концентраций строго одинаковых частиц (молекул, ионов, ассоциатов и т. д.) — постоянно.

Закон распределения не оговаривает ни природу фаз — важно лишь, чтобы фазы не смешивались, — ни время, нужное для распределения, но, разумеется, постоянство величины K будет достигнуто тогда и только тогда, когда между двумя растворами установится состояние равновесия.

Явление распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами широко используется в химической практике при очистке веществ, разделении смесей, выделении вещества при анализе и т. д.

На законе распределения основан один из важнейших принципов химической технологии — принцип противотока.

Пусть мы имеем систему, состоящую из 1 л фазы А, 1 л фазы В и 100 г вещества Х, распределяющегося между фазами, с коэффициентом распределения $K = C_B / C_A = 10$. Первоначально вещество Х находится в фазе А, и наша цель — максимально полно перевести его в фазу В.

Возьмем некоторую часть исходного раствора V_A , которая содержит m_0 г растворенного вещества, и добавим V_B второй фазы. Обозначим m_1 массу вещества, оставшуюся в фазе А после установления равновесного распределения. Тогда

$$\frac{m_0 - m_1}{V_B} / \frac{m_1}{V_A} = K.$$

Откуда получаем

$$m_1 = \frac{m_0}{1 + KV_B / V_A}.$$

Используя это выражение, рассмотрим, какими путями можно обеспечить максимальный переход вещества Х из фазы А в фазу В. Если сразу смешать 1 л исходного раствора и 1 л фазы В, то в фазе А останется $m_1 = 100 / 11 = 9,1$ г, т. е. в фазу В перейдет 90,9% вещества.

Если фазу В разделить на две части и поочередно добавлять их к исходному раствору, то после добавления 0,5 л остаток составит $m_1 = 100 / 6 = 16,7$ г, но после отделения первой порции и добавления второй остаток будет равен $m'_1 = 16,7 / 6 = 2,8$ г, т. е. при такой последовательности операций в фазу В перейдет 97,2% вещества.

Можно показать, что увеличение числа порций фазы В, даже при уменьшении объема порции, способствует более полному переводу вещества Х из фазы А в фазу В. После добавления n порций по V_B л остаток вещества Х в исходном объеме V_A фазы А составит $m_n = m_0 / (1 + KV_B / V_A)^n$. Так, при порции фазы В 0,25 л остатки после добавления каждой порции будут составлять 28,6; 8,1; 2,3; 0,7 г, т. е. если фазу В разделить на четыре порции, то при том же общем объеме в фазу В будет переведено 99,3% веществ (рис. 10.1).

Если же и исходный раствор Х в А разделить на две части и поочередно на каждую из них подействовать двумя частями фазы В, то степень извлечения Х составит 98,4%.

Иными словами, максимально полный обмен веществом между двумя фазами (разумеется, при заданной массе фаз) будет достигнут в том случае, если разделить фазы на порции и «двигать их навстречу друг другу». В этом и заключается принцип противотока, которым широко пользуются в промышленности при насыщении жидкости газом или удалении газа из раствора, при растворении веществ, при переводе растворенного вещества из одного растворителя в другой и т. д.

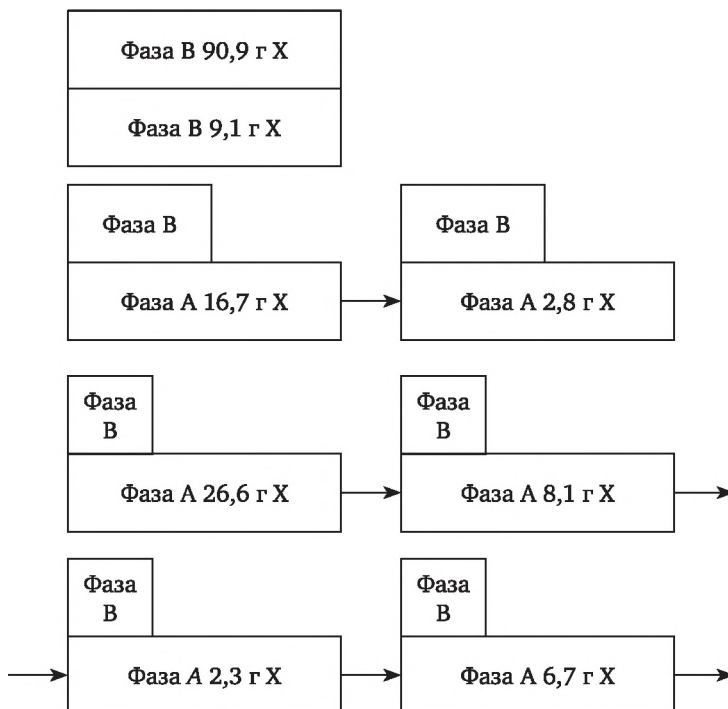


Рис. 10.1. Распределение вещества X между фазами A и B при различных способах смешения фаз:
на схеме обозначены остатки X в фазе A после установления равновесия с различными объемами фазы B

Закон распределения лежит в основе большинства методов разделения смесей, которые нашли широкое применение не только в химии и химической промышленности, но и в биохимии, биологии, фармакологии, металлургии и т. д. Рассмотрим вкратце основные из этих методов.

10.2. Экстракция

Само слово экстракция означает «извлечение». Экстракция применяется, как правило, для избирательного (селективного) извлечения определенных веществ из смесей с использованием жидких несмешивающихся растворителей — экстрагентов.

Для однократной экстракции вещества из одной жидкой фазы в другую применяют делительную воронку (рис. 10.2), в которую наливают исходный раствор и экстрагент, встряхивают некоторое время для увеличения взаимного контакта жидкостей. Таким образом увеличивается скорость распределения экстрагируемого вещества между жидкими фазами. Затем делительную воронку закрепляют, дают расслоиться жидкостям и сливают нижний слой.



Рис. 10.2. Делительная воронка для разделения несмешивающихся жидких фаз

В промышленности широко используют противоточные экстракторы (рис. 10.3) для выделения отдельных компонентов водно-органических смесей, а также для выделения основных компонентов и разделения продуктов радиоактивного распада в отработавших свой срок тепловыделяющих элементах АЭС.

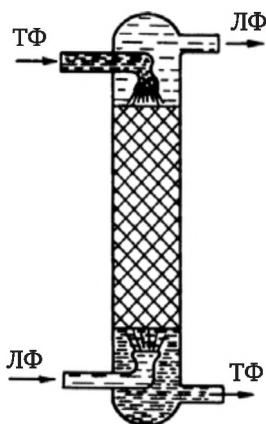


Рис. 10.3. Противоточный экстрактор:

экстрагируемое вещество может первоначально содержаться в любой из фаз — легкой (ЛФ) или тяжелой (ТФ). Легкая фаза подается через распылитель снизу, тяжелая — сверху. Перемешивание и разделение фаз происходит под действием силы тяжести, а распределение экстрагируемого вещества между фазами — в соответствии с принципом противотока

При экстракции из водных растворов неорганических веществ используют, как правило, различные комплексообразователи, которые образуют недиссоциирующие соединения с веществом, подлежащим

экстракции. Это могут быть различные органические кислоты, азотная или соляная кислоты, образующие так называемые ацидокомплексы. Молекулы таких соединений легко переходят в подходящую органическую фазу (см. параграф 8.3).

Чрезвычайно разнообразны экстракционные методы разделения твердых смесей, особенно биологических объектов. Например, обработка растительной массы последовательно эфиром, спиртом и водой позволяет получить три «вытяжки» — эфирную, спиртовую и водную, первая из них содержит масла, вторая в основном алкалоиды, третья — соли органических кислот.

Наиболее распространенные процессы такого типа — заварка чая и кофе — водная вытяжка при 80—100°C.

10.3. Хроматография

В общем случае современная хроматография — это метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами — неподвижной фазой и подвижной фазой, называемой элюентом, которая протекает через неподвижную.

Основы метода заложены в начале XX в. русским ботаником М. С. Цветом. Пропуская раствор смеси растительных пигментов, придающих листьям растений зеленую окраску, через трубку, заполненную мелкодисперсным CaCO_3 , он наблюдал образование различно окрашенных зон, расположенных по высоте трубки. Цвет назвал совокупность окрашенных зон хроматограммой, а сам метод — хроматографией (рис. 10.4).

В химии хроматография начала активно применяться в конце 1930-х гг. и в настоящее время является одним из распространенных аналитических и препаративных методов.



Рис. 10.4. Образование хроматограммы по Цвету

Вариант, предложенный и разработанный Цветом, основан на различии в адсорбируемости веществ, т. е. на различии в распределении вещества между поверхностью адсорбента и элюентом. Этот вид хроматографии называется адсорбционной хроматографией.

Наибольшее распространение получила распределительная хроматография, основанная на различии в распределении компонентов смеси между элюентом и жидкой неподвижной фазой, нанесенной в виде тонкого (несколько микрометров) слоя на поверхность твердого носителя. В этом случае возможность разделения компонентов определяется различиями в коэффициентах распределения.

Современные аналитические хроматографы представляют собой высокоточные автоматизированные системы с микропроцессорным управлением, способные осуществлять качественный и количественный анализ смесей из пробы в несколько микролитров. Схема такого прибора приведена на рис. 10.5. На рис. 10.6 показан пример хроматограммы.

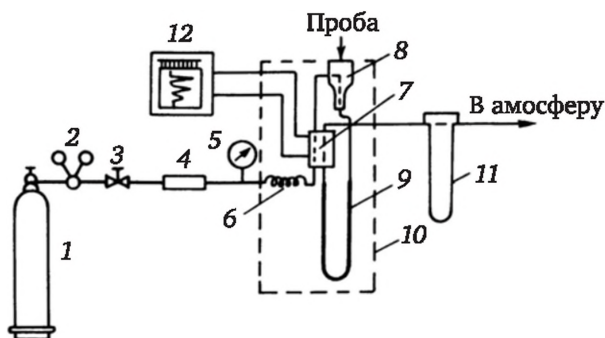


Рис. 10.5. Схема лабораторной хроматографической установки:
газ-носитель из баллона 1 через редуктор 2 и вентиль тонкой регулировки 3 проходит в хроматограф через осушитель 4. Давление газа на входе в прибор измеряется манометром 5. Внутри собственно хроматографа газ подогревается, проходя по спирали 6, затем проходит через один из каналов детектора 7 и попадает в испаритель 8, где в него вводится проба исследуемого вещества. Далее ток газа несет пробу через хроматографическую колонку 9, находящуюся в термостате 10, в которой происходит разделение пробы на зоны, вновь попадает в детектор и через реометр 11 выходит в атмосферу. Сигнал детектора записывается потенциометром 12

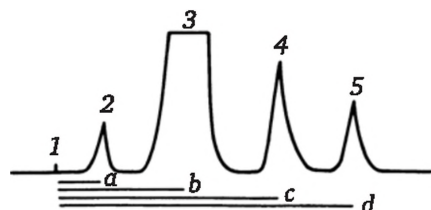


Рис. 10.6. Схема хроматограммы:
1 — момент ввода пробы; 2, 4, 5 — пики примесей; 3 — пик основного вещества;
a—d — времена удерживания каждого из компонентов пробы

Принцип работы газо-жидкостного хроматографа заключается в следующем. Введенная проба испаряется в испарителе и током газа переносится в колонку, где происходит распределение компонентов пробы между газом и неподвижной жидкой фазой. В конце концов проба полностью переходит в неподвижную фазу, образуя в колонке зону. Чистый газ-носитель, набегая на задний фронт этой зоны, растворяет в себе часть вещества и переносит его вперед вдоль зоны, где оно вновь поглощается неподвижной фазой. Возникает движение вещества по колонке тем более медленное, чем больше коэффициент распределения данного вещества между жидкой и газовой фазами. В процессе перемещения по колонке в соответствии с коэффициентами распределения компонентов пробы исходная зона делится на несколько зон, разделенных чистым газом-носителем. Свойства неподвижной фазы подбирают так, чтобы время прохода компонента пробы через колонку (время удерживания) составляло несколько десятков секунд. Выходя из колонки, газ, несущий теперь уже только один из компонентов с наименьшим временем удерживания, попадает в детектор, который фиксирует выход вещества в виде пика на хроматограмме. Затем из колонки выходят компоненты с все увеличивающимся временем удерживания. После соответствующих градуировок по времени удерживания определяют качественный, а по площадям пиков — количественный состав пробы.

Аналогичным образом работают и препаративные хроматографы. В таких приборах сильно увеличены размеры колонок, и выходящий из колонки элюент делится на две неравные части — большая часть пропускается через ловушку, в которой каким-либо способом поглощается целевой продукт, а меньшая часть — в детектор, что позволяет определять время начала и конца выхода целевого продукта и следить за ходом процесса разделения. При разделении смеси применяют сменные ловушки.

10.4. Зонная плавка

Обратимся теперь к распределению вещества между твердой фазой и ее расплавом. Как правило, $K = C_{\text{распл}} / C_{\text{крист}} \gg 1$, и если твердое вещество содержит примеси, то обычно их растворимость в расплаве больше, чем в кристалле. Поэтому при медленной кристаллизации вещества из расплава примеси концентрируются в нем. Это обстоятельство позволяет применить тот же принцип, что и при экстракции, — расплавить вещество, затем закристаллизовать некоторую часть расплава, отобрать чистые кристаллы, добавить новую порцию вещества, опять все расплавить, закристаллизовать часть, отобрать кристаллы и т. д.

Если температура плавления достаточно велика ($> 1000^\circ\text{C}$), описанная процедура становится технически сложной, но идею удалось реализовать в процессе, который получил название зонная плавка.

Из исходного вещества готовят отливку в виде круглого стержня диаметром до 50 мм. Стержень помещают вертикально в специальный

контейнер, из которого откачивается воздух, и стержень находится либо в вакууме, либо в атмосфере инертного газа — гелия, аргона или азота (рис. 10.7). Внутри контейнера имеется нагреватель, окружающий стержень. Нагреватель — высокочастотный или обычная спираль — делается настолько узким, что при нагревании плавится лишь узкая (5—10 мм) зона стержня. Поверхностное натяжение жидкости не дает ей вытекать из расплавленной зоны и определяет ширину зоны.

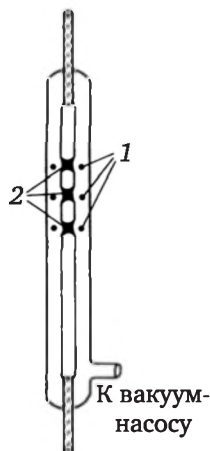


Рис. 10.7. Установка для зонной плавки:

1 — нагреватели; 2 — зоны расплава

Нагреватель медленно (≈ 1 мм/мин) движется вдоль стержня. С той же скоростью движется и расплавленная зона. Во фронтальной части зоны идет плавление вещества, в тыльной части — его кристаллизация. Примеси концентрируются в расплавленной зоне. Нагреватель совершает 10—15 проходов вдоль стержня, разумеется, в одну сторону — обычно сверху вниз (часто одновременно движется 3—5 нагревателей). При этом примеси перемещаются вместе с расплавленной зоной и концентрируются в нижней части стержня, которая после завершения процесса отрезается.

Во многих случаях плавку ведут, помещая вещество в какой-либо контейнер, например кварцевую трубку, которая медленно протягивается через неподвижный нагреватель.

Подбирая соответствующие условия: температуру расплава, скорость передвижения зоны и т. д., — удастся получить стержень, состоящий из одного монокристалла массой до 10 кг.

10.5. Ионный обмен

Обсуждая свойства поверхности твердой частицы, находящейся в водном растворе, содержащем электролит, мы говорили о том, что между поверхностью и раствором образуется двойной электрический

слой. В действительности во многих случаях взаимодействие твердой фазы с раствором не ограничивается поверхностными взаимодействиями, но затрагивает и весь объем твердой фазы, хотя, конечно, распределение ионов между водным раствором и объемом твердой фазы происходит гораздо медленнее, чем обмен ионов в двойном электрическом слое на поверхности. Проникновение ионов в объем твердой фазы можно облегчить, увеличив поверхность контакта этой фазы с раствором. Химики синтезировали искусственные полимерные вещества, включающие ионогенные группировки и набухающие в воде с образованием гелей. Такие вещества получили название ионообменных смол.

В зависимости от природы полимера, размеров пор, характера ионогенных группировок ионообменные смолы могут избирательно поглощать из раствора определенные ионы — как катионы, так и анионы (такие смолы называют соответственно катионитами и анионитами). Ионообменные смолы широко используются в гидрометаллургии для извлечения из растворов и разделения солей редких элементов (см. параграф 33.1), в очистных сооружениях для удаления из промышленных растворов вредных примесей, для умягчения жесткой воды, для опреснения соленых вод и т. д. Так, пресная вода рек и озер, используемая в промышленности, содержит от 50 до 1000 мг/л растворенных солей (например, вода Байкала содержит 150 мг/л солей). В ряде случаев необходима более чистая вода, и тогда ее обессоливают, пропуская последовательно сначала через катионит, а затем через анионит. Если количество растворенных в воде солей невелико, то ионный обмен экономически выгоднее обычной перегонки с получением дистиллированной воды.

В современных электрохимических исследованиях и электрохимических методах анализа все большее распространение получает так называемый стеклянный электрод, работа которого также основана на распределении ионов между раствором и поверхностью твердой фазы.

Обычное стекло, из которого сделан химический стакан, содержит значительное количество натрия, располагающегося в виде ионов в силикатном каркасе. Если в стакан налить воды, то между твердой и жидкой фазами устанавливается ионное равновесие — часть ионов натрия переходит в раствор. В результате между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, которая для данного стекла зависит от концентрации ионов натрия в растворе. Измеряя разность потенциалов, после соответствующей калибровки можно таким образом определять концентрацию ионов натрия в растворе. На основе специальных сортов стекла изготавливают электроды, избирательно (селективно) определяющие концентрации ионов водорода, калия, натрия и других катионов.

Контрольные вопросы

1. Коэффициент распределения NH_3 между водой и хлороформом $K = C_{\text{H}_2\text{O}} / C_{\text{хлф}} = 22$. В каком из растворителей лучше растворяется газобразный аммиак?

2. Чем можно объяснить, что коэффициент распределения азотной кислоты между водой и диэтиловым эфиром, найденный как отношение аналитически определенных молярных концентраций, следующим образом зависит от концентрации HNO_3 в воде: $C = 0,0847$ моль/л, $K = 77,0$; $C = 0,4326$ моль/л, $K = 26,2$; $C = 1,9071$ моль/л, $K = 4,5$. Какое значение K ближе к истинному?

3. Представьте себе, что Вы выпили молоко из пол-литровой бутылки и должны ее вымыть, имея пол-литра воды. Как разумнее это сделать, потратив минимальное время и наименьшее количество воды?

4. Коэффициенты распределения C_1 / C_2 уксусной кислоты при небольших ($C < 0,1$ моль/л) концентрациях между водой и другими растворителями равны:

Диэтиловый эфир	2
Бензол	13
Хлороформ	8
Тетрахлорид углерода	38

Какой из растворителей наиболее пригоден для экстракции кислоты из водного раствора?

Часть третья

УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Практическое использование веществ и создаваемых на их основе материалов связано либо с особенностями внутреннего строения вещества, либо с его участием в химических реакциях.

Например, потребительские свойства алмаза (драгоценных камней), индиго (красителей), амилацетата (духов) и т. д. обусловлены почти исключительно внутренним строением этих веществ. С другой стороны, потребительские свойства углеводородов бензина (горючего), оксидов железа (руды), серной кислоты и едкого натра (химических реактивов) и т. д. обусловлены почти исключительно возможностью их использования в различных химических процессах, т. е. производства других химических веществ и материалов.

Одна из основных задач химии — получение веществ с заранее заданными свойствами. Для ее решения необходимо уметь управлять химическими процессами. Научные основы этого умения закладывались в XIX в. в работах Вант-Гоффа, Гульдберга и Вааге, Гиббса, Гельмгольца и других ученых, которые развивали идеи Ломоносова, Лавуазье, Гесса, Фарадея и многих других.

Созданное трудами этих исследователей учение о химическом процессе позволяет ответить на следующие три основных вопроса.

1. Может ли интересующая нас реакция протекать самопроизвольно, и если да, то при каких условиях?
2. Каков механизм этой реакции, будет ли она идти с приемлемой скоростью и как будут влиять условия на ее скорость?

3. Можно ли провести процесс до конца, т. е. до полного исчезновения по крайней мере одного из исходных веществ или образования чистого продукта?

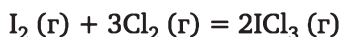
Разумеется, разрабатывая технологию получения того или иного вещества, приходится искать ответы на массу других вопросов, и учение о химическом процессе позволяет это сделать с минимальными затратами сил и средств.

Глава 11

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

11.1. Классификация химических реакций

В основе любой химической реакции лежит разрыв одних и образование других химических связей. Иногда это — появление новых связей, иногда — лишь перераспределение существующих, что хорошо видно на примере реакций молекулярных соединений. В реакции

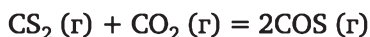
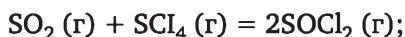


вместо одной связи I—I и трех связей Cl—Cl образуется шесть связей I—Cl. При разложении гексафторида ксенона

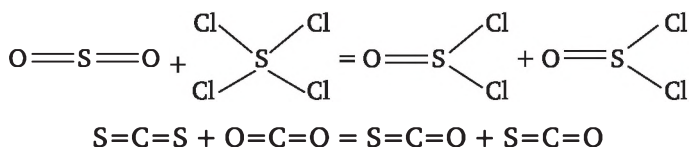


вместо шести связей Xe—F остается только три связи F—F.

В то же время в реакциях



и характер связей, и их число сохраняется, что хорошо видно при записи уравнений реакций с изображением структурных формул:

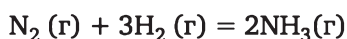


При переходе от реакций превращения молекул в газовой фазе к реакциям, в которых участвуют, например, ионные или атомные кристаллы, изменение числа связей становится далеко не так очевидно, однако в ходе реакции оно несомненно имеет место.

Именно поэтому при классификации химических реакций используют не число и характер меняющихся связей, а другие, более формальные признаки: термодинамические (по изменению энтропии, энталь-

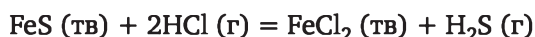
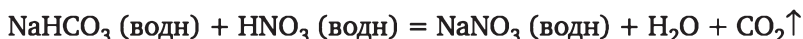
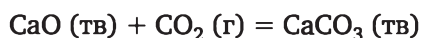
пии, энергии Гиббса, по обратимости), кинетические (по порядку реакции, молекулярности, механизму), специфические (реакции нейтрализации, гидролиза, этерификации, серебряного зеркала и т. д.). Все эти признаки и классификации мы будем обсуждать по мере изложения материала, а пока остановимся на двух из них. Многие особенности реакции, в частности ее механизм, время установления равновесия, существенно зависят от того, находятся ли все участники реакции в одной фазе или реакция идет фактически на границе раздела фаз. По признаку числа фаз (см. параграф 5.2) реакции делятся на: 1) гомогенные, в которых все участники — и исходные вещества, и продукты реакции — находятся в одной фазе (очевидно, что эта фаза является раствором — газовым или жидким); 2) гетерогенные, в которых участники распределены между разными фазами.

Примерами гомогенных реакций могут служить



Символ «водн» обозначает неопределенное, но большое количество воды как растворителя, т. е. реакция взаимодействия гидроксида натрия с уксусной кислотой протекает в водном растворе. Слово «эфир» над знаком стрелки говорит о том, что реакция протекает в эфирном растворе.

Примерами гетерогенных реакций, в которых участвуют твердые фазы, растворы и газы, могут служить:

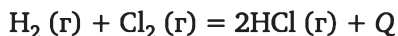
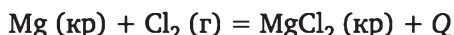
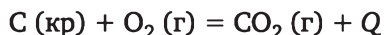


При написании уравнений реакций, протекающих в растворах, обычно образование новых фаз обозначают стрелками: появление осадка — стрелка вниз \downarrow , выделение газа — стрелка вверх \uparrow .

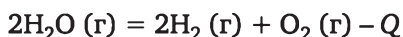
Второй признак, который лежит в основе классификации химических реакций, связан с их энергетическим эффектом. Как мы видели в гл. 4, каждая химическая связь характеризуется определенной энергией. Изменение характера связей, а тем более их числа должно сопровождаться изменением энергии. Поэтому любая химическая реакция сопровождается некоторым энергетическим эффектом, который чаще

всего проявляется в выделении или поглощении теплоты Q . По характеру энергетического эффекта химические реакции делятся на два типа: 1) реакции, истекающие с выделением теплоты (энергии), называются экзотермическими; 2) реакции, протекающие с поглощением теплоты (энергии) — эндотермическими.

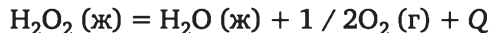
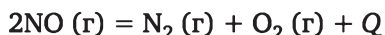
Например, все реакции горения — экзотермические:



Реакции разложения в большинстве своем эндотермические:

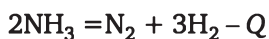
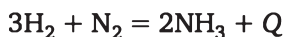
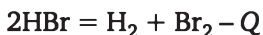
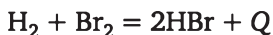
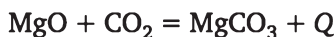


Хотя известны случаи, когда разложение вещества сопровождается выделением энергии:



Экзотермически разлагаются взрывчатые вещества.

Из закона сохранения энергии следует, и это очень важно понять, что *любая реакция, протекающая слева направо с выделением энергии, в обратном направлении протекает с ее поглощением и наоборот:*

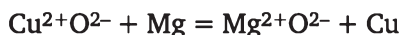
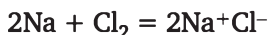


Разумеется, два рассмотренных признака не связаны между собой, и гомогенная реакция может быть как экзо-, так и эндотермической, а эндотермическая — как гомогенной, так и гетерогенной.

Третий признак, по которому все реакции делятся на обменные и окислительно-восстановительные, связан с перемещением электронной плотности по связи от одного атома к другому.

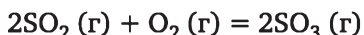
11.2. Окислительно-восстановительные и обменные реакции

Перераспределение химических связей сопровождается изменением электронного состояния атомов, молекул, ионов, участвующих в реакции. Во многих случаях оно является результатом передачи электронов от одних реагирующих частиц другим:

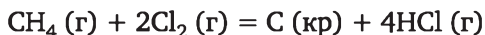


Реакции, сопровождающиеся переносом электронов от одной частицы к другой, называются окислительно-восстановительными.

Передача электрона может быть и неполной — меняется лишь полярность связей. Например, в реакции



вместо неполярной связи $\text{O}=\text{O}$ появляются новые полярные связи $\text{S}=\text{O}$, а в реакции



вместо малополярных связей $\text{C}-\text{H}$ появляются сильнополярные связи $\text{H}-\text{Cl}$.

Для удобства описания окислительно-восстановительных реакций в химии используется понятие степень окисления. Это есть положительное или отрицательное число, которое по формальным правилам может быть приписано атому любого элемента в любом соединении и формально представляет собой гипотетический заряд на данном атоме при допущении, что все гетероатомные химические связи чисто ионные.

Степень окисления определяется по следующим правилам.

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю.
2. Степень окисления элемента в форме одноатомного иона в веществе, имеющем ионное строение, равна заряду этого иона.
3. В ковалентном соединении электронные пары связи полностью относят к более электроотрицательному элементу и степенью окисления считают образующиеся при этом заряды.
4. Алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в нейтральной молекуле равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона.

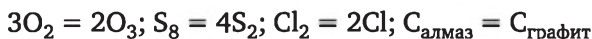
В дополнение к этим правилам полезно запомнить степени окисления некоторых наиболее часто встречающихся элементов.

Фтор как наиболее электроотрицательный элемент во всех своих соединениях имеет степень окисления -1 . Кислород обычно имеет степень окисления -2 , за исключением фторидов, в которых его степень окисления положительна, и пероксида водорода и его производных, в которых степень окисления кислорода равна -1 . Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления $+1$, а в соединениях с типичными металлами -1 . Щелочные металлы во всех соединениях имеют степень окисления $+1$; щелочноземельные практически всегда $+2$. Хлор в большинстве соединений с другими элементами проявляет степень окисления -1 , и только в соединениях с более электроотрицательными фтором и кислородом он имеет положительные степени окисления.

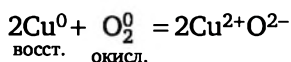
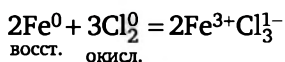
Зная степени окисления элементов во всех соединениях, участвующих в реакции, всегда можно определить, происходит в процессе превращения изменение степеней окисления элементов или нет.

Если в реакции происходит изменение степени окисления хотя бы одного из элементов, то такие реакции относятся к окислительно-восстановительным, в противном случае — это обменные взаимодействия.

Практически все реакции с участием простых веществ являются окислительно-восстановительными (хотя обратный вывод будет неверным). Исключение составляют реакции перехода простых веществ из одной аллотропной модификации в другую:

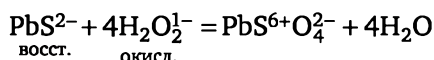


В процессе передачи электронов в окислительно-восстановительной реакции участвуют два партнера: два вещества, или две частицы, или два атома внутри одной частицы. Вещество (или частица, атом, элемент), отдающее электроны, называется восстановителем; вещество (или частица, атом, элемент), принимающее электроны, называется окислителем:



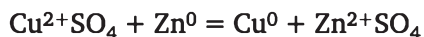
В этих реакциях металлы — это восстановители, их атомы отдают электроны, а неметаллы — окислители, их атомы принимают электроны.

В реакции



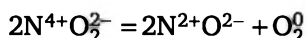
окислитель — пероксид водорода, а восстановитель — сульфид свинца. Хотя можно сказать и так: окислитель — кислород в пероксиде водо-

рода, а восстановитель — сульфидный анион в сульфиде свинца, или сера в степени окисления -2 . В результате реакции восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается. Например, в реакции



которая легко протекает в водном растворе, цинк является восстановителем и окисляется до иона Zn^{2+} . Ион меди Cu^{2+} является окислителем и восстанавливается до металлической меди. Короче это можно сказать так: цинк восстанавливает ион Cu^{2+} до металла, при этом окисляется до иона Zn^{2+} .

Восстановитель и окислитель могут входить в состав одной молекулы. Например, при нагревании диоксида азота азот в степени окисления $+4$ окисляет кислород в степени окисления -2 до свободного, а сам восстанавливается до N^{2+} :

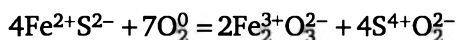


Восстановителем и окислителем может быть один и тот же элемент, если только он находится в промежуточной (не самой высокой и не самой низкой) степени окисления. Например, при растворении хлора в воде происходит реакция



в которой один атом хлора выступает в роли окислителя, а другой — в роли восстановителя. Реакции такого типа называются реакциями диспропорционирования по степеням окисления.

Если восстановитель реагирует со смесью окислителей или окислитель реагирует со смесью восстановителей, то обычно такие реакции рассматривают как параллельные и каждую из них записывают отдельно. Но если два восстановителя образуют одно вещество, то несомненно именно его и следует считать участником реакции:



В растворах окислительно-восстановительные реакции протекают, как правило, с участием растворителя и будут рассмотрены позже (см. гл. 18).

Окислительно-восстановительные реакции играют чрезвычайно важную роль в процессах жизнедеятельности — при фотосинтезе растений и при дыхании и питании животных; в технологических процессах — при сжигании топлива, при получении металлов, в подавляющем большинстве синтезов фармацевтических препаратов; при осуществлении любых электрохимических процессов; при приготовлении пищи и хранении продуктов и во многих других случаях.

Как окислительно-восстановительные, так и все прочие реакции удобно объединить в несколько типов, основываясь на особенностях

протекания реакций: образовании сложных веществ из более простых, разложении сложных веществ на простые и т. д. Во многих случаях они имеют специфические групповые названия. Наиболее важные из них вместе с характерными примерами приведены ниже.

Тип реакции	Окислительно-восстановительные	Обменные
Реакции соединения (присоединения)	$\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{FeF}_3 + 3\text{KF} = \text{K}_3\text{FeF}_6$
Реакции разложения	$\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$ $2\text{FeCl}_3 = 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$ $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$
Реакции замещения (вытеснения, обмена)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{CaSiO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$

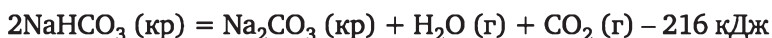
11.3. Условия протекания реакций

Уравнение химической реакции несет достаточно большую, но все же неполную информацию о реальном протекании процесса. Дополнительная информация или указывается, или домысливается на основании каких-либо соображений. В подавляющем большинстве случаев мы домысливаем условия, в которых протекает реакция, но, как правило, не отдаем себе в этом отчета. Вот пример.

Гидрокарбонат натрия разлагается по уравнению



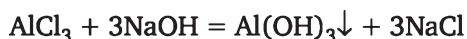
Здесь дана информация о том, что и в каких количествах получается при разложении гидрокарбоната натрия. Никакой информации об условиях, в которых протекает реакция, из этого уравнения получить невозможно. Допустим, известно более подробное уравнение:



В этом уравнении приведена дополнительная информация: во-первых, реакция идет с поглощением теплоты, а значит, скорее всего, требуется нагревание, во-вторых, вода получается в виде паров, значит, реакция идет при нагревании выше 100°C . То, что Na_2CO_3 остается в сосуде, в котором велась реакция, это мы себе домыслим, а вот что произошло с водой и CO_2 — неясно. Они либо улетучиваются в атмосферу, если система открытая, либо создают дополнительное давление в том сосуде, в котором идет реакция, если система закры-

тая, но об этом ничего не сказано, и мы молчаливо допускаем, что CO_2 и вода улетучиваются.

Еще один пример. Вот описание трех реакций. Гидроксид алюминия практически нерастворим в воде и может быть получен по реакции



Обладая амфотерными свойствами, он реагирует со щелочью с образованием растворимого гидроксиокомплекса:



Поэтому при взаимодействии солей алюминия с большим избытком щелочи осадок гидроксида не выпадает:



Что можно сказать об условиях, в которых проходят эти реакции?.. Нерастворим в воде, стрелка вниз — осаждается из раствора: реакции протекают в водном растворе. Тогда с первыми двумя понятно: к раствору хлорида алюминия добавили равный объем раствора щелочи, молярная концентрация которого в 3 раза больше, чем раствора AlCl_3 . Из раствора в соответствии с первой реакцией выпал осадок гидроксида. Добавили еще такой же объем раствора щелочи, в соответствии со второй реакцией осадок растворился и исчез. А в каких условиях проходит третья реакция? Ведь если добавить к раствору хлорида алюминия не один, а сразу два объема раствора щелочи, то осадок выпадет на границе раздела растворов и растворится только при перемешивании. Но все-таки сначала осадок выпадет! Решение просто — надо изменить условия. Не щелочь добавлять к раствору хлорида, а наоборот — приливать раствор хлорида алюминия к большему избытку щелочи. В этих условиях осадок действительно не образуется.

Последовательность смешения веществ, избыток или недостаток того или иного реагента, выбор растворителя, наличие катализатора, температура, при которой идет процесс, удаление продуктов реакции по мере появления или сохранение их в закрытой системе — все эти факторы могут играть существенную, иногда даже определяющую роль при проведении того или иного процесса. Поэтому очень важно, обсуждая любую реакцию, представить себе те условия, в которых эта реакция может совершаться.

11.4. Термодинамические и кинетические характеристики реакций

Для того чтобы выяснить, будет ли реально протекать данная реакция в определенных условиях, необходимо ответить на два вопроса: во-первых, возможна ли в принципе самопроизвольная реакция

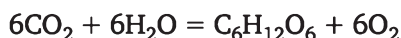
в выбранных условиях и, во-вторых, если возможна, то какова будет ее скорость?

Мы знаем множество случаев, когда вещества или смеси, потенциально способные к реагированию, могут сохраняться неизменными сколь угодно долго. Черный порох — страшное взрывчатое вещество Средних веков, смесь селитры, серы и угля — не взрывается сам по себе. При обычных условиях реакция между этими веществами не идет. Для ее начала необходимо повышение температуры хотя бы в небольшом объеме вещества либо путем нагревания, либо при ударе. После этого реакция протекает самопроизвольно с большим выделением энергии и достаточно большой скоростью — если система находится в замкнутом пространстве, то происходит взрыв.

Вопрос о том, возможна ли в принципе та или иная самопроизвольная реакция в тех или иных условиях, рассматривает химическая термодинамика.

Следует особо подчеркнуть, что выводы термодинамики относятся к возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса. Если термодинамические расчеты свидетельствуют о том, что реакция невозможна, то это означает только, что она невозможна как самопроизвольный процесс, а не то, что эту реакцию вообще нельзя осуществить.

Процесс



термодинамически запрещен. Однако в присутствии источника энергии (и катализатора) он осуществляется в природе растениями в грандиозных масштабах:

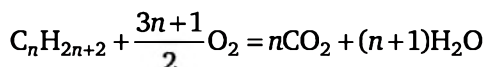


Растение может вести фотосинтез и при полностью искусственном освещении, но свет необходим, а для его получения необходимо тратить энергию, совершать работу.

В свинцовом аккумуляторе самопроизвольно протекает термодинамически разрешенная реакция



в результате которой может совершаться работа. Например, с помощью аккумулятора и стартера приводится в движение двигатель автомобиля. Далее двигатель работает за счет другой реакции — горения углеводородов:



При этом не только движется автомобиль, но двигатель вращает электрогенератор и под действием электрического тока в аккумуляторе

идет обратный, термодинамически запрещенный (т. е. невозможный самопроизвольно) процесс



который идет потому, что для его осуществления затрачивается работа.

Химическая термодинамика, как и термодинамика вообще, рассматривает переход системы из одного состояния в другое, полностью абстрагируясь от механизма перехода. Для термодинамического подхода безразлично, как перешла система из состояния исходных веществ в состояние продуктов реакции, как, например, осуществляется фотосинтез, но зато этот метод позволяет сказать, может ли такой переход произойти самопроизвольно или для того, чтобы его осуществить, надо затратить энергию или совершить работу.

Вопрос о том, как совершается переход исходных веществ в продукты реакции и как зависит его скорость от условий, в которых происходит эта реакция, рассматривает химическая кинетика.

Если при каких-то условиях реакция термодинамически запрещена, бессмысленно обсуждать ее скорость — никакие ухищрения не заставят такую реакцию протекать самопроизвольно.

Наоборот, если при каких-то условиях реакция термодинамически разрешена, но реально в этих условиях не идет, то можно, изучив ее механизм, найти самую медленную стадию и тогда попытаться заменить ее другой, более быстрой, введя, например, соответствующий катализатор.

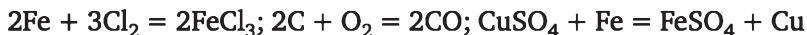
Таким образом, совокупность термодинамического и кинетического методов позволяет понять, почему и как происходят химические реакции, и получить необходимые сведения — теории, законы, численные характеристики, необходимые для того, чтобы управлять реакциями; предельно замедлить процессы коррозии металлов или составить наиболее эффективную композицию ракетного топлива; разработать экономически оправданные химические способы разложения воды на водород и кислород, что является основой водородной энергетики, или найти катализаторы и разработать технологические схемы, позволяющие при обычных условиях связывать азот воздуха в соединения, усваиваемые растениями, как это делают клубеньковые бактерии.

Современная химия немыслима без активного использования этих двух подходов — термодинамического и кинетического.

Контрольные вопросы и задания

1. Напишите несколько уравнений газофазных реакций и рассмотрите, происходит ли в них простое перераспределение связей или общее число связей меняется. Каких реакций у Вас получилось больше?

2. Можно ли осуществить такие реальные условия, в которых реакции



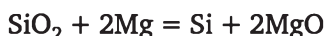
были бы гомогенными?

3. Можно ли утверждать, что химическая реакция, с помощью которой светится светлячок, — экзотермическая?

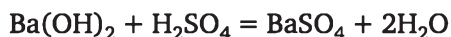
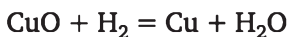
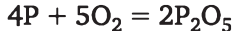
4. Определите степени окисления подчеркнутых элементов в следующих соединениях:



5. Определите, какой элемент является окислителем и какой восстановителем в следующих реакциях:



6. Изобразите в виде схематических рисунков, что и в какой последовательности надо сделать, чтобы осуществить реакции



Глава 12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

Термодинамика — наука о превращениях одних видов энергии и работы в другие. Термодинамика возникла как теория тепловых (паровых) машин, т. е. таких машин, в которых теплота превращается в работу. В своем развитии термодинамика пришла к некоторым основным обобщениям, которые получили названия начал термодинамики. Этих начал всего три. Все остальное содержание термодинамики есть следствие из них. Именно поэтому термодинамику как науку отличают логичность и последовательность суждений, взаимная согласованность количественных результатов и высокая степень формализма. Законы термодинамики выведены для абстрактных систем и столь общи, что они широко используются в самых различных областях естествознания — физике, химии, геологии, биологии, астрономии, математике.

12.1. Основные понятия и определения химической термодинамики

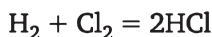
Часть термодинамики, которая рассматривает превращения энергии и работы при химических реакциях, называется химической термодинамикой. Прежде всего рассмотрим основные понятия и определения химической термодинамики: в чем особенности термодинамического подхода; как вводятся термодинамические функции состояния; как определяются термодинамические условия — параметры состояния.

Термодинамический подход к химическим превращениям заключается в том, что рассматривается изменение некоторых свойств химической системы в результате ее перехода из одного состояния в другое (посмотрите, пожалуйста, еще раз гл. 5). Переход совершается вполне определенным образом, а именно: в любой момент времени система находится в термодинамическом и механическом равновесии с окружающей средой или определенными частями окружающей среды, например источником теплоты или источником работы. Ясно, что такие условия перехода возможны только в том случае, если он совершается очень медленно, в идеале — бесконечно медленно. Практически это означает, что количественной характеристикой такого «перехода»,

который длится бесконечно долго, будет разность некоторых характеристик конечного и исходного состояний.

Представьте себе велосипедиста, который должен въехать в гору. Работа, которую он реально при этом совершит, будет зависеть от многих причин: массы его самого и велосипеда; силы и направления ветра; состояния подшипников его машины; качества дороги и т. д. Но в идеальном случае он должен был бы совершить работу, равную приращению потенциальной энергии, которое определяется разностью его энергий в состояниях у подножия горы и на ее вершине, т. е. mgh . Величину h в общем случае удобно представить как $h = h_2 - h_1$, где h_1 и h_2 обозначают расстояния до подножия и до вершины, например от уровня моря, или от центра Земли, или от какой-то другой произвольной точки. Таким образом, в идеальном случае характеристикой перехода может быть разность двух состояний. При этом, конечно, необходимо, чтобы сами состояния в процессе перехода не менялись.

В приложении к химическим реакциям указанные требования означают, что в процессе перехода не только такие параметры, как температура и давление (или объем), но и концентрации всех участников реакции должны оставаться постоянными. Например, утверждая, что при реакции



выделяется 184 кДж теплоты, термодинамика имеет в виду следующие условия: переход одного моля водорода и одного моля хлора в два моля хлороводорода совершается бесконечно медленно, так что выделяющаяся теплота отводится из системы и температура в любой момент времени постоянна; давление в системе также постоянно, а концентрации всех участников перехода — водорода, хлора и хлороводорода — во время перехода не меняются. Последнее возможно только в том случае, если система образована бесконечно большим числом молей каждого из веществ — H_2 , Cl_2 и HCl . И из этого числа молей только 1 моль H_2 и 1 моль Cl_2 превращаются в 2 моля HCl .

Таким образом, выводы термодинамики относятся к гипотетическим переходам, но все же вполне пригодны для описания реальных реакций, поскольку термодинамика использует для этого функции состояния.

Функцией состояния называется такая переменная характеристика системы, которая не зависит от предыстории системы и изменение которой при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от того, каким образом было произведено это изменение.

Как известно, Сизиф был обречен вечно толкать в гору камень, который, достигнув вершины, скатывался вниз, и Сизиф должен был начинать все сначала. Пусть высота подножия горы над уровнем моря h_1 ,

а вершины — h_2 . Сизиф может толкать камень «в лоб», а может катить его по спирали вокруг горы (рис. 12.1). Путь, по которому камень с высоты h_1 попадает на высоту h_2 , зависит от изобретательности Сизифа и может быть самым разным. Но, попав на высоту h_2 любым путем, камень приобрел дополнительную потенциальную энергию $\Delta E = mg(h_2 - h_1)$, причем ΔE не зависит от выбранного Сизифом пути. ΔE — функция состояния, а путь — нет.

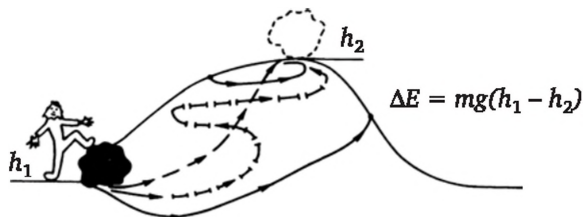


Рис. 12.1. Путь Сизифа в гору может быть самым разным, но в любом случае потенциальная энергия камня на вершине будет одна и та же

Чтобы можно было пользоваться функциями состояния, необходимо точно обозначить сами состояния. Для этого служат переменные, называемые параметрами состояния. Ими, в частности, являются температура, давление, объем. Мы затронем лишь самые основные вопросы химической термодинамики, и поэтому число используемых нами функций состояния и параметров состояния будет невелико. Они приведены ниже.

Параметры состояния	
Давление P	$P = F / S$ = сила / площадь
Объем V	Часть пространства, занимаемая системой
Число молей n	n = число молекул / число Авогадро $n = m / M$ = масса / молекулярная масса
Температура T	$T = PV / Rn$ для идеального газа. Для тройной точки воды принято $T = 273,16$ К
Стандартное давление P^0	$P^0 = 1$ атм = 760 мм рт. ст. = 101,3 кПа
Стандартная температура T^0	$T^0 = 25^\circ\text{C} = 298,16$ К

Функция состояния	
Внутренняя энергия U	$\Delta U = Q - A$
Энтальпия H	$H = U + PV$
Энтропия S	$S = Q / T$
Энергия Гиббса G	$G = H - TS$

Кроме того, мы будем использовать еще две функции, которым собственно и посвящена термодинамика, но которые не являются функциями состояния, — это работа A и теплота Q .

Любая система, переход которой из одного состояния в другое рассматривает термодинамика, отделена от внешней среды границей — реальной или воображаемой. Граница может быть жесткой, например, система находится в запаянной стеклянной ампуле или в цилиндре с завинченной крышкой (рис. 12.2). В этом случае объем системы постоянен. *Процессы, протекающие при постоянном объеме, называются изохорическими (или изохорными).*

Граница системы может быть и подвижной, например, если система находится внутри резиновой оболочки воздушного шарика или в цилиндре с «невесомым» подвижным поршнем (рис. 12.3). Тогда система находится под действием внешних сил, в частности всегда под атмосферным давлением. *Процессы, протекающие при постоянном давлении, называются изобарическими (или изобарными).*

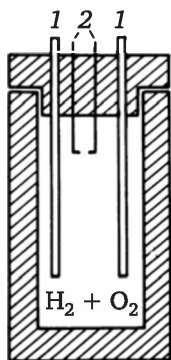


Рис. 12.2. Схема «бомбы» для проведения реакций при постоянном объеме, т. е. в изохорных условиях:
газы вводятся по трубкам 1. Реакция возбуждается электрической искрой, проскакивающей между электродами 2

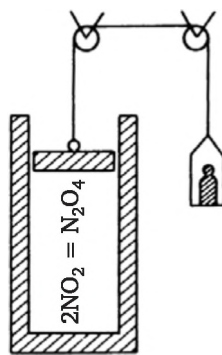


Рис. 12.3. Схема устройства, позволяющего проводить реакцию при постоянном давлении:
сила воздействия поршня скомпенсирована гирей

Система, находящаяся под атмосферным давлением и увеличивающая свой объем, совершает работу против сил внешнего давления. Работа может быть полезной: вода, превращаясь в пар, двигает поршень, или бесполезной: заполняя оболочку воздушного шарика, газ вытесняет воздух из того объема, который он теперь занимает (рис. 12.4). Такая же работа совершается и в том случае, если образовавшийся газ просто уходит в атмосферу. Это означает, что в любом изобарном процессе совершается работа, равная произведению внешнего давления на изменение объема: $A = P_{\text{вн}} \Delta V$. Чем больше ΔV , тем больше работа. В химических реакциях ΔV в основном определяется изменением числа молей газообразных участников, поскольку изменения объемов при твердофазных реакциях или реакциях в растворах малы.

В общем случае при протекании в системе химической реакции между системой и средой происходит обмен теплотой и работой в направлениях, показанных на рис. 12.5.

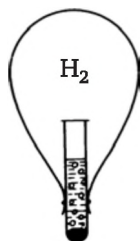


Рис. 12.4. Заполняя оболочку воздушного шарика, водород, образующийся по реакции $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$, совершает работу против силы атмосферного давления, равную $P_{атм}V$. Если бы оболочки не было, выделяющийся водород все равно совершил бы такую же работу

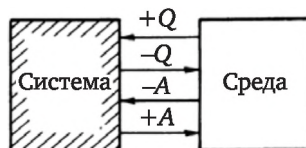


Рис. 12.5. Схема направлений обмена между системой и средой теплотой и работой

Работа, совершаемая системой над внешней средой, считается положительной, а совершаемая над системой — отрицательной.

Теплота определяется числом джоулей (или килоджоулей), полученных или отданных системой.

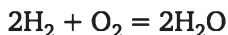
Теплота, полученная системой, считается положительной, а отданная системой во внешнюю среду — отрицательной.

Процессы, протекающие в системе в условиях, когда отсутствует обмен теплотой между системой и внешней средой, называются адиабатическими. Однако гораздо чаще выбирают такие условия, при которых обмен теплотой совершается, но температура в системе поддерживается постоянной. Процессы, протекающие в системе при постоянной температуре, называются изотермическими.

Например, когда Вы сидите в палатке зимой, желательно, чтобы вся теплота, которая выделяется при горении бензина в примусе, оставалась в палатке (т. е. условия должны быть адиабатическими), тогда температура в ней будет подниматься. Если же Вы кипятите чайник в палатке летом, то желательно, чтобы вся выделяющаяся теплота отводилась наружу (т. е. условия были бы изотермическими), ибо в палатке и без того жарко.

В чем же заключаются особенности использования функций состояния? Дело в том, что термодинамика рассматривает переходы в условиях, когда какие-то параметры состояния постоянны. Например, использовать функцию состояния энтальпию как характеристику перехода можно только при условии постоянства давления и температуры в начальном состоянии, в конечном состоянии и в процессе перехода. Только при таких условиях термодинамика может связать изменение энтальпии с изменениями других функций состояния.

Допустим, мы хотим определить изменение энтальпии при переходе из состояния $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в состояние $2\text{H}_2\text{O}$, т. е. изменение энтальпии ΔH при температуре T и давлении P в реакции



Для этого нужно провести процесс так, чтобы во время взрыва гремучего газа температура и давление не менялись бы. Легко сказать, а как это сделать? Вспомним Сизифа. Неважно, каким путем поднят камень с высоты h_1 на высоту h_2 . Поднимем его мысленно по вертикали. от этого не зависит! Так и в реакции. Проведем ее мысленно при постоянных T и P , т. е. бесконечно медленно, и в системе с бесконечно большим числом молей придем из состояния 1 — $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)_{T, P=\text{const}}$ в состояние 2 — $(2\text{H}_2\text{O})_{T, P=\text{const}}$. Поскольку H есть функция состояния, $H_2 - H_1 = \Delta H$ не зависит от пути перехода, важно лишь, чтобы T и P были одинаковы в начальном и конечном состояниях. Иными словами, после взрыва надо охладить пары воды до той температуры и привести к тому давлению, которые имела смесь исходных веществ. А это сделать не так уж трудно (рис. 12.6).

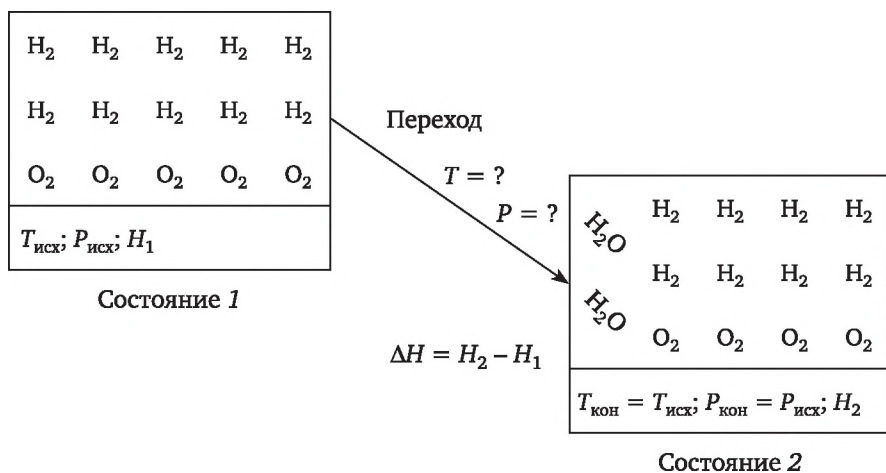


Рис. 12.6. Схема перехода из состояния 1 — $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ в состояние 2 — $(2\text{H}_2\text{O})$ в изотермо-изобарических условиях

Закончим на этом знакомство с самыми основными терминами термодинамики и перейдем к рассмотрению ее законов.

12.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия

Первое начало, или первый закон, термодинамики — закон сохранения и превращения энергии.

Любая материальная система обладает определенной внутренней энергией, которая складывается из энергии взаимодействия нуклонов

в ядрах атомов, электронов с ядрами, атомов между собой, колебаний атомов в молекулах или ионах, колебаний молекул или ионов в кристаллической решетке и т. д. Внутренняя энергия зависит и от условий, но важно, что она является функцией состояния. При химической реакции в результате образования, исчезновения или перераспределения химических связей меняется внутренняя энергия системы. Это изменение проявляется в том, что при реакции выделяется или поглощается теплота и может производиться работа. Например, за счет реакции, протекающей в батарее, можно получить теплоту — если просто замкнуть контакты, свет — если к ним присоединить лампочку, или работу — если присоединить электромоторчик.

Первое начало термодинамики утверждает, что

$$\Delta U = Q - A,$$

т. е. изменение внутренней энергии системы равно разности между количеством теплоты, полученной системой из среды, и количеством работы, произведенной системой над средой.

В приложении к химической реакции ΔU — изменение внутренней энергии системы в результате превращения определенного числа молей исходных веществ в определенное число молей продуктов реакции. Например, при превращении моля кристаллов NH_4Cl , которые имеют внутреннюю энергию U_1 , в два моля смеси газов $\text{NH}_3 + \text{HCl}$, имеющих внутреннюю энергию U_2 , изменение внутренней энергии системы в результате реакции будет равно разности между энергиями конечного и начального состояний:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Оказывается, что ΔU будет зависеть не только от температуры, но и от других условий, в которых протекает реакция. Действительно,

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

Если реакция изохорная, то $V = \text{const}$ и $\Delta V = 0$. В этих условиях $P\Delta V = 0$. Тогда

$$\Delta U = Q_V, \quad (12.1)$$

где Q_V — количество теплоты, полученное (или отданное) системой при постоянном объеме.

Если же реакция изобарная, то она проходит при постоянном внешнем давлении $P = P_{\text{вн}} = \text{const}$, тогда $\Delta V \neq 0$, $\Delta P_{\text{вн}} \neq 0$ и

$$\Delta U = Q_P - P_{\text{вн}}\Delta V. \quad (12.2)$$

Химические реакции в большинстве случаев проходят в изобарных условиях, т. е. при расчете ΔU необходимо не только определить Q_P ,

но и учесть работу расширения (или сжатия), и, хотя в момент реакции $P_{\text{вн}}$ можно считать постоянным, атмосферное давление подвержено заметным колебаниям, что существенно усложняет все расчеты. Для упрощения ситуации в термодинамике вводится новая функция состояния, называемая энтальпией (H):

$$H = U + PV.$$

Изменение энтальпии в реакции будет равно

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V\Delta P + P\Delta V.$$

Учитывая уравнение (12.2), получаем

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

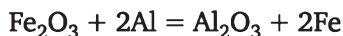
а поскольку реакция проходит в изобарных условиях, т. е. $P = \text{const}$, то $\Delta P = 0$ и $V\Delta P = 0$. Тогда окончательно

$$\Delta H = Q_p,$$

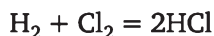
из уравнений (12.1) и (12.2) следует, что

$$Q_p - Q_v = P_{\text{вн}}\Delta V = A,$$

т. е. разность между тепловыми эффектами одной и той же реакции, измеренными при постоянном давлении и постоянном объеме, равна работе расширения. Если реакция идет в твердых фазах, как, например



или в газовой фазе, но без изменения числа молей



то произведение $P\Delta V$ мало и тепловые эффекты Q_p и Q_v практически совпадают. Однако в случае, например, разложения хлорида аммония, давление газов над которым равно 101 кПа при температуре около 600 К, работа расширения при этой температуре составляет около 5 кДж, т. е. разница между Q_p и Q_v достаточно велика.

Таким образом, изменение энтальпии однозначно связано с количеством теплоты, полученной или отданной системой при изобарном переходе, и именно изменение энтальпии ΔH обычно принимают за меру теплового эффекта химической реакции.

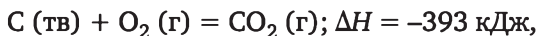
Следует подчеркнуть, что абсолютная энтальпия системы, как и абсолютная внутренняя энергия системы, нам неизвестна, но для химии это неважно, поскольку характеристикой перехода (т. е. реакции) является не абсолютное значение H , а ее изменение в результате реакции ΔH , которое может быть измерено экспериментально.

12.3. Термохимия. Закон Гесса

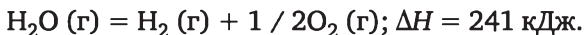
Образование, изменение, перераспределение химических связей, переход в возбужденное состояние, переход из одного агрегатного состояния в другое — все эти и многие другие процессы сопровождаются изменением внутренней энергии как результат того, что система обменивается энергией со средой. При химических реакциях такой обмен энергией может осуществляться в разных формах: в форме теплоты, световой, электрической, механической энергии. Тепло костра и прокаливание известняка, свечение моря и фотосинтез растений, батарейка в электрических часах и электролиз — вот примеры обмена различными формами энергии. Но в подавляющем большинстве случаев химические реакции сопровождаются изменением теплоты. Поскольку все виды энергии и работы эквивалентны, принято выражать полное изменение энергии при химической реакции в форме теплоты. Смежные разделы химии и химической термодинамики, занимающиеся изучением тепловых эффектов химических реакций, называются термохимией.

Тепловым эффектом химической реакции называется изменение энергии при изобарном переходе определенного числа молей исходных веществ в соответствующее число молей продуктов реакции, выраженное в единицах тепловой энергии — джоулях (или калориях).

Тепловой эффект химической реакции измеряется изменением энтальпии при переходе системы из состояния исходных веществ в состояние продуктов реакции. При этом сохраняются термины экзо- и эндотермических реакций: реакции, идущие с выделением энергии ($\Delta H < 0$), называются экзотермическими; реакции, идущие с поглощением энергии ($\Delta H > 0$) — эндотермическими. Например, реакция горения углерода — экзотермическая



а реакция разложения воды — эндотермическая



Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в процессе реакции, измеряется с помощью прибора, называемого калориметром.

Первым обобщением в термохимии был закон Лавуазье — Лаплаза: «Все, как реальные, так и кажущиеся тепловые изменения, которые претерпевает система тел при изменении состояния, воспроизводятся в обратном порядке, когда система возвращается к исходному состоянию».

В приложении к химическим реакциям это означает, что *тепловые эффекты реакций, протекающих в прямом и обратном направлении, равны по величине и противоположны по знаку*:

$\text{H}_2 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = 2\text{HCl} (\text{г})$	$\Delta H = -184 \text{ кДж}$
$2\text{HCl} (\text{г}) = \text{H}_2 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г})$	$\Delta H = +184 \text{ кДж}$
$\text{Cu}_2\text{O} (\text{кр}) + 1 / 2\text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{CuO} (\text{кр})$	$\Delta H = -151 \text{ кДж}$
$2\text{CuO} (\text{кр}) = \text{Cu}_2\text{O} (\text{кр}) + 1 / 2\text{O}_2 (\text{г})$	$\Delta H = +151 \text{ кДж}$

Закон Лавуазье — Лапласа, хотя и очень важный, носит все же частный характер. Фундаментальный закон термохимии был сформулирован в 1840 г. Г. И. Гессом — академиком Петербургской академии наук:

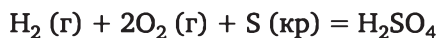
Тепловой эффект реакции зависит только от состояния исходных и конечных веществ и не зависит от числа промежуточных стадий. Или ближе к языку термодинамики: изменение энтальпии при переходе от исходных веществ к продуктам реакции зависит только от состояния исходных и конечных веществ и не зависит от пути перехода, т. е. числа и последовательности промежуточных стадий.

Так, например, для получения 1 моль серной кислоты необходимы 1 моль S (кр), 2 моль O₂ (г) и 1 моль H₂ (г).

Проводим реакции



Суммируем стадии



Суммируем изменение энтальпии всех стадий:

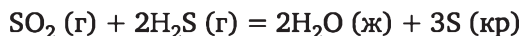
$$\Delta H_p = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = -(286 + 297 + 101 + 130) = -814 \text{ кДж}.$$

Окончательно находим, что энтальпия суммарной реакции получения 1 моль серной кислоты из простых веществ $\Delta H_p = -814 \text{ кДж}$.

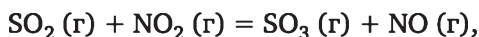
Можно придумать еще много чисто гипотетических путей получения 1 моль H₂SO₄ из простых веществ, но во всех случаях сумма энтальпий всех стадий будет равна -814 кДж, точно так же, как ΔH разложения H₂SO₄ на простые вещества всегда будет равна +814 кДж, каким бы хитроумным способом мы ни вели это разложение.

Процесс получения любого химического соединения всегда можно представить как совокупность реакций, исходными в которых являются простые вещества. На этой основе в химической термодинамике создана система расчета тепловых эффектов реакций.

Допустим, нам нужно рассчитать тепловой эффект реакции



Мысленно можно представить процесс как совокупность двух стадий: 1) разложение всех исходных веществ на простые вещества; 2) образование из полученных простых веществ нужных продуктов. Эти стадии изображены в виде схемы на рис. 12.7. Здесь же показан пример схемы другой реакции



в которой участвуют вещества, образующиеся из простых тел эндотермически.

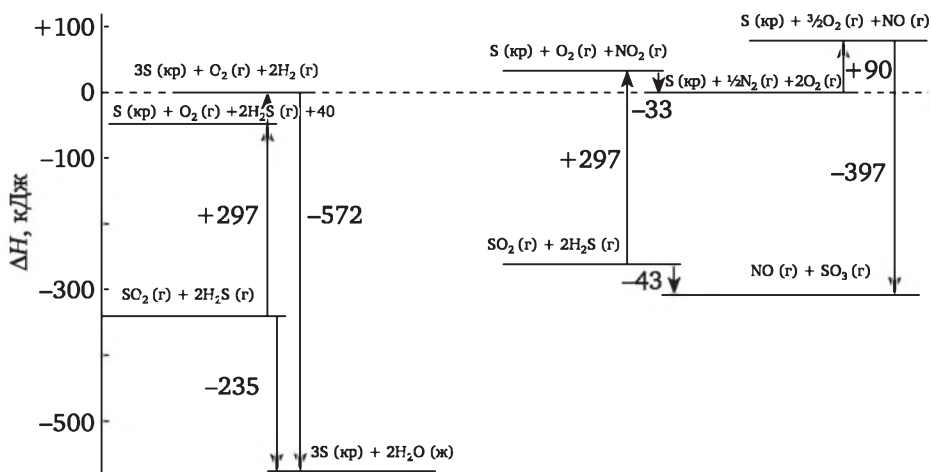


Рис. 12.7. Термохимические циклы (энтальпийные диаграммы) реакций $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$

В этих схемах отражено важное свойство энтальпии как функции состояния: если провести последовательно все отдельные стадии так, чтобы в конце концов система вернулась в исходное состояние, то, в соответствии с законами Гесса и Лавуазье — Лапласа, суммарное изменение энтальпии будет равно нулю.

В термодинамике процесс, который через ряд последовательных стадий приводит систему в исходное состояние, называется круговым процессом или циклом. Поскольку функция состояния не зависит от пути перехода, то изменение любой функции состояния в круговом процессе равно нулю. Это обстоятельство позволяет вычислить значение функции для любой стадии перехода, если известны все остальные. Следовательно, для того чтобы рассчитать тепловой эффект реакции, необходимо знать энтальпии разложения исходных веществ на простые вещества и энтальпии образования продуктов реакции из простых веществ, а поскольку энтальпии разложения и образования одного и того же вещества равны по величине и различаются только знаком,

достаточно знать либо энтальпии разложения, либо энтальпии образования. В основу системы расчетов положены энтальпии образования. Так как энтальпия вещества зависит от его состояния и от условий, все энтальпии образования отнесены к одинаковым состояниям и условиям, которые называются стандартными.

Стандартным состоянием вещества называется такое его агрегатное состояние, которое устойчиво (т. е. обладает наименьшей энтальпией) при стандартных условиях.

За стандартные условия приняты температура 25°C (точно) и давление 101 323 Па (101 кПа).

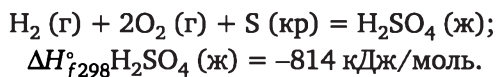
Например, стандартным состоянием кислорода является газообразный молекулярный кислород O_2 в состоянии идеального газа при стандартном давлении, но не озон O_3 . Стандартным состоянием воды — жидкая вода, натрия — металлический натрий, углерода — графит, но не алмаз, серы — ромбическая сера. Переход из стандартного состояния в любое другое сопровождается увеличением энтальпии, т. е. эндотермическим тепловым эффектом.

Энтальпии (теплоты) образования простых веществ в стандартных состояниях и при стандартных условиях приняты равными нулю.

Энтальпией (теплотой) образования сложного вещества из простых веществ называется тепловой эффект реакции образования данного вещества из простых веществ в стандартных состояниях, отнесенный к одному моллю получающегося вещества. Для краткости ее называют стандартной энтальпией (теплотой) образования и обозначают ΔH_{f298}° .

В этом обозначении знак (°) означает, что все вещества находятся в стандартных состояниях. Буква *f* от английского *formation* (образование) означает, что это — энтальпия образования данного вещества непременно из простых веществ, а не из каких-нибудь других. Индекс 298 означает, что энтальпия образования определена (или рассчитана) при температуре 298 К (25°C).

Так, например, $\Delta H_{f298}^\circ H_2SO_4$ (ж) есть тепловой эффект, определенный или рассчитанный при стандартных условиях для реакции



Вот еще несколько примеров:

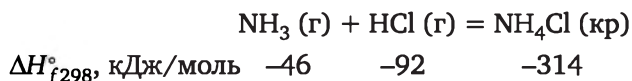
$1 / 2N_2 (г) + 3 / 2H_2 (г) = NH_3 (г)$	$\Delta H_{f298}^\circ NH_3 (г) = -46 \text{ кДж/моль}$
$1 / 2N_2 (г) + 2H_2 (г) + 1 / 2Cl_2 (г) = NH_4Cl (кр)$	$\Delta H_{f298}^\circ NH_4Cl (кр) = -314 \text{ кДж/моль}$
$C (кр) + O_2 (г) = CO_2 (г)$	$\Delta H_{f298}^\circ CO_2 (г) = -394 \text{ кДж/моль}$
$1 / 2N_2 (г) + O_2 (г) = NO_2 (г)$	$\Delta H_{f298}^\circ NO_2 (г) = +33 \text{ кДж/моль}$

Используя энтальпии образования участников реакции, учитывая, что энтальпии образования простых веществ в стандартных состояниях равны нулю, можно рассчитать тепловой эффект реакции.

Как видно на рис. 12.7, тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.

Поскольку ΔH_{f298}° приводится в расчете на 1 моль, то при вычислении $\sum \Delta H_{f298}^\circ$ соответствующее значение умножается на число молей вещества, участвующего в реакции.

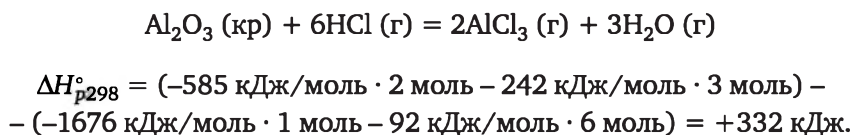
Например, запишем реакцию и энтальпии образования участвующих веществ:



Тепловой эффект реакции будет равен

$$\Delta H_p^\circ = (-314 \text{ кДж/моль} \cdot 1 \text{ моль}) - (-46 \text{ кДж/моль} \cdot 1 \text{ моль} - 92 \text{ кДж/моль} \cdot 1 \text{ моль}) = -176 \text{ кДж.}$$

Еще пример:



Поскольку тепловой эффект реакции рассчитывается обычно через ΔH_{f298}° то он также относится к стандартной температуре. Для краткости индекс 298 обычно опускают и пишут $\Delta H^\circ = +332 \text{ кДж}$.

Развитие термохимических исследований, накопление фактического материала о теплотах химических реакций имело не только большое практическое значение (для сравнения, например, теплотворной способности различных горючих материалов), но эти данные использовались и в области теоретической химии в попытках ответить на вопрос: что является движущей силой химической реакции? В середине прошлого столетия сначала Гесс (1849 г.), а затем Томсен (1852 г.) высказывали соображения о том, что выделение теплоты служит мерой химической силы. Более определенно это сделал Бертело в 1864 г., сформулировав положение, известное как принцип Бертело — Томсена.

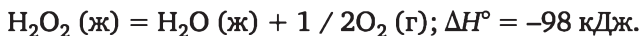
В реагирующей химической системе протекает та реакция, при которой выделяется максимальное количество теплоты.

Действительно, при обычных условиях самопроизвольно протекают экзотермические реакции: горят уголь и водород в кислороде, взрывается порох, с выделением теплоты реагируют металлы с хлором. Чем больше теплоты выделяется при реакции, тем устойчивее продукты реакции по сравнению с исходными веществами, тем больше энергии нужно

затратить на обратное превращение. В частности, чем больше отрицательная величина ΔH_f° , тем устойчивее вещество. Например, энтальпии образования CO и CO₂ равны соответственно –110 и –393 кДж/моль. По принципу Бертело диоксид более устойчив, чем монооксид, поэтому последний реагирует с кислородом экзотермически:



Точно так же вода ($\Delta H_f^\circ = -285$ кДж/моль) более устойчива, чем пероксид водорода ($\Delta H_f^\circ = -187$ кДж/моль), поэтому пероксид разлагается с выделением теплоты:



Принцип Бертело — Томсена хорошо объяснил реакции, протекающие в конденсированных фазах, но очень скоро стало понятным, что он не может быть общим, поскольку реакции в газовой фазе при высоких температурах часто шли вопреки этому принципу:



Совершенно непонятна была с позиций принципа Бертело возможность протекания обратных реакций: поскольку условия (T и P) в обоих случаях одинаковы, одна из реакций должна идти вопреки принципу Бертело.

Тепловой эффект реакции (ΔH) обусловлен прежде всего изменением внутренней энергии вещества (ΔU). Приведенные примеры показывают, что изменение этих функций состояния не может в общем случае служить единственной характеристикой, определяющей возможность самопроизвольного протекания химической реакции.

12.4. Второе и третье начала термодинамики. Энтропия

Интуитивно нам понятно, что самопроизвольно должны протекать процессы, идущие с выделением энергии, например реакции горения. Происходит это отчасти потому, что самопроизвольное протекание реакции мы соотносим с привычными нам стандартными условиями. Однако в других условиях самопроизвольно будут идти другие процессы. Например, на Венере, где «комнатная» температура около 750 К, серная кислота самопроизвольно бы испарялась и диссоциировала:



хотя мы хорошо знаем, что этот процесс сильно эндотермический.

На Солнце в условиях солнечной атмосферы (около 6000 К) вода самопроизвольно со взрывом разложится на атомарные водород и кислород, чего никогда не происходит в земных условиях.

Облейте руку небольшим количеством эфира, ацетона или даже воды. Вы непременно почувствуете охлаждение, обусловленное самопроизвольным испарением жидкости. Таким образом, в природе, вообще говоря, могут самопроизвольно протекать не только экзотермические, но и эндотермические процессы. Если возможность первых обусловлена изменением энергии (стремлением системы к минимуму энергии), то возможность вторых обусловлена изменением другого свойства, называемого энтропией.

При обсуждении химических проблем удобно исходить из определения энтропии, данного Больцманом.

Энтропия (S) пропорциональна логарифму термодинамической вероятности (W) состояния системы

$$S = k \ln W,$$

где k — постоянная Больцмана.

Термодинамическая вероятность определяется числом микросостояний, которыми может осуществляться рассматриваемое состояние. Для того чтобы понять, что такое термодинамическая вероятность, сначала рассмотрим простой житейский пример.

В кафе пришла семья — папа, мама и сын. Они подошли к столу, возле которого стоят с одной стороны лавка на три человека, с другой — стул и с третьей — кресло. Рассматриваемое состояние — это три посетителя, сидящие определенным образом с трех сторон стола. Назовем его «трое за столом». Все три стороны равноценны, и неважно, где стоит стул, а где лавка. Но стул, кресло и лавка — разные сидения. Пришедшие могут расположиться вокруг стола в различных вариантах.

Вариант первый. Все трое сели на лавку. Стул и кресло свободны. В этом случае микросостоянием будет «3 на лавке» и перемена мест членами семьи не изменит микросостояния. Очевидно, что рассматриваемое состояние «трое за столом» может быть получено единственным способом, осуществлено одним микросостоянием «3 на лавке».

Вариант второй. Двое сели на лавку, а один — в кресло. Стул свободен. В этом случае микросостоянием будет «2 на лавке, 1 в кресле». Теперь уже не все равно, кто в кресле, потому что от этого будут меняться микросостояния. В этом варианте семья может разместиться тремя разными способами: а) мама в кресле, а папа с сыном на лавке; б) папа в кресле и в) сын в кресле, т. е. состояние «трое за столом» может осуществиться тремя микросостояниями «2 на лавке, 1 в кресле».

Вариант третий. Двое на лавке, один на стуле, кресло свободно. Этот вариант полностью аналогичен второму.

Вариант четвертый, когда на каждом сидении сидит по одному человеку. В этом варианте рассматриваемое состояние «трое за столом» может осуществиться шестью различными микросостояниями «1 на лавке, 1 на стуле, 1 в кресле».

	1	2	3	4	5	6
Кресло	П	П	М	М	С	С
Стул	М	С	П	С	М	П
Лавка	С	М	С	П	П	М

Теперь осталось заменить посетителей, например, на молекулы, а сидения — например, на энергию молекул, как это показано на рис. 12.8. Тогда макросостояние из трех частиц в трех энергетических состояниях можно осуществить следующим числом микросостояний:

1. Все три молекулы с одинаковой энергией — одно микросостояние.
2. Две молекулы с одной и одна с другой энергией — три микросостояния.
3. Все три молекулы с разной энергией — шесть состояний.

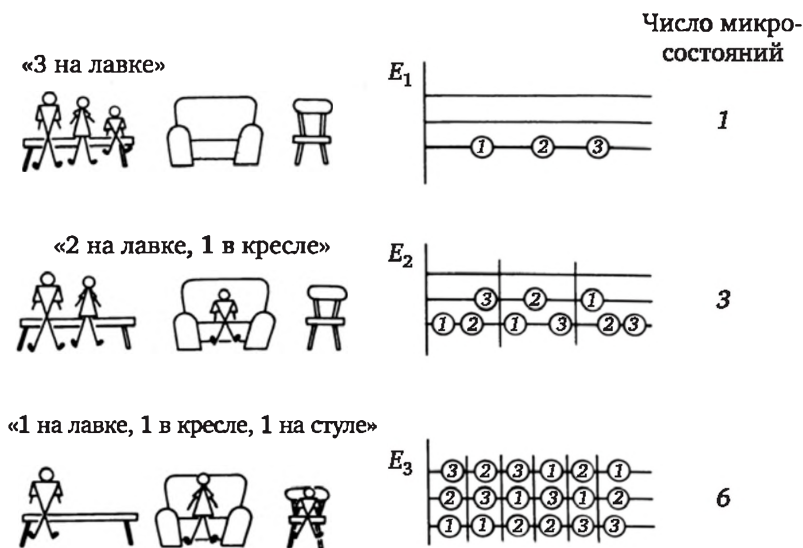


Рис. 12.8. Микросостояния системы из трех участников на трех уровнях

Отсюда очевидно, чем равномернее распределены молекулы по возможным свойствам (например, по энергетическим уровням), тем больше число микросостояний, отвечающих одному и тому же макросостоянию, т. е. тем больше термодинамическая вероятность рассматриваемого состояния.

Еще один пример. Пусть наша «система» — зрительный зал кинотеатра. В зале 10 рядов по 10 кресел. Обозначим все кресла № 1 — колонка 1, все кресла № 2 — колонка 2 и т. д. Как могут разместиться зрители в зале? Например, для того чтобы сидящим сзади было лучше видно, администрация кинотеатра рассаживает зрителей строго по росту: в кресле № 1 первого ряда сидит самый низенький зритель, к концу ряда рост увеличивается, а следующий по росту садится

в кресло № 1 второго ряда и т. д. При таком распределении зрители в колонке тоже сидят по росту. Самый высокий зритель сидит в последнем кресле 10 ряда и никому не загромождаёт экран. Для того чтобы так рассадить зрителей, администрации необходимо проделать очень большую работу — разобрать зрителей по росту и заставить каждого занять предназначенное ему место. Такому состоянию зрительного зала отвечает единственное микросостояние, при котором каждый зритель сидит на строго определенном месте.

Желаемый эффект администрация может получить проще: в каждой колонке зрители должны сидеть по росту, а в рядах этого можно не соблюдать. Тогда из 100 человек надо выбрать произвольно 10 и рассадить их по росту в первой колонке, затем еще 10 во второй и т. д. Число микросостояний в этом случае будет равно числу сочетаний из 100 по 10, что составляет около 10^{13} .

Наконец, самое большое число микросостояний, равное $100! \approx 10^{100}$, будет в том случае, если каждый садится на любое свободное место. Тогда неупорядоченность системы по росту зрителей будет максимальной.

Из этих примеров очевидно, что наибольшая термодинамическая вероятность, а значит, и максимальная энтропия соответствуют наиболее равномерному распределению частиц по возможным микросостояниям.

Энтропия есть мера неупорядоченности системы.

В термодинамике энтропия вводится как функция состояния, изменение которой определяется отношением количества теплоты, полученной (или отданной) системой при температуре T , к температуре:

$$S = Q / T.$$

Если система получает некоторое количество теплоты при постоянной температуре, то вся теплота идет на увеличение беспорядочного, хаотического движения частиц, т. е. на увеличение энтропии. Так происходит при плавлении вещества или при его испарении в изотермических условиях, например при кипении. Наоборот, при увеличении порядка, например при кристаллизации жидкости, уменьшается энтропия системы и выделяется теплота плавления.

Следует отметить, что по своему смыслу энтропия проще, чем такие привычные нам понятия, как энергия, температура, работа, с которыми мы сталкиваемся с детских лет и настолько привыкли к ним, что спокойно пользуемся, не задумываясь особенно над их физическим смыслом. С энтропией же мы встречаемся значительно позже, и непривычная функция кажется непонятной.

Вернемся к химии. Химия имеет дело с такими случаями, когда количество частиц в системе очень велико, например 1 моль. Тогда число микросостояний становится невообразимо большим, если, конечно,

частицы могут перемещаться, а не закреплены строго на своих местах, как в кристалле. В идеальном кристалле все частицы расположены в абсолютном порядке, который нарушается лишь колебаниями частиц. В газе, где каждая частица движется независимо от других, неупорядоченность существенно больше, чем в идеальном кристалле. Жидкость занимает промежуточное положение. Соответственно и энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем в жидком, а в жидком больше, чем в твердом.

Представим себе два цилиндра, в которых находятся водород и диоксид углерода. Поставим цилиндры друг на друга так, чтобы сверху был легкий водород, а внизу — тяжелый CO_2 , и уберем крышки. Даже в таких условиях, когда тяжелый газ внизу, а легкий наверху, в системе будет протекать самопроизвольный процесс перемешивания газов — диффузия. Процесс закончится тогда, когда система придет в максимально неупорядоченное состояние, т. е. оба газа равномерно заполнят весь объем.

Второе начало термодинамики утверждает, что в изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые ведут к увеличению неупорядоченности системы, т. е. к росту энтропии.

Но ведь молекулы движутся хаотично. Не может ли быть так, что в какой-то момент времени опять все молекулы водорода случайно окажутся наверху, а CO_2 внизу? Второй закон термодинамики говорит, что самопроизвольно так произойти не может, ибо такой процесс идет в сторону уменьшения энтропии.

А можно все-таки разделить полученную смесь обратно на водород и диоксид углерода? Да, конечно. Однако для разделения газов надо затратить работу (рис. 12.9).

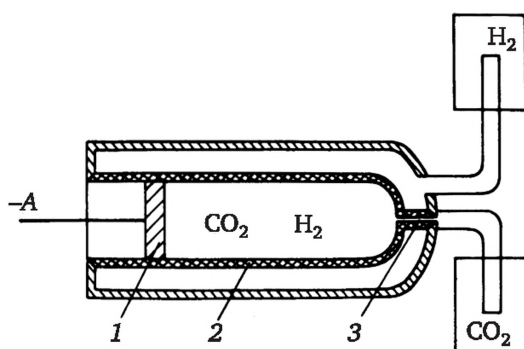


Рис. 12.9. Схема разделения смеси H_2 + CO_2 :

внутренний цилиндр 2 сделан из палладия, который легко пропускает водород, но не пропускает CO_2 . Сужение 3 необходимо для того, чтобы в системе под поршнем 1 создавалось избыточное давление, способствующее диффузии водорода через палладий. Для разделения газов необходимо затратить работу на перемещение поршня

Увеличение энтропии определяет возможность самопроизвольного протекания таких процессов, как диффузия газов и жидкостей, осмос и любой процесс растворения.

Существенно подчеркнуть, что в подобных процессах на увеличение энтропии тратится теплота. Испарение эфира с руки протекает самопроизвольно с увеличением энтропии, так как энтропия пара всегда больше, чем жидкости, но теплота для такого перехода отнимается от руки, т. е. процесс идет эндотермически.

Энтропия газов всегда значительно больше, чем твердых тел и жидкостей, поэтому в химических реакциях с участием газообразных веществ изменение энтропии связано прежде всего с изменением числа молей газов. Если число молей газа в реакции увеличивается, то энтропия при реакции также увеличивается, и наоборот. Например,

$\text{CaCO}_3 (\text{кр}) = \text{CaO} (\text{кр}) + \text{CO}_2 (\text{г})$	$\Delta S > 0$
$\text{CO} (\text{г}) + 1 / 2 \text{O}_2 (\text{г}) = \text{CO}_2 (\text{г})$	$\Delta S < 0$
$\text{N}_2 (\text{г}) + 3 \text{H}_2 (\text{г}) = 2 \text{NH}_3 (\text{г})$	$\Delta S < 0$
$\text{CuCl}_2 (\text{кр}) + \text{H}_2 (\text{г}) = \text{Cu} (\text{кр}) + 2 \text{HCl} (\text{г})$	$\Delta S > 0$

Если же реакция идет без участия газообразных веществ или число молей газов в реакции не меняется, то изменение энтропии мало и знак не может быть предсказан, исходя из уравнения реакции.

$\text{H}_2 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = 2 \text{HCl} (\text{г})$	$\Delta S \approx 0$
$\text{Fe}_3\text{O}_3 (\text{кр}) + 3 \text{Mg} (\text{кр}) = 2 \text{Fe} (\text{кр}) + 3 \text{MgO} (\text{кр})$	$\Delta S \approx 0$
$\text{Na}_2\text{O} (\text{кр}) + \text{SiO}_2 (\text{кр}) = \text{Na}_2\text{SiO}_3 (\text{кр})$	$\Delta S \approx 0$

Второй закон термодинамики дает представление только о направлении изменения энтропии в процессе, но ничего не говорит об абсолютном значении энтропии. Незнание абсолютной величины не мешает нам пользоваться функцией состояния, например внутренней энергией или энтальпией, но в случае с энтропией дело обстоит иначе.

В начале века В. Нернст, исследуя свойства твердых тел при низких температурах, пришел к заключению, что энтропия кристаллических веществ с понижением температуры уменьшается, и высказал гипотезу, что при стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия кристалла также стремится к нулю.

В 1911 г. М. Планк, обобщив имевшиеся к тому времени экспериментальные данные, на основании новых теорий постулировал:

Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю. Этот постулат называют третьим началом термодинамики.

Он позволяет рассчитывать энтропию любых веществ в любых состояниях. В эти же годы на основании развития теорий статистической физики были найдены пути статистического расчета энтропий газов.

Все это позволило получить надежные значения абсолютных энтропий для самых разнообразных веществ. Энтропия, как и энтальпия, относится к определенному количеству вещества, обычно к 1 моль, и может быть измерена в Дж/(К · моль). Энтропии некоторых веществ в различных агрегатных состояниях при 25°C приведены ниже:

S_{298}^0 Дж/(К · моль)		S_{298}^0 Дж/(К · моль)	
Al (кр)	28,3	BeO (кр)	14,1
Ba (кр)	62,8	BaO (кр)	70,4
I ₂ (кр)	116,1	KCl (кр)	82,5
F ₂ (г)	202,7	NO ₂ (г)	240,0
H ₂ (г)	130,6	H ₂ O (ж)	69,9
O ₂ (г)	205,0	H ₂ O (г)	188,7

Таким образом, в химию вошли еще одна характеристика реакции — изменение энтропии ΔS — и еще один критерий — стремление системы к максимуму энтропии.

Совершенно очевидно, что две тенденции — стремление к минимуму энергии и к максимуму энтропии — могут не совпадать по направлению действия. Так, в трех экзотермических реакциях

$2C (кр) + O_2 (г) = 2CO (г)$	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$
$C (кр) + O_2 (г) = CO_2 (г)$	$\Delta H < 0$	$\Delta S \approx 0$
$H_2 (г) + 1 / 2O_2 (г) = H_2O (г)$	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$

изменение энтропии существенно различно: положительно, отрицательно и близко к нулю.

Очевидно, что если $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, то при низких температурах и $\Delta S \rightarrow 0$, т. е. в пределе, при $T = 0$, возможность самопроизвольного протекания реакции определяется только тепловым эффектом, т. е. знаком ΔH . Только в этих условиях был бы справедлив принцип Бертелло — Томсена, хотя, конечно, при $T = 0$ никакие химические реакции реально не идут.

Однако, если ΔH велико, а ΔS мало, то роль изменения энтропии оказывается невелика и знак ΔH определяет возможность протекания реакции не только при $T = 0$ К, но и при температурах 300—400 К, т. е. при стандартной и даже более высокой температуре. Например, к таким реакциям относятся реакции



Что же касается высоких температур, то вопрос о роли энтропийного фактора в этой области не так прост. Во всяком случае, если химическим процессом управляют две тенденции, действующие в разных направлениях — $\Delta H < 0$, но и $\Delta S < 0$ или $\Delta S > 0$, но и $\Delta H > 0$, — тогда,

по-видимому, возможны такие условия, при которых обе тенденции, оба фактора будут уравнивать друг друга.

Очевидно, имело смысл одновременно учесть роль обеих тенденций. Это сделал в своей работе американский ученый Д. Гиббс.

12.5. Энергия Гиббса и направление химического процесса

Гиббс ввел в термодинамику новую функцию состояния, которая впоследствии получила имя автора — энергия Гиббса — G . Эта функция вводится через уже известные нам энтальпию и энтропию:

$$G = H - TS \text{ или } \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (12.3)$$

В химической термодинамике энергия Гиббса играет исключительно важную роль, поскольку ее изменение учитывает одновременно действие обоих факторов: и энергетического, и энтропийного. При изотермических условиях именно изменение энергии Гиббса определяет возможность самопроизвольного протекания химического процесса.

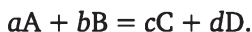
Термодинамика утверждает, что *в любой закрытой системе при постоянном давлении и температуре возможен только такой самопроизвольный процесс, который ведет к уменьшению энергии Гиббса $\Delta G < 0$.*

При этом системой может быть произведена полезная работа, в идеальном случае равная $-\Delta G$.

Если $T \rightarrow 0$, то $\Delta G \rightarrow \Delta H$. Таким образом, при низких температурах величина и знак ΔG определяются величиной и знаком ΔH . При низких температурах самопроизвольно протекают, как правило, экзотермические реакции.

Если $T \rightarrow \infty$, то $\Delta G \rightarrow -T\Delta S$. При высоких температурах величина и знак ΔG определяются величиной и знаком ΔS . При высоких температурах самопроизвольно протекают, как правило, реакции, ведущие к увеличению энтропии.

Как используется величина ΔG для определения возможности протекания того или иного процесса? Рассмотрим гомогенную газовую реакцию:



Так как G есть функция состояния, то ее изменение ΔG для реакции, протекающей при температуре T и в условиях, когда давления газов постоянны и равны соответственно P_A , P_B , P_C , P_D (и не обязательно равны друг другу), будет равно

$$\Delta G_T = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B).$$

Термодинамика утверждает, что для одного моля идеального газа (а мы уже отмечали, при каких давлениях газ можно считать идеальным) энергия Гиббса зависит от давления следующим образом:

$$G_T = G_T^\circ + RT \ln P / P^\circ, \quad (12.4)$$

где G_T° — энергия Гиббса при стандартном давлении P° , равном, как мы помним, 101 кПа.

Соответственно, для n молей газа

$$nG_T = nG_T^\circ + RT \ln(P / P^\circ)^n.$$

Тогда изменение энергии Гиббса в реакции будет равно

$$\Delta G_T = (cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ) + RT \ln(P_C / P^\circ)^c + \\ + RT \ln(P_D / P^\circ)^d - RT \ln(P_A / P^\circ)^a - RT \ln(P_B / P^\circ)^b.$$

Это уравнение легко преобразуется к виду

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \cdot \frac{1}{(P^\circ)^{(c+d)-(a+b)}} \right).$$

Разность $(c + d) - (a + b) = \Delta \nu$ есть изменение числа молей газа в реакции; $P^\circ = 101$ кПа. Учитывая это, окончательно получаем

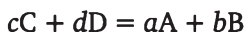
$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} 101^{-\Delta \nu} \right). \quad (12.5)$$

Следует подчеркнуть, что парциальные давления P_i в этом уравнении выражаются в килопаскалях. До введения СИ давление выражалось в атмосферах и P было равно 1 атм. Поэтому, если выражать давление в атмосферах, то $(P^\circ)^{-\Delta \nu} = 1^{-\Delta \nu} = 1$ при любом $\Delta \nu$ и тогда

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right). \quad (12.6)$$

Для расчетов ΔG_T можно пользоваться как уравнением (12.5) — тогда парциальные давления должны быть в килопаскалях, — так и уравнением (12.6) — тогда каждое парциальное давление в килопаскалях предварительно делится на 101, т. е. переводится в атмосферы.

Предоставим читателю самому вывести аналогичные уравнения для реакции



и убедиться в том, что значения ΔG_T (как и ΔG_T°) для прямой и обратной реакций равны по величине и обратны по знаку.

При температуре T ΔG_T приближенно находят по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ, \quad (12.7)$$

где ΔH_{298}° — стандартный тепловой эффект реакции, а ΔS_{298}° — стандартное изменение энтропии в реакции.

Величины ΔH° и ΔS° считаются независимыми от температуры. Строго говоря, это неверно, но для приближенных оценок при $T < 1500$ К уравнение (12.7) позволяет получить вполне удовлетворительные результаты и при дальнейшем изложении мы будем широко использовать такое приближение.

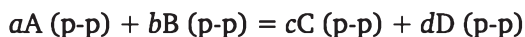
Величины ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакций находятся по закону Гесса с использованием табличных значений для ΔH_{298}° и S_{298}° участников реакции.

Пока что мы ограничивались реакциями в газовой фазе.

Что изменится при переходе от гомогенной газовой реакции к гомогенной реакции в растворе? В этом случае энергия Гиббса каждого растворенного вещества будет зависеть от его концентрации:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln(C / C^\circ).$$

Обычно используют молярные концентрации, и в качестве стандартной выбирают $C^\circ = 1$ моль/л. Тогда для реакции



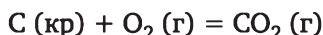
получаем

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right),$$

выражение, которое полностью аналогично уравнению (12.6).

Сложнее обстоит дело в случае гетерогенных реакций. Поскольку зависимость объема твердых тел и жидкостей от давления очень мала, молярная концентрация вещества в чистых конденсированных фазах не зависит от давления, и для чистой твердой или жидкой фазы $G_T = \Delta G_T^\circ$. Поэтому характеристики конденсированных фаз входят только в ΔG_T° , но не входят в логарифмический член.

Например, ΔG для реакции



запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= G_{T, CO_2}^\circ - G_{T, O_2}^\circ - G_{T, C}^\circ + RT \ln(P_{CO_2} / P^\circ) - RT \ln(P_{O_2} / P^\circ) = \\ &= G_T^\circ + RT \ln(P_{CO_2} / P_{O_2}). \end{aligned}$$

Точно так же для реакции



$$\Delta G_T = G_{T, CO_2}^\circ + G_{T, CaO}^\circ - G_{T, CaCO_3}^\circ + RT \ln(P_{CO_2} / P^\circ) = \Delta G_T^\circ + RT \ln(P_{CO_2} / P^\circ).$$

В этом случае изменение ΔG_T связано только с изменением давления CO_2 .

Таким образом, для любой реакции при некоторых произвольно выбранных значениях давления и температуры можно рассчитать

ΔG . Если $\Delta G < 0$, то рассматриваемая реакция в выбранных условиях должна протекать самопроизвольно и с ее помощью можно совершить некоторую работу. Если же $\Delta G > 0$, то самопроизвольное протекание рассматриваемой реакции невозможно и для ее осуществления необходимо затратить работу, но поскольку $\Delta G_{\text{прям}} = -\Delta G_{\text{обр}}$, в этом случае должна самопроизвольно протекать обратная реакция.

Вот пример. Смесь монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода, парциальные давления которых $P_{\text{CO}} = P_{\text{CO}_2} = P_{\text{O}_2} = 1,01$ кПа, находится в сосуде при температуре 1000 К. Возможна ли при этих условиях самопроизвольная реакция $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$?

Находим по таблицам ΔH_{298}° , ΔS_{298}° рассчитываем ΔG_{1000}° для реакции

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\circ &= \Delta H_{f,298}^\circ \text{CO}_2 - \Delta H_{f,298}^\circ \text{CO} = -393 \text{ кДж/моль} \cdot 1 \text{ моль} - \\ &- (-110 \text{ кДж/моль} \cdot 1 \text{ моль}) = -283 \text{ кДж} = -283\,000 \text{ Дж}; \\ \Delta S_{298}^\circ &= S_{\text{CO}_2}^\circ - S_{\text{CO}}^\circ - 1/2 S_{\text{O}_2}^\circ = 214 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 1 \text{ моль} - \\ &- 198 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 1 \text{ моль} - 205 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 1/2 \text{ моль} = -87 \text{ Дж/К}; \\ \Delta G_{1000}^\circ &= -283\,000 - 1000(-87) = -196\,000 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

Теперь необходимо учесть парциальные давления и найти ΔG_{1000} . С учетом R , переходя к десятичным логарифмам, получаем

$$\Delta G_{1000} = \Delta G_{1000}^\circ + 19 \cdot 1000 \lg \left[\frac{P_{\text{CO}_2}}{101} \cdot \frac{101}{P_{\text{CO}}} \left(\frac{101}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} \right].$$

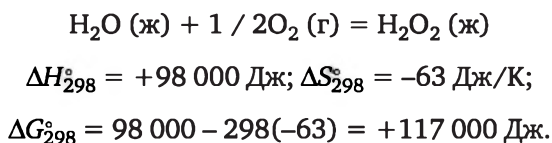
Поскольку по условию $P_i = 1,01$ кПа, находим

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000} &= -196\,000 + 19\,000 \lg(10^{-2} \cdot 10^2 \cdot 10^1) = -196\,000 + 19\,000 = \\ &= -177\,000 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

Вывод: поскольку $\Delta G_{1000} = 177 \text{ кДж} < 0$, при выбранных значениях давления и температуры монооксид углерода должен самопроизвольно реагировать с кислородом с образованием CO_2 .

Еще один пример. Возможно ли при стандартной температуре окисление воды воздухом до пероксида водорода?

Находим необходимые характеристики реакции



Учитывая, что парциальное давление кислорода в воздухе равно 21 кПа, находим

$$\begin{aligned}\Delta G_{298} &= +117\,000 + 19,298 \lg(101/21)^{1/2} \approx +117\,000 + 1900 \approx \\ &\approx +118\,900 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

Вывод: поскольку $\Delta G_{298} > 0$, при обычных условиях окисление воды до пероксида невозможно, наоборот — пероксид должен самопроизвольно разлагаться на воду с выделением кислорода.

В данном примере второе слагаемое уравнения зависит только от давления кислорода. Если $P_{O_2} < 101$ кПа, то это слагаемое положительно, если $P_{O_2} > 101$ кПа, то отрицательно. Увеличим давление кислорода. Положим, что окисление воды идет при давлении кислорода, равном $101 \cdot 10^6$ кПа. Тогда

$$19 \cdot 298 \lg[101 / (101 \cdot 10^6)]^{1/2} = -17\,000 \text{ Дж};$$

$$\Delta G_{298} = +117\,000 - 17\,000 = +100\,000 \text{ Дж}.$$

Даже при таком громадном давлении кислорода ΔG_{298} остается еще очень большой положительной величиной. Следовательно, не только при атмосферном давлении кислорода, но и при его давлении в миллион раз большем, самопроизвольная реакция окисления воды невозможна, а реакция разложения пероксида должна и в этих условиях протекать самопроизвольно.

Из уравнения (12.6) следует, что положительное значение второго слагаемого будет тем больше, чем больше парциальные давления продуктов реакции и чем меньше парциальные давления исходных веществ.

Вернемся к примеру с окислением СО. Положим, что взаимодействие СО и O_2 идет при условии $P_{CO_2} = P^\circ$, а $P_{CO} = P_{O_2} = 10^{-6} \cdot P^\circ$, т. е. парциальные давления исходных веществ в миллион раз меньше, чем продукта реакции. Тогда

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000} &= -196\,000 + 19 \cdot 1000 \cdot \lg(1 \cdot 10^6 \cdot 10^3) = -196\,000 + 171\,000 = \\ &= -25\,000 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

И в этих условиях по-прежнему $\Delta G_{1000} < 0$. Но ведь это означает, что даже при исчезающе малых парциальных давлениях исходные вещества должны самопроизвольно реагировать между собой. Иными словами, реакция должна идти практически до конца.

Из этих двух примеров очевидно, что второе слагаемое в уравнении (12.6) при любых разумных изменениях парциальных давлений (или концентраций) реагирующих веществ меняется относительно мало, так как парциальные давления находятся под знаком логарифма. Поэтому, если ΔG_T° по модулю велико, то изменение парциальных давлений (или концентраций) не может повлиять на знак ΔG_T .

Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что при реальных изменениях условий второе слагаемое, как правило, ≤ 50 кДж. Это означает, что, если $|\Delta G_T^\circ| > 50$ кДж, то вывод о возможности или невозможности самопроизвольного протекания реакции в любых реальных условиях можно сделать просто по знаку ΔG_T° .

Если, например, для реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ $\Delta G_{298}^\circ = -190$ кДж, то, очевидно, что при стандартной температуре невозможно задать такие реально измеримые парциальные давления H_2 и Cl_2 , при которых ΔG_{298} отличалось бы по знаку от ΔG_{298}° . Значит, H_2 и Cl_2 должны самопроизвольно реагировать до практически полного исчезновения хотя бы одного из них.

Итак, с позиций термодинамики возможность самопроизвольного протекания химической реакции в первую очередь определяется конкуренцией двух тенденций — стремления системы к минимуму энергии, с одной стороны, и стремления системы к максимуму беспорядка — с другой. Количественно влияние обеих тенденций передается уравнением (12.3). При низких (до 100—200°C) температурах велика роль ΔH и в большинстве случаев справедлив принцип Бертелло — Томпсона. В этих условиях самопроизвольно протекают экзотермические реакции, к которым относится большая часть реакций взаимодействия простых веществ между собой.

Если же роль беспорядка велика, что обычно бывает при больших положительных значениях ΔS и высоких температурах, то в этих условиях преимущественно протекают эндотермические реакции, сопровождающиеся увеличением числа молей газа. Например, реакции разложения сложных веществ на более простые.

Таким образом, изменение энергии Гиббса есть тот критерий, который определяет термодинамическую возможность самопроизвольного протекания той или иной реакции. Если $\Delta G < 0$, то реакция должна протекать самопроизвольно. Должна. Но будет ли она идти реально, зависит от ее скорости. Обратимся теперь к законам химической кинетики.

Контрольные вопросы и задания

1. Проверьте себя, правильно ли Вы поняли, что такое функция состояния и параметры состояния.

2. Путь перехода из пункта А в пункт В может быть разным, но все же один из путей есть функция состояния. Какой это путь?

3. Процесс горения пороха при выстреле из ружья можно, вообще говоря, провести в различных условиях: а) изобарно-изотермических; б) изохорно-изотермических; в) изохорно-адиабатических; г) изобарно-адиабатических. В любом случае образовавшиеся газы должны вытолкнуть пулю из канала ствола. Но в каком случае пуля полетит дальше?

4. Могут ли быть такие реакции, в которых ΔU точно равно ΔH ?

5. Приведите примеры реакций, в которых работа расширения против внешнего давления точно равна нулю.

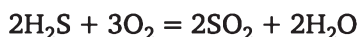
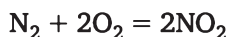
6. Используя данные, приведенные на рис. 12.7, покажите, что сумма энтальпий кругового процесса равна нулю.

7. Всегда ли стандартное состояние отвечает реальному состоянию вещества?

8. Как Вы понимаете, что такое $\Delta H_{298}^\circ \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{г})$, $\Delta H_{298}^\circ \text{NO}_2 (\text{кр})$, $S_{298}^\circ \text{Al} (\text{г})$, $S_{298}^\circ \text{Cl}_2 (\text{кр})$?

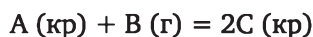
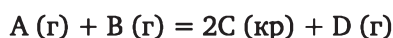
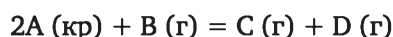
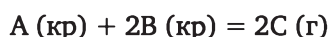
9. Процесс перехода любого вещества X из конденсированного состояния в пар — всегда эндотермический. Какая из характеристик — $\Delta H_{298}^\circ \text{X} (\text{кр})$ или $\Delta H_{298}^\circ \text{X} (\text{г})$ 1) будет больше? 2) будет больше по абсолютной величине? Могут ли эти характеристики иметь разные знаки?

10. Найдите среди приведенных реакций те, которые при стандартных условиях идут с увеличением энтропии:



11. Как можно объяснить тот факт, что для процессов, реально протекающих в условиях, близких к стандартным, гораздо легче найти примеры экзотермических, чем эндотермических, реакций?

12. Для всех четырех реакций $\Delta G_T^\circ < 0$. Укажите, какие из них не могут быть эндотермическими. (В разных реакциях одними и теми же буквами обозначены разные вещества.)



13. Приведите примеры конкретных реакций и укажите условия, при которых: а) $\Delta G_T < \Delta G_T^\circ$; б) $\Delta G_T = \Delta G_T^\circ$; в) $\Delta G_T > \Delta G_T^\circ$.

14. Для трех реакций найдены значения ΔG_T° . Какие реакции могут при этой температуре самопроизвольно протекать справа налево? Можно ли, меняя условия, при этой температуре поменять направление реакций?

$\text{A} (\text{кр}) + 2\text{B} (\text{г}) = \text{C} (\text{г})$	$\Delta G_T^\circ = -300 \text{ кДж}$
$\text{A} (\text{кр}) + \text{B} (\text{г}) = \text{C} (\text{кр}) + \text{D} (\text{г})$	$\Delta G_T^\circ = -3 \text{ кДж}$
$\text{A} (\text{г}) + \text{B} (\text{кр}) = \text{C} (\text{кр})$	$\Delta G_T^\circ = +300 \text{ кДж}$

Глава 13

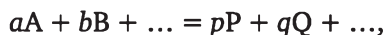
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Мы уже видели, что для ответа на важнейший для химика вопрос — пойдет или не пойдет та или иная реакция? — необходимо не только оценить возможность ее протекания с точки зрения термодинамики, но также получить сведения о ее скорости, ее кинетике. Химическая кинетика изучает закономерности протекания реакций во времени. Экспериментальную основу кинетических исследований, как правило, составляет измерение скорости реакции в зависимости от различных факторов — концентрации или парциального давления реагирующих веществ, температуры, общего давления, природы растворителей, наличия катализаторов и т. д.

Экспериментальное исследование кинетики химических реакций представляет далеко не простую задачу. Ее сложность прежде всего связана с тем, что диапазон скоростей реакций чрезвычайно широк. Он простирается от практически мгновенных, взрывных (реакция может пройти за 10^{-9} с) до бесконечно медленных. Интерпретация, осмысление таких результатов ведется обычно на основании определенных представлений о механизме реакции, т. е. последовательности отдельных простейших (элементарных) стадий, из которых складывается процесс.

13.1. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Если реакцию в общем виде записать как



то средняя ее скорость за интервал времени Δt может быть измерена количеством любого исходного вещества или, как принято его называть, реагента, прореагировавшего в единицу времени в единице объема, например, $-\Delta n_A / \Delta t$ или $-\Delta n_B / \Delta t$, либо количеством любого продукта реакции, образовавшегося в единицу времени, например $\Delta n_P / \Delta t$ или $\Delta n_Q / \Delta t$ где Δn_i — приращение количества вещества в молях, кото-

рое берется со знаком «+» для продуктов реакции и со знаком «-» для реагентов.

Поскольку изменения чисел молей всех реагентов и продуктов в процессе реакции связаны между собой стехиометрическими коэффициентами a, b, p, q , то выполняется равенство

$$-\frac{\Delta n_A}{a\Delta\tau} = -\frac{\Delta n_B}{b\Delta\tau} = \dots = \frac{\Delta n_P}{p\Delta\tau} = \frac{\Delta n_Q}{q\Delta\tau}.$$

Например, при синтезе аммиака по реакции



скорость его накопления $\Delta n_{\text{NH}_3} / \Delta\tau$ вдвое больше скорости расходования азота $-\Delta n_{\text{N}_2} / \Delta\tau$ и составляет две трети от скорости расходования водорода $-\Delta n_{\text{H}_2} / \Delta\tau$

$$\frac{\Delta n_{\text{NH}_3}}{2\Delta\tau} = -\frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{\Delta\tau} = -\frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{3\Delta\tau}$$

поэтому для определения скорости реакции достаточно экспериментально измерить изменение количества только одного продукта или реагента, обычно того, для которого это сделать удобнее.

В процессе реакции даже при постоянных внешних условиях скорость реакции меняется из-за расходования реагентов (рис. 13.1), и для определения кинетических закономерностей используют не среднюю, а мгновенную скорость реакции, которая представляет собой производную, например $-dn_A / d\tau$, равную тангенсу угла наклона кривой на рис. 13.1 (угол α_1 , для момента времени τ_1).

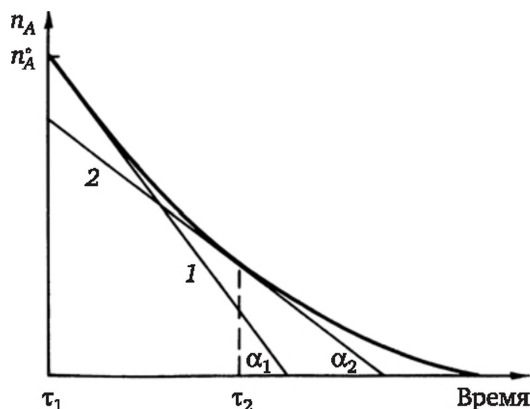


Рис. 13.1. Зависимость скорости реакции от времени (—); n_A^0 — исходное количество реагента А:

в начальный момент времени τ_1 скорость реакции равна $\text{tg } \alpha_1$, определяемому из наклона прямой 1; в момент τ_2 скорость равна $\text{tg } \alpha_2$, определяемому из наклона прямой 2

Для процессов в растворе в системе с постоянным объемом удобнее скорость реакции выражать через изменения концентрации, например:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{d\tau} = -\frac{d[\text{H}_2]}{3d\tau} = \frac{d[\text{NH}_3]}{2d\tau},$$

где $[\text{X}]$ — концентрация вещества X в данный момент.

Для газофазных реакций наряду с концентрациями используют парциальные давления, но, конечно, значения скоростей при этом будут другие.

13.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Кинетическое уравнение реакции

Для того чтобы управлять скоростями химических процессов, ускоряя одни — нужные и замедляя или останавливая другие — ненужные, вредные, необходимо как можно более подробно знать влияние природы реагентов и других факторов на скорости реакций. Это возможно лишь тогда, когда мы понимаем, как протекает тот или иной процесс — в какой последовательности рвутся одни и образуются другие химические связи, каково при этом взаимное расположение и динамические характеристики отдельных взаимодействующих частиц и т. д. К сожалению, прямым экспериментальным путем, как правило, такие сведения получить не удастся, так как в большинстве случаев мы можем исследовать структуры лишь исходных веществ и конечных продуктов реакций. Что же касается неустойчивых промежуточных соединений, то мы обычно не можем не только их детально изучить, но во многих случаях даже зафиксировать их наличие.

Химическая кинетика идет другим путем, строя на основе экспериментальных зависимостей скоростей реакций от природы реагентов, их концентраций и других условий предполагаемый механизм реакции и снова уточняя и проверяя его по косвенным экспериментальным данным. В итоге из нескольких возможных с точки зрения энергетики и стереохимии предполагаемых механизмов выбирают тот, который наилучшим образом согласуется со всеми без исключения экспериментальными данными, подобно тому, как в криминалистике отбирают версию, отвечающую всем обнаруженным при расследовании фактам.

При исследовании механизмов реакций методом проб и ошибок, пожалуй, наиболее информативной оказывается зависимость скорости реакций от концентраций (или парциальных давлений — для газов) реагирующих веществ. В некоторых случаях она очень проста; например, скорость реакции

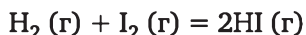


пропорциональна концентрации (парциальному давлению) оксида азота (V):

$$d[\text{NO}_2] / d\tau = k[\text{N}_2\text{O}_5].$$

Коэффициент пропорциональности k — постоянная (при постоянной температуре) величина, называемая константой скорости химической реакции. Она имеет смысл скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ. Сама экспериментальная зависимость скорости реакции от концентрации реагентов носит название кинетического уравнения реакции, показатели степеней при концентрациях реагентов называются порядками реакции по этим реагентам, а их сумма — общим или суммарным порядком реакции. Так, приведенная выше реакция имеет первый порядок по оксиду азота (V) и общий первый порядок.

Порядки реакций не следует отождествлять со стехиометрическими коэффициентами. Эти понятия имеют совершенно разный физический смысл. Порядок реакции — это экспериментальная величина, существенно зависящая от механизма процесса, а стехиометрический коэффициент передает соотношение числа молей реагирующих веществ в итоговом уравнении реакции. В приведенном примере порядок реакции не совпадает с коэффициентом при исходном веществе, и это является общим случаем, хотя не исключены и случаи совпадения. Например, процессу синтеза иодоводорода из простых веществ



отвечает кинетическое уравнение

$$d[\text{HI}] / d\tau = k[\text{H}_2][\text{I}_2].$$

Реакция имеет первые порядки по водороду и иоду и общий второй порядок.

Следует отметить, что размерность константы скорости зависит от порядка реакции. Кинетическое уравнение реакции в общем виде требует следующего соотношения размерностей:

$$\frac{\text{Концентрация}}{\text{Время}} = k(\text{Концентрация})^n,$$

где n — порядок реакции. Следовательно, если выражать концентрацию в моль/л, то единицей измерения константы скорости будет моль⁽¹⁻ⁿ⁾ · л⁽ⁿ⁻¹⁾ · с⁻¹. В частности, для реакции первого порядка константа скорости измеряется в с⁻¹, второго — в моль⁻¹ · л · с⁻¹. Очевидно, что значение константы скорости реакции первого порядка не зависит от выбора единиц измерения концентрации.

Реакции первого порядка не очень многочисленны. К ним, в частности, принадлежат некоторые реакции изомеризации и разложения;

кроме упомянутого выше разложения оксида азота (V) можно назвать, например, разложение паров диметилового и других простых эфиров:



Одним из важнейших процессов первого порядка является также распад радиоактивных атомов, точнее, их ядер.

Очень похожие реакции с одинаковой стехиометрией могут иметь различные кинетические уравнения, так как механизм процесса часто зависит от специфических особенностей реагентов. Так, реакция образования бромоводорода, аналогичная приведенной выше реакции синтеза иодоводорода, описывается с точки зрения кинетики совершенно иначе. В начальный период, пока в системе практически отсутствует продукт реакции, ее скорость отвечает уравнению

$$d[\text{HBr}] / d\tau = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2},$$

из которого следует, что порядок реакции может быть нецелочисленным. По мере накопления в системе бромоводорода он начинает принимать участие в общем процессе, и механизм реакции усложняется. Соответственно этому этапу реакции отвечает другое, более сложное кинетическое уравнение, в котором отсутствует пропорциональность между скоростью реакции и концентрацией брома и бромоводорода в определенной степени, т. е. теряется понятие порядка реакции по этим компонентам. Сложность кинетического уравнения говорит о сложности механизма реакции, но само уравнение не дает прямой информации о нем.

Итак, кинетическое уравнение реакции содержит полезную информацию о ней, но оно непосредственно ничего не говорит о механизме реакции, хотя «правильный» механизм должен обязательно приводить к правильному кинетическому уравнению. Для выявления механизма реакции обычно используется вся совокупность сведений о возможных промежуточных соединениях и стадиях процесса, начиная с положения взаимодействующих элементов в периодической системе и заканчивая энергетическими характеристиками отдельных связей и процесса в целом.

13.3. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса

Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, сформулированному около 1880 г., *скорость большинства реакций увеличивается в 2—4 раза при повышении температуры на 10 градусов, если реакция проводится при температуре, близкой к комнатной*. Например, время полуразложения газообразного оксида азота (V) при 35°C составляет около 85 мин, при 45°C — около 22 мин и при 55°C — около 8 мин.

Мы уже знаем, что при любой постоянной температуре скорость реакции описывается эмпирическим кинетическим уравнением, представляющим в большинстве случаев (за исключением реакции с весьма сложным механизмом) произведение константы скорости на концентрации реагентов в степенях, равных порядкам реакции. Концентрации реагентов практически не зависят от температуры, порядки, как показывает опыт, — тоже. Следовательно, за резкую зависимость скорости реакции от температуры ответственны константы скоростей. Зависимость константы скорости от температуры принято характеризовать температурным коэффициентом скорости реакции γ , который представляет собой отношение констант скорости при температурах, отличающихся на 10 градусов

$$\gamma = k_{(T+10)} / k_T,$$

и который по правилу Вант-Гоффа равен приблизительно 2—4.

Попытаемся объяснить наблюдаемые высокие значения температурных коэффициентов скоростей реакции на примере гомогенной реакции в газовой фазе с позиций молекулярно-кинетической теории газов. Чтобы молекулы взаимодействующих газов прореагировали друг с другом, необходимо их столкновение, при котором одни связи рвутся, а другие образуются, в результате чего и появляется новая молекула — молекула продукта реакции. Следовательно, скорость реакции зависит от числа столкновений молекул реагентов, а число столкновений, в частности, — от скорости хаотического теплового движения молекул. Скорость молекул и соответственно число столкновений растут с температурой. Однако только повышение скорости молекул не объясняет столь быстрого роста скоростей реакций с температурой. Действительно, согласно молекулярно-кинетической теории газов средняя скорость молекул пропорциональна квадратному корню из абсолютной температуры, т. е. при повышении температуры системы на 10 градусов, скажем, от 300 до 310 К, средняя скорость молекул возрастет лишь в $\sqrt{310/300} = 1,02$ раза гораздо меньше, чем требует правило Вант-Гоффа.

Таким образом, одним только увеличением числа столкновений нельзя объяснить зависимость констант скоростей реакций от температуры. Очевидно, здесь действует еще какой-то важный фактор. Чтобы вскрыть его, обратимся к более подробному анализу поведения большого числа частиц при различных температурах. До сих пор мы говорили о средней скорости теплового движения молекул и ее изменении с температурой, но если число частиц в системе велико, то по законам статистики отдельные частицы могут иметь скорость и соответственно кинетическую энергию, в большей или меньшей степени отклоняющуюся от среднего значения для данной температуры. Эта ситуация изображена на рис. 13.2, который показывает, как распределены частицы по кинетической энергии при определенной температуре.

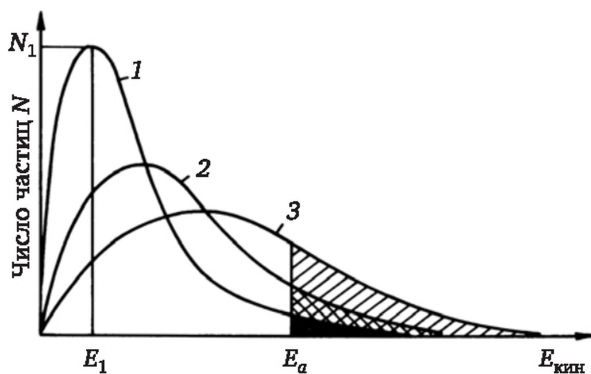


Рис. 13.2. Распределение частиц по кинетической энергии при различных температурах:

1 — T_1 ; 2 — T_2 ; 3 — T_3 ; $T_1 < T_2 < T_3$; E_1 — наиболее вероятная энергия при температуре T_1

Рассмотрим, например, кривую 1, отвечающую температуре T_1 . Общее число частиц в системе (обозначим его N_0) равно площади под кривой. Максимальное число частиц, равное N_1 , обладает наиболее вероятной для данной температуры кинетической энергией E_1 . Более высокую энергию будут иметь частицы, число которых равно площади под кривой справа от вертикали E_1 , а площадь слева от вертикали отвечает частицам с энергией меньше E_1 .

Чем больше кинетическая энергия отличается от средней, тем меньше частиц обладают ею. Выберем, например, некоторую энергию E_a , большую, чем E_1 . При температуре T_1 число частиц, энергия которых превышает величину E_a , составляет лишь малую часть от общего числа частиц — это зачерненная площадь под кривой 1 справа от вертикали E_a . Однако при более высокой температуре T_2 уже больше частиц обладает энергией, превышающей E_a (кривая 2), а при дальнейшем повышении температуры до T_3 (кривая 3) энергия E_a оказывается близкой к средней, и такой запас кинетической энергии будет иметь уже около половины всех молекул.

В целом распределение частиц по энергии описывается уравнением

$$N = N_0 e^{-E_a/RT},$$

где N — число частиц, кинетическая энергия которых больше или равна E_a .

Как показал в 1889 г. С. Аррениус, аналогичное по форме уравнение

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

связывает константу скорости химической реакции с абсолютной температурой (A и E_a — постоянные для данной реакции величины). Близость этих уравнений не ограничена лишь их формой, она позволяет нам понять физический смысл уравнения Аррениуса и смысл входящих в него постоянных величин. Присутствие экспоненциального мно-

жителя $e^{-E_a/RT}$ в нем показывает, что скорость реакции определяется не общим числом столкновений молекул в единицу времени, а той его частью, в которой принимают участие молекулы, кинетическая энергия которых превышает некоторый предел E_a , называемый энергией активации реакции. Это становится вполне понятным, если мы вспомним, что для успешного протекания элементарного акта реакции необходимо, чтобы при столкновении произошел разрыв старых связей и были бы созданы условия для образования новых; конечно, на это требуется затратить энергию, нужно, чтобы сталкивающиеся частицы обладали достаточным ее запасом.

Опытным путем установлены примерные границы энергий активации для реакций, идущих при стандартных условиях с измеримыми скоростями: если $E_a < 50$ кДж, то реакция идет с неизмеримо большой скоростью, если же $E_a > 100$ кДж, то скорость реакции неизмеримо мала.

Отсюда становится понятным правило Вант-Гоффа. Из уравнения Аррениуса следует, что

$$\ln \gamma = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right)$$

и интервалу $50 < E_a < 100$ соответствует интервал $2 < \gamma < 4$.

Однако даже достаточный запас кинетической энергии сталкивающихся частиц не может обеспечить полную гарантию успешной реализации элементарного акта определенной реакции, который может произойти лишь при соблюдении следующих дополнительных условий. Во-первых, молекулы должны быть ориентированы относительно друг друга подходящим образом — удару должны подвергнуться именно те участки молекул, которые должны измениться. Во-вторых, за счет собственных колебаний атомов в реагирующих молекулах в момент их столкновения должны быть растянуты именно те связи, которым предстоит разрыв или ослабление. В этом случае вероятность их изменения гораздо больше, чем в момент их сжатия. Эти два условия приводят к тому, что скорость реакции оказывается пропорциональна вероятности «удачного» столкновения, при котором эти условия выполнены. Отсюда и появился в уравнении Аррениуса предэкспоненциальный множитель A , или так называемый частотный фактор, равный числу столкновений в единицу времени, умноженному на вероятность благоприятного столкновения, т. е. числу «удачных» столкновений в единицу времени.

13.4. Энергия активации и механизм реакции

Обратимся теперь к представлениям о механизме реакции. Мы уже видели, что стехиометрическое уравнение не отражает того, как реально идет взаимодействие частиц. Будем считать, что реакция проте-

кает через некоторые элементарные стадии, вся совокупность которых называется ее механизмом. Каждая стадия осуществляется при столкновении нескольких частиц и приводит к образованию каких-то продуктов. Это могут быть либо конечные продукты реакции, либо промежуточные вещества — интермедиаты. Элементарных стадий (актов, реакций) может быть много, и они должны быть достаточно просты. Число частиц, принимающих участие в элементарной стадии, называется ее молекулярностью. Молекулярность элементарных актов обычно равна 1 (мономолекулярные реакции) или 2 (бимолекулярные реакции). Тримолекулярные процессы очень редки, так как вероятность одновременного «удачного» столкновения трех частиц чрезвычайно мала.

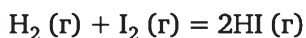
Понятия «молекулярность» и «порядок» реакции различны. Когда мы говорим: «Реакция $A + B = C$ имеет общий второй порядок», это означает только то, что в кинетическое уравнение этой реакции концентрации веществ A и B входят в первой степени (хотя и не исключено, что порядок по A может быть $3/2$, а по B — $1/2$). О механизме реакции мы в этом случае ничего не утверждаем.

Если же мы говорим: «Реакция $A + B = C$ бимолекулярна», то это равносильно утверждению, что она идет именно так, как написана, — одна частица A (молекула, ион и т. д.) сталкивается и реагирует с одной частицей B.

Мы выяснили, что не любое столкновение приводит к взаимодействию и резкая зависимость скоростей реакций от температуры определяется тем, что с ее повышением растет доля активных частиц в системе, т. е. частиц с энергией больше энергии активации реакции. Значения энергий активации нетрудно рассчитать из экспериментальных зависимостей констант скоростей реакций от температуры. Рассмотрим теперь, чем же определяются значения E_a , как они связаны с природой реагирующих веществ и что они могут сказать о возможном механизме реакции?

Попробуем ответить на эти вопросы на примере реакции образования йодоводорода и посмотрим, какие заключения об ее механизме можно сделать с помощью известной величины энергии активации.

Экспериментальное значение энергии активации реакции синтеза иодоводорода



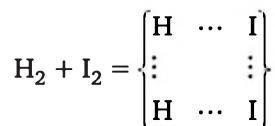
при 700 К составляет около 171 кДж.

Известно, что для разрушения молекулы водорода на атомы необходимо затратить 431 кДж, а суммарная энергия диссоциации обеих молекул 582 кДж. Очевидно поэтому, что реакция не может идти через предварительную диссоциацию обеих реагирующих молекул или хотя бы через диссоциацию только молекулы водорода.

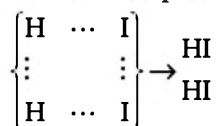
Разумно предположить, что энергия активации сопряжена с образованием некоторого интермедиата — активированного комплекса —

из обеих реагирующих молекул, в котором старые связи находятся в стадии разрушения, а новые — в стадии образования.

При таком предположении механизм реакции включает две последовательные стадии — образование активированного комплекса из молекул иода и водорода



и его распад на две молекулы иодоводорода



Первая стадия — бимолекулярная, для ее осуществления, по-видимому, и требуется энергия в 171 кДж, которая может уходить на разрыхление связей I—I и H—H и на деформацию молекул в местах их контакта.

Во второй стадии участвует только одна частица — активированный комплекс, это мономолекулярная стадия. Ее протекание сопряжено с выигрышем энергии в 180 кДж, равным разности энергии активации и энтальпии реакции образования двух молей иодоводорода (–9,2 кДж при стандартных условиях), как это видно на схеме, приведенной на рис. 13.3. Очевидно, первая стадия, менее вероятная с точки зрения молекулярности и невыгодная по энергии, идет значительно медленнее, чем вторая, и скорость всего процесса будет определяться первой стадией.

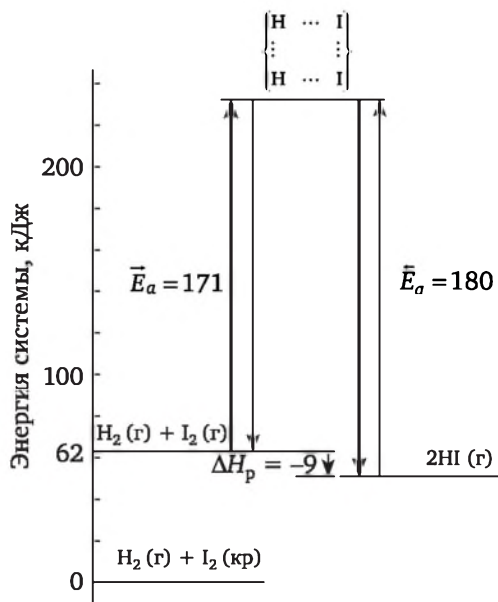


Рис. 13.3. Уровни энергии системы $\text{H}_2 + \text{I}_2$:

\bar{E}_a и \bar{E}_a энергии активации прямой и обратной реакции $\text{H}_2(\text{r}) + \text{I}_2(\text{r}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{r})$

В общем случае скорость сложного процесса, складывающегося из нескольких последовательных стадий, будет определяться самой медленной стадией (если она много медленнее остальных), которая носит название скоростьюопределяющей.

Это положение кинетики можно проиллюстрировать примером из жизни — если вы делаете покупку в магазине с кассиром и продавцом и если они работают с разной скоростью, то скорость работы магазина и ваши затраты времени на покупку будут определяться тем из них, кто работает медленнее и задерживает весь процесс. Если медленнее работает кассир, то очередь соберется у кассы, а если продавец — то у его прилавка.

Выражение для скорости скоростьюопределяющей стадии синтеза иодоводорода и, следовательно, скорости реакции в целом можно записать в виде

$$d[\text{HI}] / d\tau = k[\text{H}_2][\text{I}_2], \quad (13.1)$$

так как она пропорциональна числу столкновений молекул водорода и иода, т. е. произведению их концентраций. Это выражение по форме совпадает с экспериментальным кинетическим уравнением, что подтверждает обсуждаемый механизм.

Итак, мы рассмотрели механизм реакции синтеза иодоводорода, который удовлетворяет всем приведенным экспериментальным данным, а именно:

1. Сумма отдельных стадий дает стехиометрическое уравнение реакции.
2. Теоретическая зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, выведенная на основе предполагаемого механизма, совпадает с экспериментальным кинетическим уравнением реакции.
3. Соотношение размеров атомов и их электронное строение позволяют образоваться промежуточным продуктам (активированному комплексу).
4. Энергетика отдельных стадий процесса соответствует наблюдаемой энергии активации.

Можем ли мы теперь считать этот механизм доказанным? Строго говоря, нет, так как все перечисленные условия — необходимые, но не достаточные. Однако мы имеем все основания утверждать, что наш механизм весьма вероятен. И все же это не исключает появления в будущем новых наблюдений, которые могут потребовать ревизии этого механизма.

13.5. Механизмы газовых реакций. Цепные реакции

На примере относительно простой реакции образования иодоводорода мы убедились, что важную роль в ее механизме играют активные промежуточные частицы — атомы и неустойчивые ассоциаты. Особенно

важна во многих реакциях роль отдельных атомов или молекулярных частиц, содержащих один или несколько неспаренных электронов. Эти частицы, обладающие повышенной реакционной способностью, принято называть свободными радикалами и отмечать точкой — $R\cdot$.

Химики различают три случая.

1. Свободный радикал представляет собой сложное образование, часть молекулы, например $\cdot\text{CH}_3$ или $\cdot\text{OH}$. Такие радикалы участвуют в промежуточных стадиях многих реакций, но соответствующие им вещества не существуют ни при каких условиях.

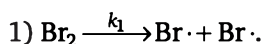
2. Свободный радикал — это просто атом, например $\text{Cl}\cdot$ или $\text{K}\cdot$. При обычных условиях атомы с неспаренными электронами не существуют, но при повышенных температурах многие простые вещества в газообразном состоянии находятся в виде атомов — пары щелочных металлов, галогенов, серы и т. д. По отношению к ним термин «свободный радикал» используется наравне с термином «атом».

3. Свободные радикалы — существуют как самостоятельное вещество при обычных условиях, например NO или ClO_2 . Такие вещества обычно называют свободными радикалами только при обсуждении механизмов реакций.

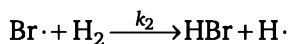
Рассматривая механизм реакции образования HI , мы уже встретились со свободными радикалами — атомами иода, которые далее реагировали с молекулами водорода, образуя промежуточный продукт. В довольно простом механизме этой реакции нет стадии регенерации радикалов — такую реакцию относят к нецепным процессам. В других случаях возможен и такой механизм, в котором существуют одна или несколько стадий регенерации активной частицы (обычно радикала), — его называют цепным механизмом. В целом сложные реакции идут по одному из этих механизмов — нецепному или цепному.

Примером реакции с цепным механизмом может служить реакция брома с водородом, ведущая к образованию бромоводорода. В параграфе 13.3 мы уже говорили о ее сложности.

Как любая цепная реакция, она начинается со стадии зарождения цепи, при которой образуются свободные радикалы:



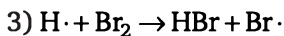
Это — относительно быстрая мономолекулярная стадия. За ней следует медленная скоростьопределяющая стадия



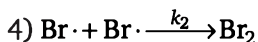
которая представляет собой продолжение цепи — неотъемлемую часть цепного механизма, суть которого как раз и заключается в том, что на отдельных его стадиях образуются частицы, инициирующие последующие стадии — звенья цепи. На стадии продолжения цепи происходит расходование исходных веществ, образование продуктов реакции

и обязательно появляются новые активные частицы, в данном случае — атомарный водород.

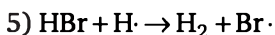
После этой стадии возможно дальнейшее продолжение цепи



или ее обрыв, т. е. реакция, обратная первой,



а также торможение (или так называемое ингибирование) образования конечного продукта — бромоводорода за счет его взаимодействия с водородным радикалом



Здесь мы имеем дело с неразветвленным цепным процессом, в котором на стадиях продолжения цепи появляются вместе с молекулой продукта свободные радикалы — атомы водорода или брома, по одному на каждой стадии. Таким образом, на этих стадиях расходуется точно столько же радикалов, сколько появляется, и воспроизведение цепи идет в одну линию, не разветвляясь.

Для того чтобы показать соответствие описанного механизма результатам эксперимента, необходимо вывести кинетическое уравнение реакции. Пока не накоплены продукты второй стадии, скорость реакции определяется выражением

$$d[\text{HBr}] / d\tau = k_3 [\text{Br}\cdot][\text{H}_2].$$

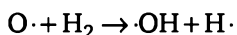
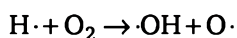
Поскольку первая стадия гораздо быстрее второй, то создается некоторая постоянная стационарная концентрация $[\text{Br}\cdot]$, определяемая практически равенством скоростей его накопления по реакции (1) и обратной ассоциации по реакции (4) без учета расходования в реакции (3). Отсюда

$$k_1 [\text{Br}_2] = k_2 [\text{Br}\cdot]^2; [\text{Br}\cdot] = (k_1 / k_2)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2};$$

$$d[\text{HBr}] / d\tau = (k_1 / k_2)^{1/2} k_3 [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] = k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}.$$

Выведенное выражение совпадает по форме с экспериментальным кинетическим уравнением для начального периода и расшифровывает смысл наблюдаемой константы скорости, связывая ее с константами отдельных стадий процесса.

В некоторых цепных реакциях имеются стадии, идущие не только с сохранением числа свободных радикалов, но и с их увеличением. Классическим примером такой реакции может служить взаимодействие водорода с кислородом, включающее две подобные стадии:



В результате каждой из этих стадий вместо одного свободного радикала появляются два других, причем каждый из них может приводить к новым цепям — происходит разветвление цепей, которое можно изобразить схемой, приведенной на рис. 13.4.

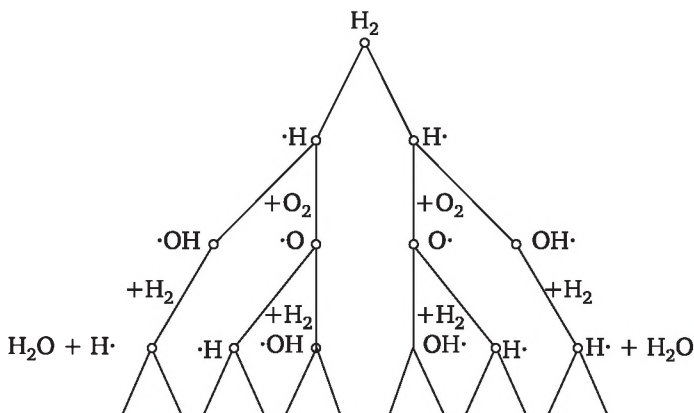


Рис. 13.4. Схема цепной реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

Скорость разветвления цепной реакции бурно нарастает с увеличением числа активных центров — свободных радикалов, реакция распространяется на весь объем системы — происходит взрыв.

Кроме реакции водорода с кислородом к разветвленным цепным реакциям относятся реакции окисления PH_3 , SiH_4 , CO и разложения NCl_3 . К этому типу с точки зрения кинетики можно также отнести взрыв атомной бомбы, при котором в процессе деления урана или плутония лавинообразно растет число активных частиц — медленных нейтронов. Теория разветвленных цепных реакций была разработана Н. Н. Семеновым в СССР и С. Гиншелвудом в Англии.

В общем случае разветвленная цепная реакция не обязательно приводит к взрыву, которому могут воспрепятствовать реакции обрыва цепи, идущие либо в объеме, либо на стенке реакционного сосуда и приводящие к гибели свободных радикалов.

Правильный учет факторов, влияющих на скорость образования и гибели активных центров, позволяет управлять скоростью цепных реакций. Например, оптимизация температуры, состава горючей смеси, размера и формы камеры сгорания в двигателях внутреннего сгорания обеспечивает достаточно полное сгорание топлива при отсутствии детонации — взрыва по разветвленному цепному механизму.

13.6. Кинетика реакций в растворах

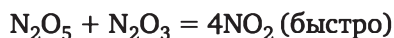
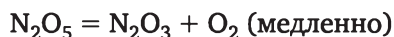
Все основные положения химической кинетики, которые мы до сих пор рассматривали в основном на примере газовых реакций, вполне приложимы также и к реакциям в жидких растворах. Главное отли-

чие заключается в наличии растворителя, молекулы которого присутствуют, как правило, в большом избытке по сравнению с молекулами реагирующих веществ и которые непрерывно сталкиваются с молекулами реагентов. В то же время число столкновений молекул реагентов между собой в растворе и в газе при одинаковой их концентрации практически одинаково.

Молекулы растворителя также непрерывно сталкиваются и с молекулами продуктов реакции, не давая им разойтись, подобно тому, как толпа мешает разойтись двум встретившимся людям. Окруженные растворителем реагирующие молекулы вместе с продуктами реакции как бы оказываются в клетке, поэтому указанное явление получило название клеточный эффект. В результате его в растворе существует повышенная вероятность того, что две молекулы, которые только что столкнулись, не разойдутся, а столкнутся снова. Клеточный эффект важен для процессов с участием свободных радикалов, например для радиационно-химических или фотохимических реакций (см. параграфе 13.9). Наличие клеточного эффекта повышает вероятность столкновения образовавшихся радикалов друг с другом, в результате чего они рекомбинируют прежде, чем разойдутся и смогут принять участие во взаимодействии с другими молекулами.

Наряду с этим механическим эффектом растворитель оказывает более или менее значительное влияние на ход реакции вследствие неизбежного взаимодействия со всеми растворенными веществами. Характер взаимодействия между растворенными веществами и растворителем определяет и степень такого влияния — от небольшого изменения константы скорости по сравнению с реакцией в газе до полного изменения не только ее механизма, но и химической формы реагентов, в частности их перехода из молекул в ионы вследствие электролитической диссоциации (см. параграф 15.1).

Известно лишь небольшое число реакций, которые идут по одинаковым механизмам в газе и в растворе. Как правило, это простые реакции с мономолекулярной скоростьюопределяющей стадией типа распада оксида азота(V). Эта реакция первого порядка и в газе, и в различных неионизирующих растворителях протекает по схеме

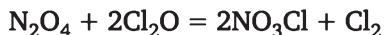


Константа скорости этой реакции в растворах мало отличается от константы скорости реакции в газе. Если в качестве растворителя используется нитрометан, то отношение констант раствор — газ при 20°C составляет 0,8, а для дихлорэтана — 1,7. Энергия активации почти не меняется.

Примером реакции, на которую растворитель оказывает более сильное влияние, может служить взаимодействие между оксидами азота (IV) и хлора(I). В газовой фазе оно идет по уравнению:



а в жидкой фазе или в некоторых неводных растворителях оксид азота (IV) димеризован и реализуется совсем другая реакция:

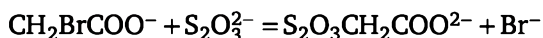


Наиболее ярко специфика реакций в растворах проявляется в тех случаях, когда в реакции принимают участие ионы. Здесь возможны три варианта: первый — взаимодействуют противоположно заряженные ионы, второй — одноименно заряженные ионы и третий — взаимодействие между ионами и молекулами.

В первом случае электростатическое притяжение между ионами приводит к тому, что реакция происходит практически при каждом столкновении и скорость ее очень велика. Таково, например, взаимодействие между водородным ионом и гидроксид-ионом в водном растворе — реакция нейтрализации.

В подобных случаях скорость реакции лимитируется не числом удачных столкновений, а скоростью поступления новых порций реагентов, т. е. скоростью диффузии. Это так называемые диффузионно контролируемые реакции. При добавлении к такой реагирующей системе посторонних электролитов скорость реакции обычно уменьшается — в силу так называемого отрицательного солевого эффекта. Он объясняется тем, что посторонние ионы электростатически взаимодействуют с реагирующими ионами, экранируя их друг от друга и снижая тем самым их взаимное притяжение.

Взаимодействие между одноименными ионами, которые отталкиваются друг от друга, идет значительно медленнее. Например, константа скорости реакции второго порядка



в водном растворе при 20°C примерно равна $5 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Многие окислительно-восстановительные реакции между ионами одного знака идут в водном растворе достаточно быстро, но не мгновенно, что можно заметить на глаз. Таковы, например, реакции Ce^{4+} с Tl^+ , Hg^{2+} с Fe^{2+} и многие другие. Прибавление посторонней соли, как правило, ускоряет такие реакции — наблюдается положительный солевой эффект, обусловленный тем, что экранирование друг от друга зарядов одноименных ионов уменьшает трудности при их сближении.

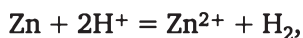
Наконец, реакции между ионами и нейтральными молекулами тоже идут медленнее, чем между ионами с разными знаками зарядов. Их скорости существенно зависят от природы реагирующих веществ и растворителя, но практически не подвержены солевому эффекту.

В тех случаях, при которых происходит разрыв или образование прочных ковалентных связей, разрушение или образование кристаллических решеток твердых веществ, реакции могут быть очень мед-

ленными. Поэтому, скажем, молекулярный кислород является очень медленным окислителем, а водород — медленным восстановителем. Например, газообразный водород даже при длительном пропускании через кислый раствор перманганата калия в стакане не обесцвечивает его, хотя реакция



термодинамически очень выгодна (см. параграф 18.3). Если же водород образуется в том же стакане по реакции



то перманганат на глазах обесцвечивается, так как часть образующихся атомов водорода успевает вступить в окислительно-восстановительную реакцию до того, как образуются молекулы H_2 . Повышенная реакционная способность водорода, кислорода и других газов в момент выделения часто используется при различных синтезах.

13.7. Гетерогенные реакции

Кинетика гетерогенных реакций подчиняется общим законам химической кинетики, но концентрации чистых конденсированных фаз, поскольку они не меняются в ходе реакции, не входят в кинетическое уравнение. Например: $\text{C (кр)} + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{CO}_2 (\text{г})$; $v = k[\text{O}_2]^n$.

В этом случае взаимодействие происходит на поверхности раздела фаз и гетерогенная реакция складывается из двух стадий — переноса реагентов через поверхность раздела фаз и собственно химического превращения. Конечно, величина поверхности раздела играет в процессе реакции чрезвычайно важную роль.

Здесь в принципе, возможны два крайних случая. В первом случае скорость переноса много больше, чем скорость собственно химического превращения, которое является лимитирующей стадией процесса в целом. Это так называемый кинетический режим реакции, и кинетика такой реакции в целом не отличается от кинетики гомогенного процесса.

Второй случай реализуется, если перенос компонентов сильно отстает от химического превращения. Тогда лимитирующей стадией становится диффузия реагентов к поверхности раздела, и наблюдаемая скорость реакции определяется законами диффузионной кинетики.

При сопоставимых скоростях переноса и химического превращения возникает промежуточная ситуация без четко выраженной лимитирующей стадии.

В обычных условиях диффузия — достаточно медленный процесс. Например, наблюдая растворение в воде окрашенных веществ, лежащих на дне стакана, мы можем заметить, что окраска чрезвычайно медленно распространяется вверх от дна стакана.

Перемешивание ускоряет такие процессы, в чем мы убеждаемся каждый день, перемешивая чай с сахаром. Однако при перемешивании всегда остается тонкий слой жидкости (или газа), непосредственно прилегающий к поверхности раздела фаз, который не перемешивается и отличается по составу от основной фазы. Этот слой называется диффузионным, поскольку перенос реагентов через него идет только за счет диффузии. Толщина диффузионного слоя уменьшается при увеличении скорости перемешивания. При достаточно интенсивном перемешивании перенос вещества через диффузионный слой может перестать ограничивать скорость общего процесса, который, таким образом, перейдет в кинетический режим. В таких случаях говорят, что перемешивание снимает диффузионные ограничения. Дальнейшее повышение скорости перемешивания уже не влияет на скорость всего процесса.

Таким образом, мы видим, что скорость гетерогенных реакций, как правило, сильно зависит от величины поверхности раздела фаз, перемешивания и теплопередачи. Эти закономерности необходимо учитывать при проектировании химических реакторов. Так, например, в производстве серной кислоты широко используют реакторы, в которых осуществляется метод противотока реагентов, способствующий интенсивной массо- и теплопередаче. Этим же целям служат аппараты с псевдооживленным, или кипящим, слоем — реактор с твердым зернистым реагентом, через который снизу пропускается поток газа или жидкости. В этом случае твердые частицы, взвешенные в потоке, совершают интенсивные пульсационные и вихревые движения, не покидая пределов некоторого слоя. Такой метод широко применяется при пиролизе веществ, сжигании топлива, в гетерогенном катализе и т. д.

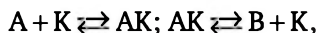
13.8. Катализ

Современная химическая промышленность немыслима без катализаторов — вспомните производство аммиака и серной кислоты, полиэтилена и синтетического каучука. Сама жизнь человека и животных, существование растительного мира — все это основано на каталитических процессах.

Катализом называется ускорение химической реакции в присутствии вещества, именуемого катализатором, которое после реакции остается в неизменном состоянии и количестве. Катализаторы могут, в частности, вызывать протекание с заметной скоростью таких процессов, которые без них практически совсем не идут.

При всем огромном разнообразии катализаторов и механизмов их действия ускорение процессов с их помощью достигается за счет того, что всегда появляются новые, более выгодные пути реакции, т. е. реализуются новые механизмы, при которых медленные стадии заменяются более быстрыми, идущими с участием катализаторов. В каталитической системе промежуточные реакции приводят к более быстрому,

чем при некаталитической реакции, образованию продуктов, а также к регенерации самого катализатора. Простейшая схема каталитического процесса имеет вид



где А — исходное вещество, или, как принято его называть в учении о катализе, — субстрат; К — катализатор; АК — промежуточный комплекс; В — продукт.

Этот цикл может повторяться многократно, поэтому небольшие количества катализатора могут ускорить превращение большого количества реагентов.

Например, диоксид серы, образующийся как примесь при сгорании угля, очень медленно окисляется кислородом и поэтому долго существует в атмосфере. При производстве серной кислоты камерным способом процесс окисления диоксида серы до триоксида катализируется оксидом азота, который открывает для реакции новый путь, не включающий медленной стадии взаимодействия диоксида серы с молекулярным кислородом:



На второй стадии каталитического процесса образуется продукт SO_3 и регенерируется катализатор NO , который снова принимает участие в первой стадии процесса.

В этом примере, как и в большинстве каталитических реакций, механизм действия катализаторов заключается в образовании промежуточного активного соединения (здесь — NO_2), которое в общем случае является комплексом катализатора с одним из реагентов.

Механизмы многих каталитических реакций очень сложны и в настоящее время еще неясны. Однако, независимо от механизма действия, роль любого катализатора с точки зрения энергетики реакции сводится, как показано на рис. 13.5, к снижению энергии активации реакции без изменения энергии (энтальпии) реагентов и продуктов, т. е. катализатор не оказывает влияния на термодинамические характеристики реакции — изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при переходе от исходных веществ к конечным. Эти изменения, как мы уже знаем, не зависят от механизма реакции, а зависят лишь от начального и конечного состояний системы. Катализатор же, подобно опытному проводнику в горах, прокладывает наиболее быстрый и легкий путь между исходным и конечным пунктами — путь, не требующий преодоления высоких перевалов.

Катализатор может также увеличивать вероятность успешного столкновения молекул, т. е. может повышать частотный фактор А в уравнении Аррениуса.

На рис. 13.5 видно, что снижение активационного барьера в присутствии катализатора в равной степени ускоряет прямую и обратную

реакции, т. е. катализатор, не меняя положения химического равновесия, способствует более быстрому его достижению.

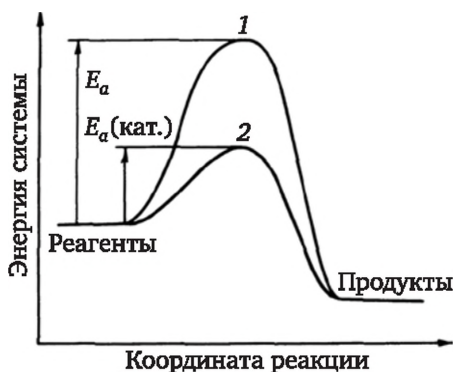


Рис. 13.5. Энергетическая схема реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2)

Каждый катализатор может ускорять лишь определенные классы реакций или даже только отдельные реакции. Например, оксид азота NO катализирует газофазные реакции окисления кислородом SO_2 до SO_3 , CO до CO_2 и т. п., пары иода катализируют термическое разложение многих органических соединений, а, скажем, фермент уреазы — только превращение мочевины в аммиак и диоксид углерода. Диапазон действия катализатора, его специфичность могут быть весьма различны, причем часто высокая избирательность (селективность) действия катализатора оказывается очень полезной, так как при сложных синтезах помогает получить лишь определенный целевой продукт, провести избирательную очистку вещества, определенным образом направить действие фармацевтического средства или выполнить аналитическое определение конкретного компонента сложной смеси без ее разделения.

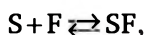
По характеру каталитических процессов катализ делится на гомогенный и гетерогенный. При гомогенном катализе катализатор образует единую фазу с реагирующими веществами, что, в принципе, способствует высокой эффективности действия катализаторов, так как реакция идет во всем объеме сосуда, но затрудняет практическое выделение продуктов из реакционной смеси. Из упомянутых выше каталитических процессов к гомогенным относятся, в частности, газофазные реакции окисления диоксида серы и монооксида углерода в присутствии оксида азота.

Наиболее распространенными гомогенными катализаторами жидкофазных реакций являются кислоты и основания, комплексы переходных металлов и биологические катализаторы (ферменты). Кислоты и основания катализируют многие реакции в водных растворах, например гидролиз сложных эфиров, некоторые реакции замещения лигандов в комплексных соединениях. При этом в качестве катализаторов

могут выступать ионы водорода или гидроксида либо недиссоциированные молекулы кислоты (основания).

Примером высокоселективного и наиболее эффективного катализа может служить ферментативный катализ. Ферменты катализируют почти все физиологически важные реакции, которые в присутствии ферментов быстро идут в мягких условиях, при невысокой температуре. Без ферментов эти же реакции протекают лишь в жестких условиях или вообще невозможны. Многие ферменты выделены из природных соединений в индивидуальном состоянии, все они представляют сложные полимерные соединения — белки и комплексы белков с низкомолекулярными соединениями. Полимерные молекулы ферментов имеют размеры коллоидных частиц, поэтому их иногда относят к микрогетерогенным катализаторам, занимающим в этом смысле промежуточное положение между гомогенными и гетерогенными катализаторами.

Механизмы ферментативных реакций чрезвычайно сложны, причем трудности в их изучении усугубляются отсутствием точных сведений о структуре большинства ферментов. В огромной полимерной молекуле фермента имеется несколько различных активных центров, которые могут различными способами взаимодействовать с молекулами субстрата. Ранее считалось, что высокая специфичность действия фермента объясняется точным стереохимическим и электронным соответствием активных центров фермента и молекул субстрата — так называемая концепция «ключа и замка». В последнее время оказалось, что механизм действия ферментов более сложен и гибок. Субстрат S первоначально образует с ферментом F комплекс



который может вновь распасться или прореагировать далее с образованием продуктов реакции. В этом случае связывание субстрата, вызывает определенную перестройку фермента — возникновение каталитически активной конфигурации, которая ранее была «скрыта» в структуре фермента. Перестройка возможна лишь в том случае, если субстрат обладает необходимой стереоспецифичностью, т. е. вариант «ключа и замка» возникает вновь, но уже на данной конкретной стадии реакции, причем роль «ключа» играет субстрат. Далее следует стадия образования продуктов В и регенерации фермента:



Если же «ключ» не подходит к «замку», то образование комплекса не ведет к последующей реакции.

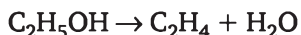
Конкретный характер перестройки фермента, активации его связанным субстратом в большинстве случаев неясен. Установлено, что каталитическая активность ферментов зависит от кислотности раствора, причем для многих ферментов она имеет максимум при определенной концентрации водородных ионов, что определяется тонкими деталями состава, пространственного и электронного строения фермента.

Определяющим моментом ферментативного катализа является взаимодействие субстрата с активным центром фермента. Если в системе существуют другие вещества, способные обратимо присоединяться к активному центру фермента, то они будут конкурировать с субстратом и тормозить основную реакцию. Такие вещества называются ингибиторами ферментов.

Ингибирование биохимических реакций очень важно для жизнедеятельности организмов, оно замедляет или, наоборот, включает те или иные процессы в случае необходимости.

С ингибированием химических реакций мы уже встречались ранее — при обсуждении механизмов цепных реакций (см. параграф 13.5). Следует отметить, что ингибитор нельзя отождествлять с отрицательным катализатором, так как ингибитор, в отличие от катализатора, расходуется в процессе реакции. В живых организмах израсходование ингибитора приводит к очередному запуску основного процесса. Ингибиторы отличаются также и от так называемых катализаторных ядов, которые «отравляют» катализатор, необратимо взаимодействуя с ним и превращая его в другое вещество, не имеющее каталитических свойств.

Остановимся теперь кратко на гетерогенном катализе. В этом случае реакция происходит на поверхности раздела фаз, причем обычно катализатор представляет собой твердое тело, а субстрат — жидкость или газ. Гетерогенный катализ очень удобен тем, что катализатор не смешивается с реагентами и не возникает проблемы отделения его от продуктов реакции. Первые гетерогенно-каталитические реакции были осуществлены еще в конце XVIII в. — дегидратация этилового спирта на активной глине (Пристли)



и дегидрирование этилового спирта на меди, железе, никеле, серебре, церии (Ван-Марум)



В настоящее время гетерогенный катализ применяется в промышленности в огромных масштабах, в частности значительная часть добываемых платиновых металлов идет на производство катализаторов. Большинство процессов многотоннажного неорганического и органического синтезов использует твердые катализаторы, они применяются в нефтехимической промышленности для крекинга и риформинга нефти, приводящих к повышению выхода высокооктанового бензина, каталитические дожигатели уменьшают токсичность выхлопных газов — трудно перечислить даже важнейшие сферы применения гетерогенных катализаторов.

Механизмы действия гетерогенных катализаторов весьма разнообразны и, как правило, сложны, однако независимо от деталей они включают следующие основные стадии: 1) движение реагирующих

веществ к поверхности катализатора (диффузия); 2) реакция на поверхности катализатора, начинающаяся с адсорбции реагентов поверхностью (см. параграф 9.2); 3) десорбция продуктов реакции с освобождением поверхности катализатора.

В зависимости от условий проведения процесса и его особенностей лимитирующей может оказаться любая из этих стадий. С точки зрения понимания действия катализатора вторая стадия наиболее интересна. Адсорбция реагирующих молекул на поверхности катализатора дает им возможность достаточно долго удерживаться на подходящем для соударений расстоянии при благоприятной ориентации по отношению друг к другу.

Энергия адсорбции способствует разрыхлению и поляризации определенных химических связей, активирует сами реагирующие молекулы, что особенно важно в случае кратносвязанных неполярных молекул типа N_2 , O_2 . Энергия адсорбции должна быть достаточной для этого, но не слишком высокой, чтобы продукт в дальнейшем не задерживался на поверхности катализатора.

Из сказанного следует, что требования к гетерогенному катализатору не ограничиваются лишь подходящей энергией адсорбции, большую роль играет пространственное расположение адсорбированных молекул и электронное строение поверхностного слоя катализатора. Действительно, в некоторых случаях разные катализаторы приводят к выделению разных продуктов из одних и тех же исходных веществ. Выше уже упоминались варианты разложения этилового спирта. При $300^\circ C$ над активной глиной и оксидом алюминия его пары превращаются в этилен и водяной пар, а над медным и другими металлическими катализаторами — в уксусный альдегид и водород.

С катализом, и гомогенным и гетерогенным, Вы встретитесь на протяжении этой книги еще много раз. К механизмам действия катализаторов мы, в частности, еще вернемся при обсуждении химии переходных металлов (гл. 32).

13.9. Фотохимия

Фотохимия занимается химическими процессами, идущими под действием света. Свет в фотохимических реакциях можно рассматривать как своеобразный реагент, способный вызвать протекание необычных энергоемких реакций, идущих с разрывом прочных химических связей и образованием активных частиц — свободных атомов и радикалов. Такие реакции термодинамически запрещены, т. е. самопроизвольно не протекают, но под действием света за счет энергии поглощаемых реагентами световых квантов они не только могут идти сами, но и способны вызывать (индуцировать) протекание в той же системе других реакций, неосуществимых в отсутствие первой — фотохимической реакции.

Фотохимические процессы широко распространены в природе, фотосинтез сложных органических соединений в растениях лежит в основе существования жизни на Земле. Фотохимия активно проникает в технику — достаточно вспомнить фотографию, серебряные и бессеребряные фотоматериалы. Фотохимическое преобразование солнечной энергии представляет одну из важнейших проблем, стоящих перед человечеством.

Экспериментальные методы исследования фотохимических процессов весьма разнообразны, но при этом они так или иначе направлены на решение вполне определенного круга задач — определение продуктов, скорости и механизмов фотореакций. При большом разнообразии экспериментальных установок для фотохимических исследований они, как правило, построены по общей принципиальной блок-схеме (рис. 13.6), включающей источник света, реакционный сосуд и фотодетектор.

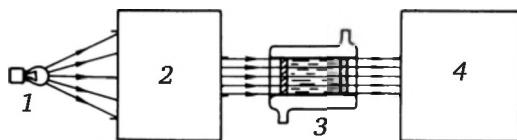


Рис. 13.6. Блок-схема фотохимической установки:

1 — источник света; 2 — монохроматор или светофильтр; 3 — реакционный сосуд (в данном случае жидкий образец помещен в термостатируемый сосуд с двойными стенками); 4 — детектор

Детектор служит для измерения интенсивности света (количества квантов), прошедшего через реакционный сосуд в присутствии реагентов и без них, т. е. для определения количества квантов света, «прореагировавших» в системе. Эти данные дают возможность рассчитать важнейшую количественную кинетическую характеристику фотохимической реакции — квантовый выход.

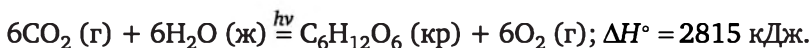
Квантовый выход реакции — это число прореагировавших или образовавшихся молекул на один поглощенный квант света в единицу времени:

$$\Phi = \frac{\text{Количество прореагировавшего или образовавшегося в единицу времени вещества в молях}}{\text{Число поглощенных в единицу времени квантов в эйнштейнах}}$$

(1 эйнштейн — это 1 моль квантов света или $6,02 \cdot 10^{23}$ квантов).

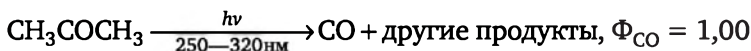
Первые теоретические обобщения в области фотохимии были сделаны достаточно давно. В 1818 г. Гротгус сформулировал *первый закон фотохимии: только поглощенный свет является фотохимически активным*. Отсюда, в частности, следует, что видимый свет способен вызывать фотохимические превращения лишь в окрашенных веществах, т. е. веществах, поглощающих свет в видимой части спектра.

Так, важнейшие для жизни на Земле процессы фотосинтеза начинаются с поглощения солнечного света зеленым красителем хлорофиллом, содержащимся в растениях (если вещество окрашено в зеленый цвет, то это значит, что оно поглощает дополнительный по отношению к нему красный свет). Далее развивается очень сложный процесс, включающий как фотохимические, так и темновые стадии. За счет энергии солнечного света идут чрезвычайно термодинамически невыгодные реакции синтеза сложных органических веществ из углекислого газа и воды, например синтез глюкозы:



Согласно второму закону фотохимии, сформулированному в 1912 г. Эйнштейном и Штарком, одна молекула участвует в фотохимической реакции, поглощая один квант света. Это означает, что в простых фотохимических реакциях, при которых поглотившая квант света возбужденная молекула реагента на следующей же стадии реагирует с образованием конечных продуктов, квантовый выход, определенный по расходованию этого реагента, должен быть не больше единицы.

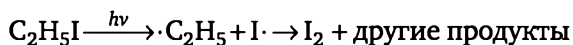
Примерами фотохимических реакций с квантовым выходом, равным единице, могут служить реакции фотолиза (фоторазложения) паров ацетона



и гексафторацетона

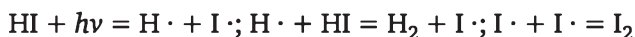


Более распространены случаи, при которых квантовый выход процесса меньше единицы. Снижение квантового выхода может быть обусловлено двумя причинами. Первая — часть возбужденных молекул тратит свою энергию не на фотохимическую реакцию, а на другие, фотофизические процессы: дезактивацию при столкновении с другими молекулами, излучение света, в том числе флуоресценцию и фосфоресценцию. Вторая причина — заметное протекание обратной химической реакции, например рекомбинации радикалов. Скорость обратных реакций в растворе часто увеличивается за счет клеточного эффекта (см. параграф 13.6). Например, фоторазложение этилиодида

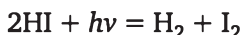


идет в газовой фазе с квантовым выходом, равным единице. В растворе квантовый выход снижается до нескольких сотых за счет рекомбинации.

Квантовый выход фотореакции, превышающий единицу, свидетельствует об ее сложном характере. Например, газообразный иодоводород под действием света с длинами волн 207—282 нм разлагается на простые вещества по следующему механизму:

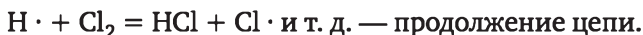
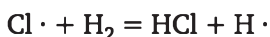
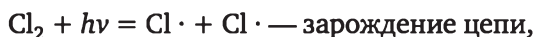


Суммарное уравнение



показывает, что на один поглощенный квант приходится две распавшиеся молекулы иодоводорода, т. е. квантовый выход фотолиза равен двум.

Наконец, известен ряд фотопроцессов с очень высокими квантовыми выходами. Это возможно в случае цепной реакции, инициируемой светом. Например, смесь водорода с хлором, устойчивая в темноте, взрывается при освещении ее синим светом. При поглощении одного фотона молекулой хлора (напомним, что газообразный хлор окрашен в желтый цвет, т. е. поглощает дополнительный к нему синий свет) включается следующий цепной механизм:

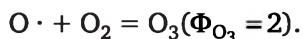
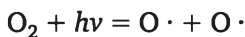


Теоретически одного поглощенного кванта достаточно для превращения всей имеющейся смеси водорода и хлора в хлороводород, т. е. квантовый выход этой реакции стремится к бесконечности. В реальных условиях он достигает значений порядка 10^6 из-за побочных реакций обрыва цепи типа рекомбинации исходных молекул или процесса

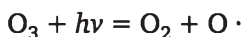


где М означает любое твердое вещество, в том числе и стенку сосуда.

Цепные реакции в атмосфере Земли, инициируемые солнечным светом, имеют огромное экологическое значение. Под действием коротковолновой части солнечного излучения ($\lambda = 160\text{—}240$ нм) кислород может превращаться в озон:



Озон, в свою очередь, интенсивно поглощает ультрафиолетовый свет в области длин волн $240\text{—}300$ нм и при этом разлагается:



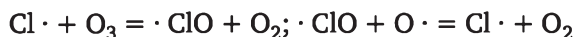
Атомы кислорода вновь соединяются с молекулами O_2 , образуя молекулы озона. Таким образом, молекулы озона многократно возникают и распадаются, пока в конце концов не прореагируют с атомарным кислородом с образованием двух молекул кислорода:



При неизменных условиях имеется фотохимическое равновесие, при котором скорость образования озона равна скорости его распада. Озоновое равновесие обеспечивает максимальную концентрацию озона (озонового слоя) на высоте 22—30 км от поверхности Земли и общее содержание озона в атмосфере на уровне 10^{-5} — $10^{-6}\%$ (по объему).

Фотохимическое равновесие образования и разложения озона приводит к тому, что из солнечного излучения, падающего на Землю, «вырезаются» коротковолновые жесткие ультрафиолетовые лучи с длиной волны $\lambda = 160$ — 300 нм, губительно действующие на живые организмы. Эта часть солнечного излучения эффективно фотолизирует многие органические молекулы, включая ДНК, а также может вызывать рак кожи, катаракту и иммунную недостаточность, повреждать посевы и морские экосистемы, и если бы слой озона не задерживал это излучение практически полностью, то жизнь на Земле была бы невозможна.

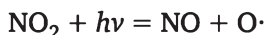
Это равновесие может быть нарушено за счет химического взаимодействия озона и атомарного кислорода с некоторыми продуктами деятельности человека — аэрозолями, выхлопными газами ракет и сверхзвуковых самолетов, содержащими водяной пар, оксиды азота и продукты неполного сгорания углеводородов. Такую же опасность несут и выбросы в воздух оксидов азота в результате сжигания в возрастающих количествах ископаемых топлив и широкого применения азотных удобрений. Однако в середине 1970-х гг. стало ясно, что озоновому слою еще больше угрожает прогрессирующее использование хлорфторуглеродов в качестве хладагентов (хладонов) в холодильной технике и для наполнения аэрозольных упаковок. Долгое время хладоны считали идеальными для практического применения, так как они очень стабильны, неактивны и нетоксичны. Однако именно инертность позволяет этим веществам беспрепятственно достигать стратосферы, где под действием ультрафиолетового солнечного излучения они распадаются с образованием свободных радикалов, таких, например, как атомарный хлор. Подобные активные частицы смещают озоновое равновесие в стратосфере, ускоряя превращение озона в молекулярный кислород вследствие протекания цепного процесса



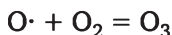
в результате которого атом хлора регенерируется вновь, действуя в целом как катализатор разложения озона. Оксиды азота и водяной пар также действуют, как катализаторы, сами не расходуясь. В условиях стратосферы один атом хлора может разрушить до 10^5 молекул озона, прежде чем он дезактивируется или вернется в тропосферу, откуда может быть удален вместе с осадками. Таким образом, стабильные хладоны особенно опасны тем, что они долго живут в атмосфере; например, время существования хладона-11 CFCl_3 оценено в 75 лет, а хладона-12 — CF_2Cl_2 — в 100 лет. При больших потерях озона в озоновом слое возможно образование «дыр». В настоящее время, как хорошо

известно читателю, ведется активная борьба за сохранение озонового слоя, т. е. за сохранение жизни на Земле.

Другое малоприятное с точки зрения экологии явление, имеющее фотохимическое происхождение, — образование ядовитого тумана — смога. В выхлопных газах и других продуктах сгорания углеводородов, масла, каменного угля содержатся оксиды азота и серы. Они способны поглощать солнечный свет и разлагаться с образованием свободных радикалов. Основная реакция — фотолиз диоксида азота:



Атомарный кислород, взаимодействуя с молекулярным, дает озон



Оксид азота(II) и озон далее могут взаимодействовать с парами нефтепродуктов и другими органическими веществами, содержащимися в атмосфере современных городов, образуя токсичные раздражающие продукты типа альдегидов и ацилпероксонитратов. Очевидно, что успешная борьба со смогом должна быть основана на максимальном снижении загрязнения атмосферы.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятиям: механизм реакции, скорость реакции, период полупревращения, порядок реакции молекулярность реакции.

2. Перечислите факторы, от которых зависит: а) скорость реакции; б) константа скорости реакции.

3. Можно ли по виду уравнения химической реакции определить: а) порядок реакции; б) механизм реакции; в) молекулярность реакции?

4. Что такое кинетическое уравнение реакции?

5. Что такое энергия активации реакции?

6. Для указанных газофазных реакций определите общий порядок и порядок по каждому веществу

$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$
$\text{F}_2 + 2\text{ClO}_2 = 2\text{FClO}_2$	$v = k[\text{F}_2][\text{ClO}_2]$
$4\text{H}_2 + 2\text{NO}_2 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$v = k[\text{H}_2][\text{NO}_2]^2$
$\text{CH}_3\text{COH} = \text{CH}_4 + \text{CO}$	$v = k[\text{CH}_3\text{COH}]^2$

7. Объясните, почему скорости реакций меняются в очень широких пределах, а их температурные коэффициенты почти постоянны.

8. Какое утверждение представляется Вам более правдоподобным: а) чем больше тепловой эффект реакции, тем больше ее энергия активации; б) чем прочнее связи в реагирующих молекулах, тем больше энергия активации реакции между ними; в) чем медленнее реакция, тем выше ее энергия активации?

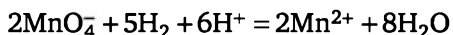
9. Механизм некоторой реакции включает три стадии. Определены самая быстрая и самая медленная стадия. Как соотносятся между собой энергии активации этих трех стадий?

10. Что такое свободные радикалы?

11. Чем отличается цепная реакция от нецепной?

12. В гл. 10 мы говорили, в частности, о распределении HCl между водой и бензолом. Аналогично ведет себя аммиак. В каком растворе — водном, бензольном или газовом — будет идти быстрее реакция $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ при одинаковых температуре и концентрации?

13. Отражает ли реакция



механизм восстановления перманганатного иона водородом в водном кислом растворе?

14. Что такое катализ?

15. Почему катализатор увеличивает скорость реакции?

16. Как Вы считаете, почему подавляющее большинство биохимических каталитических процессов являются гомогенными, а технических — гетерогенными?

17. Как называется ситуация, при которой катализатор появляется в результате катализируемой реакции?

18. Сформулируйте два основных закона фотохимии.

19. Объясните, почему квантовый выход во многих случаях не равен 1 и может быть меньше, больше и даже много больше 1.

Глава 14

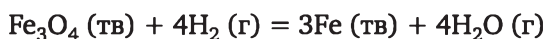
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Даже в тех случаях, когда термодинамика разрешает, а кинетика позволяет самопроизвольно протекать химической реакции, последняя далеко не всегда доходит до конца, т. е. до полного исчезновения исходных веществ. Например, при синтезе аммиака невозможно заставить полностью вступить в реакцию относительно дорогой водород, часть его всегда, при любых условиях, остается непрореагировавшей.

Химики уже давно обратили внимание на то, что некоторые реакции не идут до конца и могут самопроизвольно проходить как в прямом, так и в обратном направлении. Эти наблюдения способствовали развитию во второй половине XIX в. химической термодинамики, стимулируя введение в круг ее проблем понятия энтропии и формируя представления о равновесном состоянии химически реагирующих систем.

14.1. Обратимые и необратимые химические реакции

Если через трубку, заполненную оксидом железа, пропускать водород (рис. 14.1), то в результате реакции



получаются железо и пары воды. Реакция легко и быстро идет при температуре 500—600°C, но часть водорода, разная при разных температурах, остается непрореагировавшей. Причем при заданной температуре отношение $P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$ после достижения определенного значения перестает зависеть от времени контакта газовой смеси с оксидом. Ни уменьшение скорости газового потока, ни увеличение слоя оксида не сказываются на отношении $P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$. Более того, если трубку заполнить металлическим железом и при той же температуре пропускать над ним водяной пар, то часть воды остается непрореагировавшей, причем отношение $P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$ в парогазовой смеси, прошедшей через слой железа, оказывается таким же, как и при пропускании водорода над оксидом.

Таким образом, реакция восстановления оксида железа водородом при одних и тех же условиях (T и P) может быть проведена как в прямом, так и в обратном направлении.

Реакции, которые при одной и той же температуре в зависимости от соотношения реагентов могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении, называются обратимыми. Общий предел прямой и обратной реакции называется состоянием равновесия.

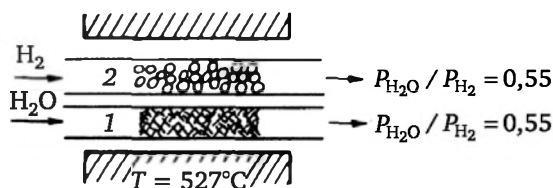


Рис. 14.1. Схема опыта, в котором подход к равновесному состоянию системы $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ осуществляется с обеих сторон:

1 — металлическое железо; 2 — оксид железа

Следует подчеркнуть, что, если в закрытой системе обратимая реакция доходит только до состояния равновесия, то в условиях открытой системы во многих случаях она может быть доведена до конца.

Например, пропуская водород через трубку с оксидом железа достаточно долго и, самое главное, удаляя при этом воду из зоны реакции, можно полностью, практически до конца, восстановить оксид или, напротив, полностью окислить железо, пропускавая водяной пар и удаляя образующийся водород.

Состояние равновесия существенно зависит от температуры и во многих случаях так сильно сдвинуто в сторону продуктов реакции, что практически реакция идет до конца. Например, даже при 1000°C парциальные давления водорода и кислорода, находящихся в равновесии с водяным паром, столь малы, что могут быть определены только с помощью специальных методов. В этих условиях реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ идет до конца. Однако уже при 2000°C парциальные давления водорода и кислорода составляют около 1% от общего давления, а при 5000°C вода практически нацело разлагается на водород и кислород.

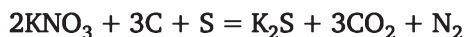
Отметим, что обе реакции — и прямая, и обратная — к состоянию равновесия идут самопроизвольно. Например, при 300°C равновесное состояние, достигаемое в результате реакции



таково, что парциальные давления всех трех веществ примерно одинаковы. Если приготовить при этой температуре смесь $\text{NO} + 1/2\text{O}_2$, то в ней самопроизвольно пойдет реакция образования NO_2 , но прореагирует только половина исходных веществ. Если же в эти условия поместить чистый NO_2 , то он будет самопроизвольно разлагаться, но разложится лишь наполовину. Для того чтобы подчеркнуть обратимость реакции, вместо знака $=$ используют знак \rightleftharpoons .

Реакции взаимодействия кислорода с водородом, углеродом, серой, вообще говоря, обратимы, но мы проводим их в таких условиях, в которых они идут практически до конца.

Однако существуют и необратимые реакции, которые при любых мыслимых условиях самопроизвольно могут идти в одном направлении. Например, ни при каких условиях продукты взрыва пороха, т. е. реакции



не прореагируют самопроизвольно обратно.

Именно самопроизвольно. Для превращения продуктов реакции обратно в исходные вещества надо произвести работу. Даже если взрыв произошел в замкнутом объеме, надо затратить работу на отделение газа от твердого K_2S , на разделение CO_2 и N_2 . Надо затратить энергию, чтобы разложить K_2S и CO_2 на простые вещества, надо окислить азот и вновь получить KNO_3 , а потом еще затратить работу на приготовление исходной смеси. Следовательно, получить исходные вещества из продуктов необратимой реакции безусловно можно, но отнюдь не в результате самопроизвольного процесса.

Вернемся к обратимым реакциям. Чем обусловлено существование предела протекания реакции? В каких случаях возможно самопроизвольное протекание прямой и обратной реакций? Существует два подхода, позволяющих получить ответы на эти вопросы: кинетический и термодинамический.

14.2. Химическое равновесие. Кинетический подход

Обратимся к уже упоминавшейся реакции взаимодействия водорода с газообразным иодом (см. параграф 13.4). В данном случае порядок реакции по каждому веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом:



при 700 К константа скорости $\vec{k} = 0,1 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Допустим, в некоторый сосуд при 700 К введены водород и пары иода так, что их концентрации $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 10^{-2} \text{ моль/л}$. Немедленно начинается реакция, скорость которой в первый момент

$$\vec{v}_{\text{нач}} = 0,1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

По мере того как концентрация иода и водорода уменьшаются, скорость реакции падает, а поскольку уравнение скорости имеет общий второй порядок, падение скорости происходит по параболическому закону (рис. 14.2, кривая 1). В конце концов \vec{v} должна была бы уменьшиться до нуля, но по мере накопления HI становится возможной обратная реакция, скорость которой определяется уравнением

$$\vec{v} = \vec{k}[\text{HI}]^2;$$

при 700 К $\vec{k}=0,0018$ л/(моль · с). Допустим, что введенные в сосуд водород и иод полностью прореагировали с образованием HI. Тогда его максимально возможная концентрация будет равна

$$[\text{HI}] = 2[\text{H}_2] = 2 \cdot [\text{I}_2] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

а максимально возможная скорость разложения

$$\vec{v}_{\text{макс}} = 1,8 \cdot 10^{-3} (2 \cdot 10^{-2})^2 = 7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/(л · с)}.$$

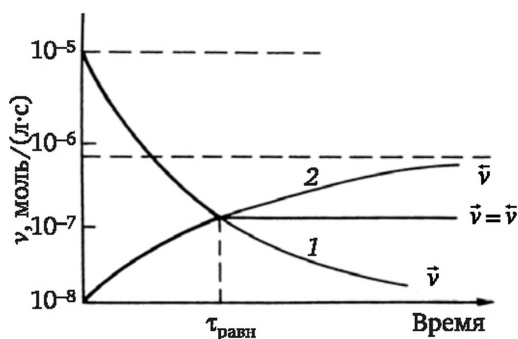


Рис. 14.2. Изменение скорости прямой \vec{v} (1) и обратной \vec{v} (2) реакций в процессе установления равновесия $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HI}$ в газовой фазе при 700 К

К этой величине, как к пределу, стремится скорость обратной реакции, возрастающая по параболическому закону по мере накопления в системе HI (рис. 14.2, кривая 2).

Поскольку с течением времени скорость прямой реакции падает, а скорость обратной растет, то через некоторое время скорости обеих реакций окажутся равными. Начиная с этого момента ($\tau_{\text{равн}}$), обе скорости перестают меняться и наступает состояние равновесия: сколько HI образуется по прямой реакции, столько же распадается по обратной. В состоянии равновесия концентрации всех участников перестают меняться.

Характерным свойством равновесного состояния химически реагирующей системы является то, что неизменность концентраций всех реагирующих частиц во времени есть следствие непрерывно идущих химических процессов. Химическое равновесие — это динамическое равновесие.

На рис. 14.3 видно, что, чем меньше \vec{k} по сравнению с \vec{k} , тем ниже лежит предел, к которому стремится скорость обратной реакции, тем больше должна быть концентрация продуктов и меньше концентрация исходных веществ в состоянии равновесия. Если разница очень велика, то исходные вещества израсходуются практически до конца, прежде чем создастся необходимая для равенства скоростей концентрация продуктов.

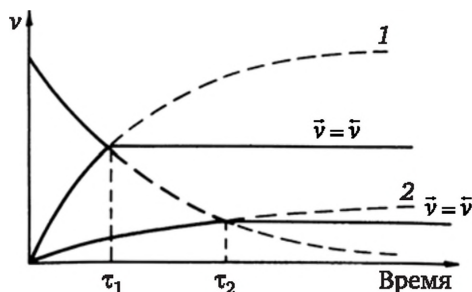


Рис. 14.3. Схема зависимости состояния равенства скоростей прямой \bar{v} и обратной \bar{v} реакций при различных соотношениях констант скоростей:
1 — $\bar{k} = \bar{k}$; 2 — $\bar{k} > \bar{k}$

Рассмотрим более подробно ситуацию, возникающую при равенстве скоростей прямой и обратной реакций. В этих условиях справедливо равенство

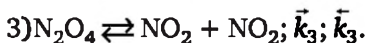
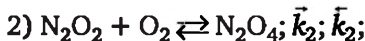
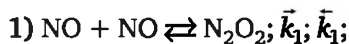
$$\bar{k}[\text{H}_2][\text{I}_2] = \bar{k}[\text{HI}]^2,$$

а так как константы скоростей не зависят от концентрации, его удобно записать иначе:

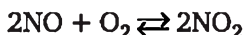
$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K.$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций, как и сами константы, зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Это отношение называется константой равновесия и обозначается K . Правая часть равенства представляет собой отношение концентраций участников равновесия, которое мы будем называть выражением константы равновесия. Очевидно, что для данного равновесия при определенной температуре это отношение постоянно и равно K . Таким образом, значение константы определяет, каким должно быть соотношение концентраций всех реагирующих веществ при равновесии. Для того чтобы понять, как правильно записывается выражение константы через концентрации, рассмотрим более сложный случай.

Реакция окисления NO кислородом легко протекает при комнатной температуре по следующему механизму:



Каждая стадия процесса обратима, и на каждой стадии устанавливается свое частное равновесие. Последовательность равновесных стадий приводит к осуществлению стехиометрической реакции



В этом случае каждая стадия представляет собой элементарный акт, и поэтому ее порядок и молекулярность совпадают (см. параграф 13.4).

После установления равновесия имеем

$$\begin{aligned} \bar{k}_1[\text{NO}]^2 &= \bar{k}_1[\text{N}_2\text{O}_2]; \\ \bar{k}_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] &= \bar{k}_2[\text{N}_2\text{O}_4]; \\ \bar{k}_3[\text{N}_2\text{O}_4] &= \bar{k}_3[\text{NO}_2]^2. \end{aligned}$$

Из этих уравнений могут быть найдены равновесные концентрации промежуточных веществ:

$$\begin{aligned} [\text{N}_2\text{O}_2] &= \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_1}[\text{NO}]^2; \\ [\text{N}_2\text{O}_4] &= \frac{\bar{k}_1\bar{k}_2}{\bar{k}_1\bar{k}_2}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]. \end{aligned}$$

Наконец,

$$\bar{k}_3 \frac{\bar{k}_2\bar{k}_1}{\bar{k}_2\bar{k}_1}[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = \bar{k}_3[\text{NO}_2]^2,$$

откуда

$$\frac{\bar{k}_3\bar{k}_2\bar{k}_1}{\bar{k}_3\bar{k}_2\bar{k}_1} = K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}.$$

Таким образом, исключив концентрации промежуточных веществ, мы нашли уравнение связи константы равновесия суммарной реакции с константами скоростей отдельных стадий и вид записи выражения константы через равновесные концентрации.

На основании этого примера можно сделать некоторые обобщающие выводы.

Истинное химическое равновесие может установиться только в том случае, если равновесны все элементарные стадии механизма реакции, — принцип микроскопической обратимости.

Сколь бы сложны ни были механизмы прямой и обратной реакций, но в состоянии равновесия они должны обеспечить стехиометрический переход исходных веществ в продукты реакции и обратно. Это означает, что после исключения всех промежуточных веществ в выражение константы равновесия концентрации исходных веществ и продуктов реакции входят в показателях степени, равных стехиометрическим коэффициентам суммарной реакции. Наконец, так как выражение константы не зависит от механизма реакции, то смена механизма, например при введении катализатора, не влияет на величину константы равновесия, но, конечно, меняет скорость достижения равновесного состояния.

Вернемся к реакции образования HI и найдем, как изменилась ее скорость при достижении равновесия по сравнению с начальной

скоростью. В условиях равновесия при $T = 700$ К отношение констант скоростей будет равно

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{0,1}{0,0018} = K = 55,6 = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}.$$

Поскольку исходные концентрации иода и водорода равны 0,01, то в условиях равновесия, обозначив через x концентрацию прореагировавшего водорода, получаем

$$\frac{(2x)^2}{(0,01-x)(0,01-x)} = 55,6 \text{ или } \frac{2x}{0,01-x} = \sqrt{55,6} = 7,5,$$

откуда

$$x = [\text{HI}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л и } 0,01 - x = [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Используя эти данные, находим, что при равновесии скорость реакции образования HI, равная скорости его разложения, составляет

$$\bar{v} = \bar{v} = 0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)},$$

т. е. хотя она и уменьшилась в 25 раз по сравнению с исходной, но отнюдь не равна нулю.

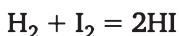
Итак, при кинетическом подходе мы видим, что по мере расходования исходных веществ скорость реакции их взаимодействия уменьшается, а скорость обратной реакции — взаимодействия получающихся продуктов — увеличивается. При некоторых концентрациях всех веществ, участвующих в реакции, скорости прямой и обратной реакций становятся равными и наступает состояние химического равновесия. Равновесные концентрации зависят от природы реагирующих веществ и температуры, а их соотношение — константа равновесия — определяется константами скоростей прямой и обратной реакций.

Представление о равновесном состоянии системы может быть получено и другим путем.

14.3. Химическое равновесие. Термодинамический подход

Экспериментально установлено, что химически реагирующая система может прийти в состояние равновесия как со стороны чистых исходных веществ (прямая реакция), так и со стороны чистых продуктов реакции (обратная реакция). Значит, обе реакции, как прямая, так и обратная, протекают самопроизвольно. Рассмотрим, как это согласуется с представлениями химической термодинамики. Ведь, казалось бы, что по ее законам возможность самопроизвольного протекания прямой реакции означает невозможность самопроизвольного обратного процесса.

Возьмем опять в качестве примера реакцию образования HI из газообразных водорода и иода:



В соответствии с уравнением (12.6) изменение энергии Гиббса для этой реакции запишется в виде

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln[P_{\text{HI}}^2 / (P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2})].$$

Используя справочные данные, находим, что при 700 К значение ΔG_{700}° равно $-20\,400$ Дж.

Далее, подставляя значения $R = 8,31$ Дж/(К · моль); $T = 700$ К и переходя к десятичным логарифмам, получаем

$$\Delta G_{700} = -20\,400 + 13\,400 \lg[P_{\text{HI}}^2 / (P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2})].$$

Согласно термодинамике самопроизвольная реакция взаимодействия водорода с иодом будет протекать, если $\Delta G_{700} < 0$. Проанализируем, как будет меняться значение ΔG_{700} в зависимости от парциальных давлений участников реакции.

Пусть в некотором объеме при 700 К находится смесь таких количеств водорода и иода, что их парциальные давления $P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = 10$ кПа. Если реакция пройдет до конца, то максимально возможное число молей образующегося HI будет вдвое больше, чем исходного водорода (или иода), и тогда $P_{\text{HI}} = 20$ кПа. Зададим парциальные давления всех участников процесса и найдем значения ΔG .

Положим, что вначале реакция идет при исчезающе малом давлении HI. Например, $P_{\text{HI}} = 10^{-6}$ кПа. В этом случае десятичный логарифм отношения парциальных давлений отрицательный и $\Delta G_{700} \ll 0$.

При других отношениях парциальных давлений получаются следующие значения ΔG_{700} :

P_{H_2} , кПа	10	5	2,6	1	10^{-6}
P_{I_2} , кПа	10	5	2,6	1	10^{-6}
P_{HI} , кПа	10^{-6}	10	14,8	18	20
$\lg[P_{\text{HI}}^2 / (P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2})]$	-14	0,6	1,52	2,51	14,6
ΔG_{700} , Дж	-208 000	-12 400	0	13 200	175 200

Даже в тот момент, когда прореагировала половина взятых веществ, ΔG остается еще существенно отрицательной величиной. Но, если приготовить смесь, в которой парциальные давления H_2 и I_2 уменьшены по сравнению с исходными в 10 раз, а $P_{\text{HI}} = 18$ кПа и близко к предельному значению, то в этом случае ΔG уже заметно больше нуля, а значит, для обратной реакции — разложения HI — $\Delta G_{\text{разл}} < 0$.

При таком соотношении парциальных давлений самопроизвольно будет протекать не образование HI, а его разложение. Таким образом,

мы приходим к выводу, что самопроизвольная реакция взаимодействия водорода с иодом должна проходить не до конца, а только до определенного предела, точно так же, как и реакция разложения чистого HI идет до некоторого предела. Этот общий для прямой и обратной реакций предел зависит от температуры и определяется равенством $\Delta G_T = 0$.

Следует обратить внимание на то, что сами парциальные давления, при которых $\Delta G_T = 0$, не фиксированы жестко. Например, состоянию $\Delta G_{700} = 0$ соответствует логарифм отношения парциальных давлений равный 1,52, а значит, $P_{\text{HI}}^2 = 33P_{\text{H}_2}P_{\text{I}_2}$. Этому равенству удовлетворяет бесчисленное множество различных парциальных давлений. Например, положим $P_{\text{H}_2} = 0,1$ кПа и $P_{\text{I}_2} = 5,0$ кПа. Тогда $P_{\text{HI}} = \sqrt{33 \cdot 0,1 \cdot 5} = 4,1$ кПа. Или, предположим, $P_{\text{HI}} = 22$ кПа, $P_{\text{H}_2} = 7$ кПа. Тогда $P_{\text{I}_2} = (22)^2 / (33 \cdot 7) = 2$ кПа и т. д.

Из любого произвольно заданного состояния система самопроизвольно стремится к такому соотношению парциальных давлений, при котором $\Delta G_T = 0$. Переход системы в состояние с $\Delta G_T = 0$ не означает прекращения реакции, а говорит лишь о том, что перестают изменяться концентрации реагирующих веществ и продуктов. Наступает состояние химического равновесия. Самопроизвольно выйти из него система уже не может, ибо увеличение концентраций продуктов одной из реакций — либо прямой, либо обратной — приводит к тому, что ΔG_T этой реакции становится положительным и система самопроизвольно возвращается обратно к состоянию равновесия.

При равновесии

$$\Delta G_T = 0 \text{ и } \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{HI}}^2}{(P_{\text{H}_2}P_{\text{I}_2})} = 0,$$

откуда

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{(P_{\text{HI}}^2)_{\text{равнов}}}{(P_{\text{H}_2})_{\text{равнов}}(P_{\text{I}_2})_{\text{равнов}}}.$$

Обратите внимание на то, что соотношение парциальных давлений под знаком \ln по форме записи точно совпадает с выражением для константы равновесия, полученным нами из кинетического подхода. Причем и в этом случае парциальные давления входят в выражение для K в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Поэтому можно обозначить

$$\frac{(P_{\text{HI}}^2)_{\text{равнов}}}{(P_{\text{H}_2})_{\text{равнов}}(P_{\text{I}_2})_{\text{равнов}}} = K,$$

тогда

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K \quad (14.1)$$

или, подставляя значение R и переходя к десятичным логарифмам,

$$\Delta G_T^\circ = -19,14T \lg K.$$

Таким образом, термодинамический подход, как и кинетический, приводит нас к заключению о существовании некоторого общего для прямой и обратной реакций концентрационного предела — состояния динамического химического равновесия. В состоянии равновесия парциальные давления или концентрации всех участников постоянны во времени.

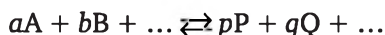
Кинетический подход, в котором состояние равновесия определяется как такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, подчеркивает динамичность, подвижность химического равновесия. В системе непрерывно протекают и прямая, и обратная реакции, происходит непрерывный процесс разрушения одних и образования других частиц.

Термодинамический подход, в котором состояние равновесия определяется как такое состояние, при котором система характеризуется минимумом энергии Гиббса, подчеркивает термодинамическую устойчивость, выгодность такого состояния. Система из любого другого состояния самопроизвольно переходит в наиболее выгодное состояние с минимумом энергии Гиббса.

И в том и в другом подходе появляется некоторая величина — константа равновесия, которая определенным образом связывает концентрации всех участников равновесия. При заданной температуре ее численное значение зависит от способа выражения концентраций или парциальных давлений.

14.4. Константа химического равновесия

Для обратимой гомогенной реакции константа равновесия записывается как отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ также в соответствующих степенях. Для реакции

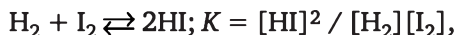


выражение константы выглядит следующим образом:

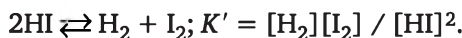
$$K = \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b}. \quad (14.2)$$

То обстоятельство, что концентрации продуктов реакции записываются в числителе, а концентрации исходных веществ — в знаменателе, обусловлено тем, что мы условились переход из состояния 1 (исходные вещества) в состояние 2 (продукты реакции) характеризовать разностью термодинамических функций (см. параграф 12.1).

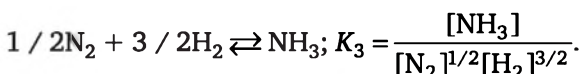
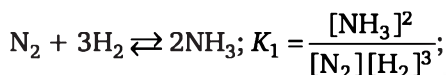
Форма записи константы соответствует определенному уравнению реакции. Например,



но можно записать и так:

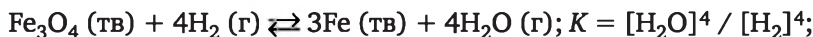


Очевидно, что $K = 1 / K'$, т. е. константы равновесия прямой и обратной реакции суть обратные величины. Выражение для константы равновесия, как и ее численное значение, зависит от выбора пробега реакции, например:



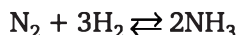
Нетрудно заметить, что $K_1 = K_2^3 = K_3^2$.

Как следует из вывода уравнения ΔG для гетерогенной реакции (см. параграф 12.5), концентрации чистых фаз определенного состава не входят в произведение под знаком \ln . Именно поэтому концентрации чистых фаз не входят и в выражение константы равновесия (точно так же концентрации чистых фаз не входят и в кинетическое уравнение — см. параграф 13.7). Например,



Константа равновесия может быть выражена через молярные концентрации участников — K_c , их парциальные давления — K_p или через их молярные доли K_x . Все три величины связаны между собой.

Рассмотрим эти связи на примере равновесия



Молярная доля i -го вещества в смеси газов

$$x_i = P_i / \Sigma P_i = P_i / P \text{ или } P_i = x_i P.$$

Тогда

$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(x_{\text{NH}_3} P)^2}{(x_{\text{N}_2} P)(x_{\text{H}_2} P)^3} = K_x P^{2-(1+3)}.$$

В общем случае $K_p = K_x P^{\Delta \nu}$, где $\Delta \nu$ — изменение числа газовых молей в реакции. Посмотрите, пожалуйста, еще раз уравнения (12.4)—(12.6) и вспомните, что выражение K в уравнении (14.1) в действительности

записано не через парциальные равновесные давления H_2 , I_2 и HI , а через отношения $(P_i / P^\circ)^\nu$, где P° — стандартное давление, равное 1 атм, или 101 кПа при любой температуре. Поэтому в действительности

$$K_p = K_x(P / P^\circ)^{\Delta\nu},$$

где P / P° — безразмерная величина, численно равная давлению, выраженному в атмосферах.

Связь K_p и K_C определяется тем, что концентрация газа при стандартном давлении не равна стандартной концентрации $C^\circ = 1$ моль/л.

Из уравнения (6.1) следует, что парциальное давление и концентрация газа в смеси связаны выражением $P_i = C_i RT$, причем при стандартном давлении $P^\circ = CRT$ концентрация C не равна стандартной, а в RT раз меньше. Учитывая это, получаем

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P^\circ}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ}\right)^3} = \frac{\left(\frac{C_{NH_3} RT}{CRT}\right)^2}{\left(\frac{C_{N_2} RT}{CRT}\right)\left(\frac{C_{H_2} RT}{CRT}\right)^3} = \frac{\left(\frac{C_{NH_3}}{C^\circ / RT}\right)^2}{\left(\frac{C_{N_2}}{C^\circ / RT}\right)\left(\frac{C_{H_2}}{C^\circ / RT}\right)^3} =$$

$$= K_C (RT)^{2-(1+3)},$$

где RT — безразмерная величина, определяющая при любой температуре отличие $C^\circ = 1$ моль/л от $P^\circ = 1$ атм. В общем случае $K_p = K_C (RT)^{\Delta\nu}$.

Таким образом,

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta\nu} = K_x P^{\Delta\nu}; K_C = K_p / (RT)^{\Delta\nu} = K_x (P / RT)^{\Delta\nu}.$$

Если реакция протекает в жидком растворе, без участия газообразных веществ, K_p теряет смысл, а

$$K_C = K_x C^{\Delta\nu},$$

где C — общая молярная концентрация вещества, включая и растворитель, т. е. суммарное число молей в 1 л системы.

Константы K_p и K_C не зависят от общего давления и концентрации, тогда как K_x для газозависимых реакций зависит от P , а в растворе от C , но все константы зависят от температуры. Эта зависимость определяется следующим термодинамическим соотношением:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ.$$

Отсюда

$$\ln K = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R. \quad (14.3)$$

Эти уравнения позволяют рассчитывать значения констант равновесия реакций при различных температурах.

Уравнение (14.3) не только устанавливает вид зависимости константы от температуры, но и показывает, что при постоянной температуре значение K зависит от ΔH° и ΔS° , которые в свою очередь определяются природой реагирующих веществ.

Значения констант даже однотипных реакций могут варьировать в широких пределах. Например,



При стандартной температуре константа равновесия образования HF так велика, что в равновесной системе водород и фтор практически отсутствуют и не могут быть обнаружены никакими экспериментальными методами. Наоборот, константа равновесия образования OF так мала, что в равновесной системе OF практически отсутствует.

И еще одно важное заключение можно сделать, анализируя уравнение (14.3). Если ΔH° и ΔS° имеют разные знаки, то $\ln K$ при любых температурах будет иметь один и тот же знак. Например, если $\Delta H^\circ > 0$, а $\Delta S^\circ < 0$, то $\ln K < 0$ при любых температурах. В этом случае константа равновесия всегда будет очень маленькой величиной. Если же ΔH° и ΔS° имеют одинаковые знаки, то должна существовать такая температура, при которой $\ln K = 0$. Поскольку $R \neq 0$ и $T \neq 0$, это равенство возможно только при условии $\Delta G_T^\circ = 0$. Обратите внимание, не ΔG_T , а ΔG_T° , т. е. стандартное изменение энергии Гиббса должно быть равно нулю. При расчетах ΔG_T° мы приняли ΔH° и ΔS° не зависящими от температуры, и в таком приближении

$$T_{(\Delta G_T^\circ=0)} = \Delta H_{298}^\circ / \Delta S_{298}^\circ. \quad (14.4)$$

Знание этой температуры крайне важно при рассмотрении свойств равновесных систем, ибо если $\Delta G_T^\circ = 0$, то $\ln K = 0$ и $K = 1$. Таким образом, при температуре, отвечающей условию (14.4), в выражении константы равновесия числитель равен знаменателю, т. е. концентрации всех участников равновесия — как исходных веществ, так и продуктов реакции — оказываются соизмеримыми.

Итак, константа химического равновесия зависит от природы реагирующих веществ (через ΔH_f° и S°) и температуры. При данной температуре константа определяется значениями ΔH° и ΔS° реакции и в свою очередь определяет соотношение концентраций реагирующих веществ в состоянии равновесия.

14.5. Смещение химического равновесия

Истинное химическое равновесие может установиться только в закрытой системе. Если скорость реакции невелика, а это часто бывает в гетерогенных системах, равновесие иногда устанавливается за десятки, сотни и даже тысячи часов.

Напротив, в гомогенных газовых системах или в водных растворах большинство реакций протекает с очень большой скоростью и равновесие устанавливается практически мгновенно. Химическая система, пришедшая в состояние равновесия, будет находиться в нем до тех пор, пока условия, определяющие это состояние, сохраняются неизменными. Выйти из состояния равновесия самопроизвольно система не может. Если же изменить условия, то система перейдет в новое равновесное состояние.

Изменение состояния равновесия в результате изменения условий принято называть смещением химического равновесия.

Смещение химического равновесия лежит в основе варки стали и варки супа, им определяются карстовые явления и процессы, происходящие во время дыхания. При решении большинства технологических проблем важно знать, как будет смещаться равновесие при заданном изменении условий.

Во многих случаях нет необходимости в точных расчетах, достаточно выяснить направление смещения равновесия, т. е. определить, концентрации каких веществ будут увеличиваться, а каких — уменьшаться.

Чаще всего приходится сталкиваться со смещением равновесия в результате изменения: 1) концентрации (парциального давления) одного из реагирующих веществ; 2) общего давления и 3) температуры.

Иногда все три величины меняются одновременно, но для простоты рассмотрим случай изменения одной из них при постоянстве двух других на примере равновесия образования фосгена:



При температурах 300—400°C скорость установления этого равновесия невелика и составляет сотни минут, тогда как изменить условия можно значительно быстрее. Будем считать, что условия меняются практически мгновенно, а затем система переходит к новому равновесному состоянию. Проанализируем, что при этом происходит. Дождемся установления равновесия и изменим концентрацию одного из веществ, например хлора. Запишем выражение константы:

$$K = [\text{COCl}_2] / [\text{CO}][\text{Cl}_2].$$

Значение константы для заданного равновесия в соответствии с уравнением (14.3) определяется только температурой и не зависит от концентраций.

Увеличение концентрации хлора выведет систему из состояния равновесия и приведет к увеличению знаменателя в выражении константы. Значит, в системе должна пройти такая реакция (говорят: равновесие должно сместиться в такую сторону), чтобы числитель дроби в выражении константы увеличивался, а знаменатель — уменьшался. Для этого равновесие (14.5) должно сместиться вправо, в сторону понижения концентрации введенного вещества. При переходе к новому

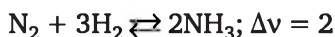
равновесному состоянию концентрации Cl_2 и CO будут уменьшаться, а концентрация фосгена будет увеличиваться до тех пор, пока при некоторых новых значениях всех концентраций их отношение не будет вновь равно K . Точно так же, если каким-либо способом уменьшить концентрацию CO , то равновесие (14.5) будет смещаться влево, в сторону увеличения концентрации удаленного вещества до тех пор, пока не восстановится отношение концентраций равное K .

К аналогичным выводам можно прийти на основании кинетического подхода. Например, увеличение концентрации хлора приведет к возрастанию скорости прямой реакции, не повлияв при этом на скорость обратной. Значит, концентрация COCl_2 будет возрастать до тех пор, пока скорости обеих реакций вновь не сравняются, а это произойдет тогда, когда константное отношение новых концентраций всех веществ будет равно величине K .

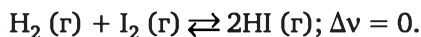
Дождемся установления равновесия и увеличим общее давление в системе, например, уменьшив в 2 раза объем. При этом концентрации всех веществ изменятся одинаково — увеличатся в 2 раза. К каким изменениям это приведет в выражении для константы равновесия? Очевидно, что числитель в этом выражении увеличится в 2 раза, тогда как знаменатель — в 4 раза. Дробь уменьшится. Состояние равновесия будет нарушено, и равновесие будет смещаться так, чтобы уменьшить концентрации веществ, входящие в знаменатель, что должно сопровождаться увеличением концентрации вещества, входящей в числитель.

При увеличении общего давления равновесие смещается в сторону меньшего числа молей газообразных веществ. Смещение будет происходить до тех пор, пока константное отношение новых концентраций не будет равно величине K .

Если реакция протекает без изменения числа молей газа, то изменение давления практически не влияет на состояние равновесия. Например, увеличение общего давления существенно увеличивает выход аммиака по реакции



и не сказывается на выходе HI по реакции



Обратимся теперь к смещению химического равновесия при изменении температуры. В этом случае меняется значение константы равновесия, и для определения направления смещения равновесия необходимо выяснить направление температурного изменения константы.

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением (14.3), из которого следует, что направление температурного изменения константы равновесия определяется только знаком ΔH° . Если прямая реакция эндотермическая ($\Delta H^\circ > 0$), то первое слагаемое отрицательно. При увеличении температуры его абсолютное значение уменьшается и, независимо от знака ΔS° , константа увеличивается.

Если, наоборот, прямая реакция идет с выделением энергии ($\Delta H < 0$), то первое слагаемое будет положительным. С повышением температуры его абсолютное значение тоже будет уменьшаться, но теперь это приведет к уменьшению константы, независимо от знака ΔS° .

Увеличение константы означает, что числитель (концентрации продуктов реакции) увеличивается, а знаменатель (концентрации исходных веществ) — уменьшается.

Вернемся к равновесию образования фосгена (14.5), для которого $\Delta H_{298}^\circ = -110$ кДж; $\Delta S_{298}^\circ = -127$ Дж/К. Для прямой реакции $\Delta H < 0$, и с ростом температуры константа будет уменьшаться, т. е. равновесие должно сместиться влево — концентрация фосгена должна уменьшиться, а исходных веществ — увеличиться. В данном случае смещение влево — это смещение в направлении эндотермической реакции.

Напомним еще раз: ΔH , ΔS , $\ln K$, ΔG° и ΔG — все эти характеристики для прямой и обратной реакций равны по абсолютным значениям и противоположны по знаку.

Значит, в любом химическом равновесии одна из реакций характеризуется значением $\Delta H^\circ < 0$, а обратная ей реакция — значением $\Delta H^\circ > 0$, и константа любого химического равновесия в направлении эндотермической реакции при увеличении температуры возрастает, а экзотермической реакции — уменьшается. При этом неважно, какая из реакций считается прямой, а какая — обратной. При повышении температуры химическое равновесие всегда смещается в направлении эндотермической, а при понижении температуры — в направлении экзотермической реакции.

Вот несколько примеров равновесных реакций:

	ΔH° прямой реакции	Направление смещения равновесия	
		при увеличении тем- пературы	при понижении температуры
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	< 0	\leftarrow	\rightarrow
$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$	< 0	\leftarrow	\rightarrow
$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$	> 0	\rightarrow	\leftarrow
$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$	> 0	\rightarrow	\leftarrow

Таким образом, зная знак ΔH° , можно точно сказать, в каком направлении будет изменяться константа равновесия при изменении температуры, но нельзя сказать, в каком интервале значений будет происходить изменение.

В качестве примера рассмотрим значения констант равновесия трех эндотермических реакций при трех температурах:

		ΔH_{298}° , Дж	ΔS_{298}° , Дж · К ⁻¹	K_{300}	K_{500}	K_{1000}
1	$NO_2 \rightleftharpoons NO + 1/2O_2$	+37 000	+72	10^{-2}	0,8	10^2
2	$CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2O_2$	+283 000	+85	10^{-45}	10^{-25}	10^{-10}
3	$H_2O + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O_2$	+106 000	-58	10^{-21}	10^{-14}	10^{-8}

Изменение энтальпии ΔH_{298}° в первой реакции наименьшее из трех, и константа меняется относительно мало — всего на 4 порядка. Зато соотношение ΔH_{298}° и ΔS_{298}° таково, что изменение K происходит от достаточно низкого значения (10^{-2}), при котором равновесие сильно смещено влево, до достаточно большого (10^2), при котором равновесие практически полностью сдвинуто вправо.

Для второй реакции ΔH_{298}° существенно больше, чем для первой, и константа меняется на 35 порядков, но при этом во всем интервале температур ее значение остается настолько малым, что реально обнаружить продукты реакции даже при 1000 К практически невозможно. А при каких же температурах их можно обнаружить? Для ответа на этот вопрос по уравнению (14.4) найдем температуру, при которой $K = 1$. В данном случае $T (\Delta G^\circ = 0) = 283\,000 / 85 = 3000$ К. Только выше этой температуры $K > 1$ и концентрации продуктов реакции разложения CO_2 станут больше, чем концентрация исходного вещества.

Для первой реакции $K = 1$ при $T = 37\,000 / 72 = 514$ К.

А вот для третьей реакции такая температура не существует и K никогда не может быть равна единице. Действительно, в этом случае ΔH° и ΔS° имеют разные знаки и деление ΔH° на ΔS° приводит к абсурду — отрицательной абсолютной температуре. Таким образом, хотя и в этом случае константа растет по мере увеличения температуры, но K всегда будет много меньше 1 и пероксид водорода по такой реакции ни при каких условиях не может быть получен в измеримых количествах.

Влияние изменения условий на состояние равновесия может быть выражено одним общим термодинамическим положением, известным под названием принципа Ле Шателье:

Если на равновесную систему оказать воздействие, изменив условия, равновесие в системе сместится так, чтобы уменьшить эффект оказываемого воздействия.

Основные закономерности смещения равновесия, разобранные выше, вполне согласуются с этим принципом и могут быть легко предсказаны на его основе. Так, на увеличение концентрации одного из веществ система должна реагировать смещением равновесия в сторону уменьшения концентрации введенного вещества. Увеличение общего давления должно вызывать смещение равновесия в направлении уменьшения объема, а понижение температуры — в направлении экзотермической реакции, т. е. реакции, идущей с выделением теплоты и тем самым препятствующей понижению температуры.

В заключение рассмотрим два частных, но важных в практическом отношении случая. Во-первых, смещение равновесия, когда в нем участвует единственное газообразное вещество, а все остальные вещества находятся в твердых фазах. Во-вторых, когда в равновесии участвует единственная твердая фаза, а все остальные вещества газообразны.

Классическим примером равновесия первого типа служит разложение карбоната кальция

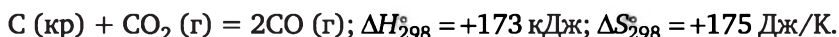


Реакция эндотермична, и поэтому с повышением температуры равновесие смещается вправо. В равновесии участвует только одно газообразное вещество — CO_2 , и $K = P_{\text{CO}_2}$, так как парциальные давления чистых твердых фаз в выражение константы не входят.

Если карбонат нагревается в закрытой системе, то с повышением температуры давление CO_2 будет увеличиваться до тех пор, пока выдерживают стенки сосуда. Если же разложение происходит в открытой системе, то при $T = \Delta H_{298}^\circ / \Delta S_{298}^\circ = 1090 \text{ К} = 820^\circ \text{С}$ $K = P_{\text{CO}_2} = 1$, давление CO_2 становится равным атмосферному — 101 кПа. Дальнейшее повышение температуры системы оказывается невозможным, так как при этом равновесное давление CO_2 должно стать больше, чем 101 кПа, и CO_2 быстро покидает открытую систему, уходя в атмосферу. Равновесие «пытается» сдвинуться вправо, но CO_2 уходит из системы, и вся подводимая теплота тратится на разложение карбоната. Новое состояние равновесия установиться не может, и поэтому процесс идет до конца, до принципиально полного исчезновения фазы CaCO_3 . Состояние такой системы полностью аналогично состоянию кипящего чайника — вся подводимая теплота идет на испарение воды, и так продолжается до тех пор, пока вода не выкипит.

Подобным образом разлагаются многие оксиды металлов, солеобразные гидриды и другие твердые вещества.

Примером равновесия второго типа может служить образование оксида углерода по реакции



При нагревании углерода в атмосфере CO_2 с ростом температуры равновесие смещается вправо ($\Delta H^\circ > 0$) и при 1000 К $K = 1$. В результате реакции часть твердого углерода переходит в газовую фазу. Если теперь понижать температуру, то равновесие будет смещаться влево — в направлении экзотермического разложения CO . При этом часть углерода должна выделиться из газовой фазы (см. параграф 24.4). Как говорят, углерод транспортируется через газовую фазу. Подобные реакции называются транспортными реакциями.

Смещение рассмотренного равновесия является одной из основных причин образования сажи в дымоходах печей.

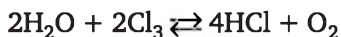
В настоящее время транспортные реакции широко используются в технике для выращивания кристаллов нелетучих и неплавких веществ, для получения металлических порошков, различных пленочных покрытий.

Вы, вероятно, обратили внимание на то, что в этой главе в качестве примеров равновесных систем рассматривались лишь равновесия, уста-

навливающиеся в гомогенных или гетерогенных системах с непременным участием газов и при повышенных температурах. Равновесия же в растворах почти не упоминались. Это связано с тем, что равновесия в растворах (особенно водных) устанавливаются, как правило, при постоянной — комнатной — температуре. В растворах растворитель вообще и вода в частности — не просто среда, в которой протекают те или иные реакции и устанавливаются какие-то равновесия, а чаще всего они сами являются активным участником этих реакций и равновесий. Именно поэтому равновесия в водных растворах рассмотрены отдельно.

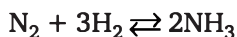
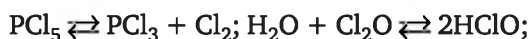
Контрольные вопросы и задания

1. Какая реакция называется обратимой?
2. Что такое состояние равновесия?
3. Почему всегда подчеркивается, что химическое равновесие — равновесие динамическое?
4. Прекращается ли реакция после достижения системой состояния равновесия?
5. Существуют ли объективные критерии, заставляющие различать прямую и обратную реакции, или эти определения произвольны?
6. В чем заключается принцип микроскопической обратимости?
7. Для обратимой газовой реакции

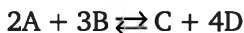


можно придумать множество самых фантастических механизмов. Придумайте 2—3 любых механизма и покажите, что в соответствии с принципом микроскопической обратимости: 1) выражение для константы равновесия не зависит от выбранного механизма и 2) парциальные давления всех участников равновесия входят в выражение для константы в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.

8. Напишите выражение для констант равновесия следующих реакций, протекающих в газовой фазе:



9. Для равновесия в растворе

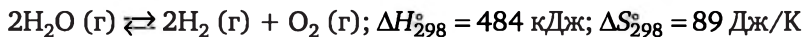


константа равна 10^{-40} . В какую сторону сдвинуто равновесие? Будет ли заметно идти реакция, если смешать вещества: а) А и В; б) С и D?

10. Будет ли константа равновесия указанных газовой фазы реакций проходить через единицу при изменении температуры:

$2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	$\Delta H^\circ > 0$	$\Delta S^\circ > 0$
$2\text{AsH}_3 \rightleftharpoons \text{As}_2 + 3\text{H}_2$	$\Delta H^\circ < 0$	$\Delta S^\circ > 0$
$2\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{F}_2$	$\Delta H^\circ > 0$	$\Delta S^\circ < 0$

11. Для реакции

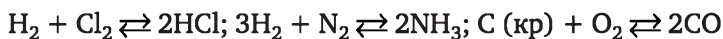


можно ли пренебречь диссоциацией воды при 1000 К?

12. Объясните, почему концентрации чистых конденсированных фаз не входят в выражение константы гетерогенного равновесия.

13. От чего зависит константа равновесия?

14. На основании принципа Ле Шателье определите, будет ли повышение общего давления способствовать образованию продуктов реакции:



15. Используя данные задачи 10, определите, будет ли повышение температуры способствовать синтезу аммиака.

Часть четвертая

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ



Глава 15

ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В гл. 8 мы рассмотрели свойства растворов как гомогенных многокомпонентных систем, которые систематизировались по признаку их фазового состояния — твердые, жидкие, газовые. Речь шла о самых общих свойствах любых растворов — растворимости, концентрации, диффузии и т. д.

Мы совсем не упоминали о том, что жидкие растворы делятся на два больших класса: растворы, проводящие электрический ток, и неэлектропроводящие растворы.

Изучение свойств и природы растворов, проведенное еще в XIX в., показало, что их электрическая проводимость определяется в большей мере природой растворенного вещества, чем растворителя. Вещества стали делить на электролиты, растворы которых проводят электрический ток, и неэлектролиты.

Растворы электролитов, т. е. электропроводящие растворы, могут быть получены в самых разных растворителях: воде, жидком аммиаке, жидких галогенидах, спиртах, расплавленных солях и т. д. Подчиняясь общим законам термодинамики, химического равновесия и другим, растворы электролитов имеют в то же время и свои характерные свойства, которые накладывают особый отпечаток на химические реакции, протекающие в таких растворах или с их участием.

Конечно, из всех растворов электролитов особое значение имеют водные растворы. Морская вода, минеральные воды, кровь, громадное число технологических растворов — это водные растворы электролитов. Понимание химии водных растворов невозможно без знания свойств растворов электролитов.

15.1. Свойства растворов электролитов и электролитическая диссоциация

На рубеже XVIII—XIX вв. были созданы первые химические источники электрического тока — гальванические элементы. Их появление привело к обширным и чрезвычайно результативным исследованиям действия электрического тока на химические соединения. Действие тока на растворы и расплавы экспериментально изучил англичанин Г. Дэви. Ему удалось с помощью электрического тока впервые выделить

металлические калий, натрий, стронций и кальций и раскрыть элементарную природу хлора.

Ученик Дэви знаменитый М. Фарадей количественно изучил химические превращения, вызванные прохождением электрического тока через растворы. Он ввел в науку термины, хорошо известные сегодня каждому школьнику: электролиз, электролит, анод, катод, анионы, катионы, — и сформулировал законы электролиза.

1. Масса вещества, образующегося в результате катодной (на отрицательном электроде) или анодной (на положительном) реакции при электролизе раствора, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

2. Массы различных веществ, образовавшихся при пропускании одного и того же количества электричества, пропорциональны электрохимическим эквивалентам этих веществ.

Оба закона объединены в выражении

$$q = nF,$$

где q — количество электричества в кулонах (Кл); n — электрохимический эквивалент вещества; F — число Фарадея, равное 96 490 Кл, что соответствует абсолютной величине заряда одного моля электронов.

Работы Фарадея послужили отправными позициями для целого ряда крупнейших достижений современной химии и физики. В гл. 3 мы уже упоминали понятие «атом электричества», сыгравшее важную роль в учении о строении вещества. После работ Дэви и Фарадея электрическую проводимость растворов стали определенно связывать с наличием в них заряженных частиц — ионов. Однако все результаты этих работ, в том числе и законы электролиза, количественно описывающие реакции в растворах электролитов, с участием ионов, не объясняли и не могли объяснить появление самих ионов в растворе. До 1880-х гг. многие ученые считали, что ионы появляются в растворах электролитов в результате пропускания через них электрического тока. Потребовалось более 30 лет для того, чтобы возникли первые непротиворечивые представления о природе растворов электролитов. Эти представления опирались на обширную экспериментальную информацию не только об электролизе, но и об электропроводимости и ряде других физико-химических свойств растворов электролитов.

Посмотрите, пожалуйста, еще раз параграф 8.4, где говорится о методах определения молекулярных масс растворенных веществ. Ясно, что этими методами реально определяется концентрация частиц, находящихся в растворе, независимо от природы этих частиц. Многочисленные измерения физических свойств растворов показали, что в растворах, способных проводить электрический ток, найденное такими

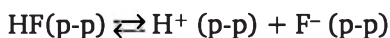
способами число частиц больше, чем число молекул (или формульных единиц) растворенного вещества.

Объяснение существования подвижных ионов в растворах электролитов дает теория электролитической диссоциации, сформулированная шведским ученым С. Аррениусом в первом варианте в 1883 г. после проведения количественного экспериментального исследования электропроводимости растворов. Аррениус пришел к выводу, что в растворе в отсутствие электрического тока существует равновесие между активной частью электролита, возникающей в результате его диссоциации на ионы, способной переносить электрический ток, и недиссоциированной неактивной, не проводящей тока.

В 1886 г. теория Аррениуса была подтверждена в работах Вант-Гоффа, установившего, что отклонения от закона Рауля для растворов электролитов можно объяснить, если учесть увеличение числа частиц в растворе за счет диссоциации, которое, в свою очередь, можно количественно определить из данных по повышению температуры кипения или по понижению температуры замерзания растворов.

В науку было введено понятие о степени диссоциации растворенного вещества. Степень диссоциации α равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества.

Для случая электролита, диссоциирующего на два иона, например



при общей аналитической молярной концентрации фтороводорода, равной C , степень диссоциации равна

$$\alpha = C_{\text{H}^+} / C = C_{\text{F}^-} / C.$$

Окончательный вариант теории Аррениуса (1887 г.) содержал три основных положения.

1. В растворах электролитов происходит самопроизвольный распад — диссоциация — молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводящим. Степень диссоциации α , различная для разных электролитов, определяет молярную электропроводимость.

2. Осмотическое давление, температуры плавления и кипения растворов электролитов зависят не только от аналитической концентрации электролита, но и от степени его диссоциации.

3. Для одного и того же растворенного вещества степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора.

Аррениус и его последователи заложили основы количественного описания электролитической диссоциации в том виде, в котором оно и в настоящее время применимо к слабым электролитам. Однако Аррениусу не удалось непротиворечиво объяснить причину электролитической диссоциации солей, кислот и оснований: веществ, диссоциация

которых на ионы требует достаточно высоких затрат энергии (тысяч килоджоулей на моль) — и наряду с этим практически независимое движение катионов и анионов в растворе.

15.2. Состояние ионов в растворе

Современные воззрения на процесс электролитической диссоциации объединяют идеи Аррениуса о диссоциации при растворении и дальнейшем относительно независимом существовании ионов в растворе и учение Менделеева о растворе как о химической системе — продукте взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Свою точку зрения на природу растворов Менделеев кратко сформулировал следующим образом: «Растворы представляют жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал».

К электролитам относятся твердые вещества с ионной кристаллической решеткой (большинство солей и оснований) или вещества, состоящие из молекул с полярной связью — HCl (г), H_2SO_4 (ж), NH_3 (г), т. е. в чистом электролите либо уже содержатся катионы и анионы (Na^+ , Cl^-), либо распределение электронной плотности создает предпосылки к их образованию ($\text{H}^\delta\text{Cl}^\delta$). Как показано в параграфе 8.3, источник энергии, необходимой для разрушения связей в растворяемом веществе, — ионном или молекулярном, — это взаимодействие растворенного вещества с растворителем, сольватация растворенного вещества и образование тех соединений, о которых говорил Менделеев. В полном соответствии с учением Менделеева образование сольватов есть обратимый химический процесс, в основе которого в случае растворов электролитов лежит взаимодействие полярных молекул растворителя с ионным или полярным веществом. Сольватированные ионы — это соединения с сильно полярной связью между катионом или анионом, с одной стороны, и окружающей их сольватной оболочкой, состоящей из молекул растворителя, — с другой. Сольваты, содержащие различное число молекул растворителя, находятся в состоянии подвижного равновесия по отношению друг к другу.

Различают первичную и вторичную сольватацию. Первичная сольватация — это относительно более прочное связывание ионом непосредственно примыкающих к нему молекул растворителя. Образующиеся при этом сольваты фактически представляют собой комплексы, принимающие участие в броуновском движении как единое целое. Вторичная сольватация обусловлена в основном электростатическим взаимодействием между первично сольватированным ионом и молекулами растворителя, приводящим к их частичной ориентации в поле иона (рис. 15.1).



Рис. 15.1. Сольватация катиона в дипольном растворителе. Пунктиром очерчена первичная сольватная оболочка

В дальнейшем мы будем рассматривать водные растворы электролитов. В этом случае для сольватации используется специальный термин — гидратация (от *hidor* — вода).

Для исследования гидратации и состояния ионов в водных растворах применялись различные методы, как классические, так и современные. К числу классических методов можно отнести измерения электрической проводимости растворов, скорости диффузии ионов и энтальпии растворения веществ, а к современным — рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов растворами и ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Остановимся кратко на важнейших результатах этих исследований.

При прочих равных условиях электропроводимость растворов зависит от заряда ионов и от скорости, с которой они движутся вдоль электрического поля, или от подвижности — скорости движения иона при условии падения потенциала в 1 В на 1 см. Определив подвижность ионов, можно рассчитать их числа гидратации — числа, показывающие, сколько молекул воды в среднем связано с одним ионом. Числа гидратации некоторых ионов, определенные по их подвижности и скорости диффузии, т. е. по скорости их перемещения без воздействия электрического тока, приведены ниже:

Ион	H+	Li+	Na+	NH_4^+	K+	Rb+	Cs+
Число гидратации, определенное							
по подвижности	0	120	66	17	16	14	13
по скорости диффузии	1	—	16,9	10,7	9,6	6,4	4,7

Данные показывают, что результаты различных методов заметно отличаются друг от друга, но в целом свидетельствуют о снижении чисел гидратации вниз по группе щелочных металлов. Такой вывод объясняется увеличением радиусов ионов M^+ вниз по группе и вполне согласуется с преимущественно электростатической природой связи катион—вода в гидратах. Аналогичные результаты получены для многозарядных катионов и для анионов, в частности галогенидных.

Отметим, что для протона H^+ обнаружены аномально высокие числа переноса и коэффициенты диффузии, на основании которых вычислены поразительно низкие (0 или 1) числа гидратации.

Другой способ экспериментального определения энтальпий гидратации отдельных ионов — посредством масс-спектрометрического исследования равновесий типа



в газовой фазе — был разработан сравнительно недавно. Этим способом были изучены гидраты, содержащие от одной до шести молекул воды.

Найденные таким образом значения хорошо коррелируют с данными по гидратации в растворах; это позволяет предположить, что и в водных растворах в первичную гидратную оболочку изученных ионов, т. е. в первую координационную сферу аквакомплексов, тоже входит по шесть молекул воды.

Методом масс-спектрометрии показано, что в первую координационную сферу протона также входит порядка шести молекул воды, а никак не нуль или одна, как формально следует из классических данных по электропроводимости и диффузии. Это означает, что подвижность протонов в водных растворах аномально высока, а следовательно, механизм перемещения протонов в воде иной, чем у остальных ионов.

Этот механизм (рис. 15.2) основан на том, что жидкая вода состоит не из хаотично движущихся независимых молекул H_2O , а имеет некоторую структуру, обусловленную межмолекулярными водородными связями (см. параграф 20.4). Протон от H_3O^+ перемещается к соседней молекуле H_2O , с которой он связан водородной связью, в результате чего один из протонов этой молекулы в свою очередь перемещается вдоль водородной связи к следующей молекуле воды, и т. д. В итоге на другом конце связанной цепочки молекул появляется не тот протон, который начал движение. Таков же механизм «переноса» ионов OH^- . Очевидно, что этот механизм принципиально отличается от обычного перемещения ионов, одетых в гидратную оболочку, через толщу раствора и обеспечивает гораздо более эффективный перенос ионов H^+ и OH^- . Высокая подвижность этих ионов лежит в основе очень быстрого протекания реакций, сопряженных с их перемещением, например таких реакций, как нейтрализация кислот и оснований (см. параграф 16.4).

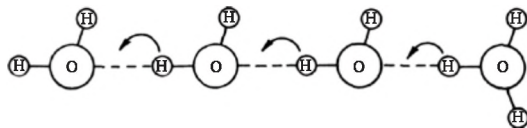


Рис. 15.2. Механизм протонной проводимости в воде

Энтальпию гидратации ионов находят из термодинамического цикла, включающего энтальпию растворения вещества и энергию его решетки (рис. 15.3). Для этого рассматривают две стадии процесса растворения:

1. Превращение исходного кристаллического вещества в не взаимодействующие друг с другом газообразные ионы (катионы и анионы), находящиеся друг от друга на достаточном удалении. При этом затрачивается энергия, равная энергии кристаллической решетки этого вещества. Например, для процесса



ΔH_{298}° составляет 773 кДж (см. параграф 7.2).

2. Взаимодействие газообразных ионов с водой (или другим растворителем, если нас интересует энтальпия сольватации). Изменение энтальпии на этой стадии или собственно энтальпию гидратации суммы ионов, на которые диссоциирует растворимое вещество, находят как разность между энтальпией растворения вещества и энтальпией решетки (см. рис. 15.3). Например, для NaCl энтальпия растворения составляет +3,8 кДж/моль; отсюда сумма энтальпий гидратации $\Delta H_{\text{гидр}} \text{Na}^+ + \Delta H_{\text{гидр}} \text{Cl}^- = +3,8 - 773,1 = -769,3$ кДж.

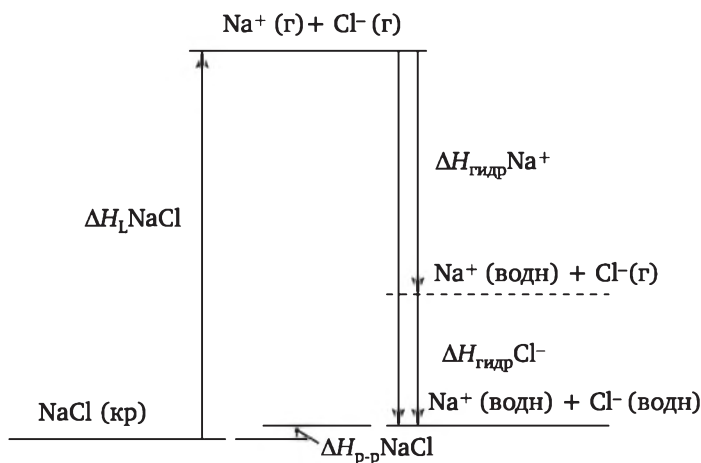


Рис. 15.3. Термодинамический цикл для расчета энтальпии гидратации ионов Na^+ и Cl^-

Таким образом можно найти только сумму энтальпий гидратации ионов, составляющих растворяемое вещество, но не энтальпию гидратации отдельного иона. Разделение этой суммы между отдельными ионами возможно лишь на основании какого-либо дополнительного допущения. Обычно при этом принимают, что энергия сольватации иона зависит только от его радиуса и для катиона и аниона с близкими радиусами (K^+ и F^- с $r = 0,133 \pm 0,002$ нм) энтальпии гидратации равны. При этом условии из суммарной энтальпии гидратации KF (–828 кДж/моль) получаем $\Delta H_{\text{гидр}} \text{K}^+ = \Delta H_{\text{гидр}} \text{F}^- = -414$ кДж/моль.

Отсюда, последовательно рассматривая соответствующие соли, можно, в частности, получить $\Delta H_{\text{гидр}} \text{Na}^+ = -497$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{гидр}} \text{Cl}^- = -271$ кДж/моль.

Теплоты гидратации отдельных ионов, определенные описанным способом, приведены ниже:

Ион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
$\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль	-612	-497	-414	-392	-368	-414	-271	-244	-203

Значения энтальпий гидратации зависят от заряда и радиуса ионов. Как и следовало ожидать, среди однозарядных ионов максимальную (т. е. наиболее отрицательную) энтальпию гидратации (~ 1200 кДж/моль) имеет самый маленький из них — протон. В пределах любой группы периодической системы значения $\Delta H_{\text{гидр}}$ убывают с ростом радиуса иона, т. е. сверху вниз по группе. В целом значения $\Delta H_{\text{гидр}}$ лежат в интервале от нескольких сотен до нескольких тысяч килоджоулей на моль, они соизмеримы с тепловыми эффектами сильноэкзотермических химических реакций.

Современные физико-химические структурно-чувствительные методы — рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов, а также ЯМР — подтверждают описанную картину гидратации ионов и уточняют ее. Для всех исследованных катионов найдено по шесть молекул воды во внутренней координационной сфере, кроме катионов Li⁺ и Be²⁺, для которых координационное число в аквакатионах близко к четырем. Молекулы воды, находящиеся во внутренней сфере гидратированных ионов, быстро обмениваются с молекулами свободной воды. Среднее время нахождения молекул воды в гидратной оболочке многозарядных ионов при комнатной температуре порядка 10^{-5} с, а для однозарядных ионов обмен происходит значительно быстрее.

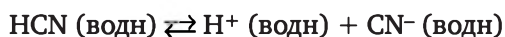
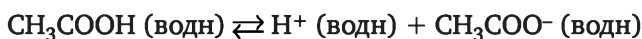
15.3. Сильные и слабые электролиты

Введенное Аррениусом понятие степени электролитической диссоциации дало возможность разделить электролиты на сильные и слабые, правда, эта классификация несколько условна, так как степень диссоциации зависит от концентрации. В разбавленных растворах сильные электролиты практически полностью диссоциируют, степень их диссоциации близка к единице. В случае слабых электролитов степень диссоциации мала — существенно меньше единицы. Условно принято относить к слабым электролитам, для которых в 0,1 М растворе $\alpha < 3\text{--}5\%$, сильным — с $\alpha > 30\%$; если $5\% < \alpha < 30\%$, то это — электролит средней силы.

К сильным электролитам принадлежат соединения, образующие ионные кристаллы (большинство солей, гидроксиды щелочных металлов), а также некоторые соединения, состоящие из молекул с полярной ковалентной связью, — сильные неорганические кислоты типа HCl, HNO₃, HClO₄, в ходе растворения которых под воздействием растворителя образуются ионы.

К слабым электролитам относятся многие кислоты, органические (HCOOH , CH_3COOH и т. д.) и неорганические (H_2S , H_2CO_3 , HCN и др.), и некоторые основания (например, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и др.). Существуют также немногочисленные электролиты промежуточного типа, например азотистая кислота HNO_2 и некоторые галогениды переходных металлов — ZnCl_2 , CdCl_2 и т. п.

Взаимосвязь между степенью диссоциации и концентрацией электролита (третье положение теории Аррениуса) была раскрыта в 1888 г. В. Оствальдом. Он описал процесс диссоциации как химическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Например, в растворах уксусной и синильной кислот устанавливаются равновесия:



Обе эти кислоты, как отмечено выше, относятся к слабым электролитам, поэтому константы этих равновесий малы, для первого $K_{298} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, для второго $K_{298} = 4,0 \cdot 10^{-10}$.

Для расчета степени диссоциации α слабой кислоты в простейшем случае $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ введем следующие обозначения: C — аналитическая концентрация слабой кислоты; $[\text{H}^+]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$ — равновесные концентрации соответствующих частиц. Учитывая уравнение диссоциации, можем записать

$$[\text{HA}] = (1 - \alpha)C; [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha C.$$

Константа равновесия, или константа кислотной диссоциации K_a (a — от лат. *acidus* — кислота), имеет вид

$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}].$$

Следовательно,

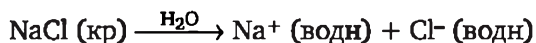
$$K_a = \frac{\alpha^2 C^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

Поскольку для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то можно принять $1 - \alpha \approx 1$. Отсюда

$$K_a \approx \alpha^2 C \text{ и } \alpha \approx \sqrt{K_a / C},$$

т. е. степень диссоциации обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации. Эта зависимость известна как закон разбавления Оствальда. Такое же выражение получается для слабого основания, константу диссоциации которого принято обозначать K_b (от греч. *basis* — основание).

В случае сильных электролитов процесс электролитической диссоциации энергетически достаточно выгоден (для него $\Delta G \ll 0$), поэтому он протекает самопроизвольно, например,



Недиссоциированные молекулы отсутствуют, кристаллы соли при растворении полностью переходят в гидратированные ионы. В этом случае степень диссоциации равна единице, а константа диссоциации фактически не имеет смысла, она бесконечно велика.

Однако физико-химические свойства не очень разбавленных растворов сильных электролитов, а особенно растворов средних и высоких концентраций, не соответствуют представлениям об их полной диссоциации. Измеряемая степень диссоциации электролита в них может быть заметно меньше единицы, она стремится к единице лишь при бесконечном разбавлении. Это явление свидетельствует о том, что, хотя электролит и диссоциирован нацело, но ионы в растворе не могут двигаться совершенно независимо друг от друга, подобно молекулам идеального газа, а взаимодействуют не только с растворителем, но и друг с другом.

Таким образом, реальные растворы электролитов занимают некоторое промежуточное положение между бесконечно разбавленными идеальными растворами, в которых частицы растворенного вещества не взаимодействуют друг с другом и их взаимное расположение из-за теплового движения в каждый данный момент случайно, с одной стороны, и, с другой — ионными кристаллами, в которых тепловое движение не может заметно нарушить упорядоченное расположение ионов. В растворах электролитов наблюдается некоторая степень упорядоченности взаимного расположения ионов — на небольших расстояниях от каждого иона более вероятно присутствие ионов противоположного знака. В результате вокруг каждого иона в растворе создается так называемая ионная атмосфера (рис. 15.4) — ионное облако, состоящее из катионов и анионов, но с избытком ионов со знаком заряда, противоположным знаку заряда центрального иона. Плотность ионной атмосферы уменьшается по мере удаления от центрального иона, в целом же она зависит от концентрации раствора, зарядов и радиусов ионов и от температуры.

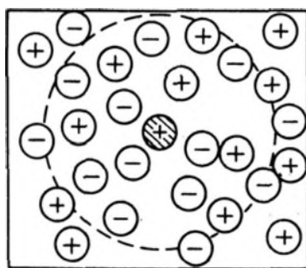


Рис. 15.4. Ионная атмосфера:

вокруг заштрихованного гидратированного катиона в ограниченном объеме (пунктир) больше анионов, чем катионов, в целом же количества анионов и катионов равны

В силу того что растворы, в том числе растворы электролитов, представляют собой исключительно сложные системы, в которых, как отмечал Менделеев, реализуются разнообразнейшие взаимодействия, до сих пор не создана общая количественная теория растворов.

Контрольные вопросы и задания

1. Чем отличаются растворы электролитов от остальных жидких растворов?

2. Перечислите законы Фарадея.

3. Ионы в растворе могут появиться двумя путями: либо непосредственно из ионного кристалла, либо в результате диссоциации молекул. Приведите примеры веществ, растворение которых соответствует этим двум случаям.

4. Перечислите основные положения теории Аррениуса.

5. Что такое степень диссоциации?

6. В чем различие подходов к природе растворов Аррениуса и Менделеева?

7. Что является источником энергии, необходимой для разрушения кристаллической решетки NaCl при растворении соли в воде?

8. Что такое число гидратации; энтальпия гидратации?

9. В чем трудность определения энтальпии гидратации ионов?

10. Одинаковы ли состояния ионов Na^+ в решетке кристалла NaCl , в газовой фазе и в водном растворе?

11. В чем различие между сильным и слабым электролитом? Почему практически все соли являются сильными электролитами?

12. Почему при использовании степени диссоциации для характеристики электролита желательно указывать концентрацию характеризующего раствора?

13. Для электролитов, диссоциирующих на два иона, напишите строгое и приближенное математические выражения закона разбавления Оствальда.

14. Полагая, что для кислоты HA $K_a = 10^{-4}$, найдите α в растворе с концентрацией 0,1 моль/л, используя строгое и приближенное выражения закона разбавления. Как изменится α , если K_a увеличится до 10^{-2} ?

15. Что такое ионная атмосфера?

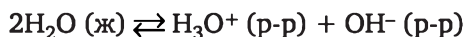
Глава 16

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

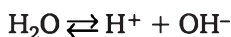
В этой главе рассмотрен широкий круг явлений, связанных с кислотно-основными свойствами веществ, и процессов, прямо или косвенно обусловленных этими свойствами, включая процессы с участием растворителя, в первую очередь — воды.

16.1. Самоионизация жидкостей

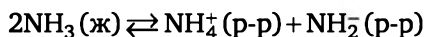
В той или иной степени самоионизация происходит в любой жидкости, молекулы которой полярны, например:



Обычно всю сложную совокупность равновесий, осуществляющуюся между молекулами воды и образующимися из них ионами, условно записывают в предельно краткой форме:



Еще примеры самоионизации:

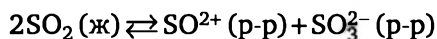


Во всех этих случаях самоионизации осуществляется в результате переноса протона с одной молекулы на другую. Такой процесс принято называть автопротолизом. Равновесие автопротолиза характеризуется константой автопротолиза, выражение для которой записывается как произведение равновесных концентраций ионов (почему это так — посмотрите, пожалуйста, в параграфе 14.4):

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}; [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 10^{-33}; [\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HSO}_4^-] = 10^{-4}.$$

Значения констант показывают, что серная кислота ионизирована относительно хорошо, а аммиак — очень плохо.

Самоионизация возможна и в жидкостях, не содержащих протонов (апротонных жидкостях), например в жидком SO_2 устанавливается равновесие



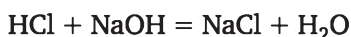
Процессы самоионизации и особенно автопротолиза лежат в основе представлений о кислотно-основных свойствах растворов. Эти свойства обусловлены наличием в растворах ионов, т. е. характерны для всех растворов электролитов, и прежде всего водных растворов.

16.2. Теория кислот и оснований

Кислоты и основания известны еще со времен алхимии. Хорошо известны их свойства: кислоты способны растворять многие металлы и их оксиды, менять цвет органических красителей (индикаторов), обладают каталитической активностью по отношению к ряду реакций в растворах, растворы кислот имеют кислый вкус. В свою очередь основания способны нейтрализовать действие кислот, их растворы на ощупь мыльные.

Теория кислот и оснований должна давать объяснение всем этим свойствам, связывать кислотно-основные свойства и относительную силу кислот и оснований с их составом и строением.

Первая серьезная и последовательная попытка создания теории кислот и оснований принадлежит Аррениусу и составляет часть его теории электролитической диссоциации. Аррениусом была создана система представлений о кислотах и основаниях, которая послужила базой для всех последующих теорий и которая и по сей день лежит в основе номенклатуры этих соединений. Аррениус определил кислоты как водородсодержащие соединения, дающие в водном растворе ионы водорода, а основания — как гидроксидсодержащие соединения, образующие в водном растворе гидроксид-ионы. Вещества, дающие в зависимости от условий в водных растворах ионы H^+ или OH^- , были названы амфотерными. Соответственно константы диссоциации кислот K_a и оснований K_b , о которых мы говорили в параграфе 15.3, представляют собой количественную меру кислотности или основности. Реакция между кислотой (НА) и основанием (ВОН), или реакция нейтрализации, приводит к образованию соли и воды: $\text{HA} + \text{BOH} = \text{BA} + \text{H}_2\text{O}$, например,



В целом подход Аррениуса применим и в настоящее время, но он ограничен только водными растворами и только гидроксидсодержащими основаниями. Ряд оснований, в частности такое хорошо известное и широко применяемое, как аммиак, не подходят под определение Аррениуса.

Эти трудности были в основном преодолены в протонной теории кислот и оснований Бренстеда и Лоури, которая связала кислотно-основные свойства с отношением вещества к протону. По этой теории кислота — это вещество, стремящееся отдать протоны, — донор протонов, а основание — вещество, стремящееся присоединить протоны, —

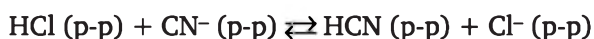
акцептор протонов. Кислота, отдавая протон, превращается в сопряженное ей основание, например:



Здесь HCl и HCN — кислоты, а Cl⁻ и CN⁻ — основания.

Взятые поодиночке, например в газовой фазе, такие процессы явно невыгодны, но они возможны в растворах.

В этом случае имеет место обменное равновесие:



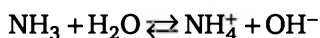
Растворитель не только сольватирует образующиеся ионы, но может выступать как донор или акцептор протонов, т. е. как кислота или основание.

В качестве растворителя чаще всего используется вода. Например, в реакции



молекула воды принимает протон, т. е. играет роль основания, превращаясь в сопряженную кислоту H₃O⁺.

В водном растворе кислоты всегда присутствуют две сопряженные пары кислот — оснований. В растворе основания, например,



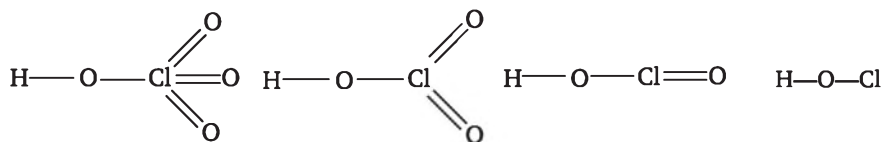
где также присутствуют две сопряженные пары (NH₃ — основание, NH₄⁺ — кислота и H₂O — кислота, OH⁻ — основание), вода выступает в роли кислоты. Следовательно, вода способна проявлять как кислотные, так и основные свойства, т. е. является амфотерным растворителем и может быть принята за некоторый репер, по отношению к которому более сильные доноры протона ведут себя как кислоты, а более сильные акцепторы — как основания. В сопряженной паре кислота — основание всегда сильному донору сопутствует слабый акцептор, и наоборот.

Относительная сила кислот и оснований связана с их донорно-акцепторными способностями по отношению к протону. Для бескислородных кислот способность отщеплять водородный ион определяется полярностью и энергией связи водород — кислотный остаток. Например, в ряду HF—HCl—HBr—HI энергия связи падает, а кислотность растет. В ряду же CH₄—NH₃—H₂O—HF кислотность увеличивается с ростом электроотрицательности атома, с которым связан водород, несмотря на упрочнение связи.

В случае кислородсодержащих кислот наибольшее значение имеет полярность связи Н—О, которая в свою очередь зависит от природы центрального атома и числа негидроксидных атомов кислорода в молекуле. Природа центрального атома, металлические или неметалличе-

ские свойства соответствующего элемента определяют свойства его гидроксида. Он будет вести себя как основание, если преобладают металлические свойства, или как кислота, если преобладают свойства неметалла.

Роль негидроксидных атомов кислорода в молекуле кислоты заключается в их способности оттягивать на себя электронную плотность со связей Н—О (поляризационный эффект). Чем больше негидроксидных атомов кислорода, тем сильнее кислота. Так, в ряду



число негидроксидных атомов кислорода уменьшается от трех до нуля и происходит переход от сильнейшей хлорной кислоты к очень слабой ($K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$) хлорноватистой (см. параграф 21.5).

Кислоты, в которых содержится несколько гидроксидных групп, т. е. кислоты, способные диссоциировать с образованием нескольких протонов, называются многоосновными. Диссоциация многоосновных кислот H_nA осуществляется ступенчато. Наиболее легко отщепляется первый протон: $\text{H}_n\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_{n-1}\text{A}^-$, так как он отрывается от нейтральной молекулы, труднее — второй, отрывающийся от однозарядного аниона: $\text{H}_{n-1}\text{A}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}$ и т. д. Последовательные константы кислотной диссоциации обозначаются соответствующими индексами (K_1, K_2 и т. д.) и составляют быстро убывающий ряд; обычно отношение K_{x+1} / K_x близко к 10^{-5} . Например, для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ и $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$.

Аналогичные соотношения наблюдаются и для многокислотных оснований.

Как правило, и в рядах кислот разной основности кислотность падает по мере уменьшения числа негидроксидных атомов кислорода. В зависимости от числа негидроксидных атомов кислорода можно разделить все кислородсодержащие кислоты на четыре класса.

1. Очень слабые H_nRO_n , $K_1 \leq 10^{-7}$, например HClO , HBrO , HIO , H_3BO_3 , H_4SiO_4 , H_6TeO_6 .

2. Слабые $\text{H}_n\text{RO}_{n+1}$, $K_1 \approx 10^{-2}$, например HClO_2 ($K_a = 1,1 \cdot 10^{-2}$), H_2SO_3 ($K_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$), H_3PO_4 ($K_1 = 0,75 \cdot 10^{-2}$).

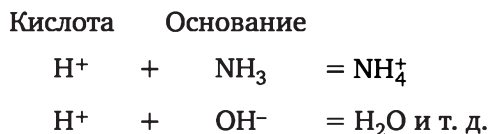
3. Сильные $\text{H}_n\text{RO}_{n+2}$, $K_1 \approx 10^3$, $K_2 \approx 10^{-2}$, например, H_2SO_4 ($K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$).

4. Очень сильные, например HClO_4 , HMnO_4 .

В целом протонная теория вполне удовлетворительно позволяет интерпретировать кислотно-основные свойства протонсодержащих кислот и сопряженных им оснований.

В принципе, следуя по пути расширения взглядов на кислоты и основания и дальнейших обобщений, можно считать, что кислотные свой-

ства сопряжены с наличием некоторого электрофильного центра, притягивающего отрицательно заряженные частицы и стремящегося отдать положительно заряженные, а основные свойства — наоборот. Так, Льюис предложил считать кислотой акцептор пары электронов, имеющий подходящую вакантную орбиталь, а основанием — донор, имеющий неподеленную пару электронов. В результате взаимодействия основания с кислотой образуется донорно-акцепторная ковалентная связь, например



Фактически все взаимодействия, сопряженные с образованием координационной связи, можно с этой точки зрения рассматривать как реакции нейтрализации. Подход Льюиса широко используется в химии координационных соединений.

При рассмотрении любого конкретного вопроса, связанного с кислотами и основаниями, целесообразно пользоваться тем уровнем обобщения, который позволяет наиболее просто получить необходимые выводы. При изучении состояния веществ и процессов в водных растворах оптимальной, очевидно, является протонная теория.

16.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Мы уже отмечали, что процесс самоионизации воды для простоты можно формально рассматривать как диссоциацию:



которой отвечает константа равновесия $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$.

Поскольку степень диссоциации воды очень мала (чистая вода практически не проводит ток — см. параграф 20.4), то равновесная концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ — это просто постоянная величина — концентрация воды в воде, равная 55,6 моль/л. Следовательно, ее константа автопротолиза, или произведение, написанное в числителе, — действительно постоянная величина при постоянной температуре. Она носит название «ионное произведение воды» — K_w и при 25°C составляет $1,0 \cdot 10^{-14}$. Соответственно в чистой воде и нейтральных (не кислых и не основных) водных растворах

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ при } 25^\circ\text{C}.$$

Для удобства выражения кислотности или щелочности растворов не только в химии, но и в любой естественной науке и во многих отраслях производства был введен специальный водородный показатель —

десятичный логарифм концентрации водородных ионов (в моль/л), взятый с обратным знаком,

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

(произносится «пэ аш»).

В нейтральной среде $\text{pH} = 7$, в кислой среде, где $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} < 7$, а в щелочной, где $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} > 7$.

Иногда пользуются также обозначением $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$. Очевидно, что в любом водном растворе при 25°C

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Изменение pH — pH -метрия — используется чрезвычайно широко. В биологии и медицине значения pH крови и других биологических растворов характеризуют важнейшие процессы жизнедеятельности животных и растительных организмов. Величина pH служит для определения патологий, так как кислотность всех биологических жидкостей лежит в определенных довольно узких пределах, отклонение от которых свидетельствует о патологических процессах. Например, кровь человека имеет pH 7,35—7,45, слезы — 7,4, желудочный сок — очень кислый, $\text{pH} = 0,9$.

В сельском хозяйстве pH характеризует кислотность почв, засухо- и морозоустойчивость растений и т. д. Очевидно, что pH природных вод является важнейшим гидрохимическим, гидрогеологическим и экологическим показателем.

Величина pH используется для контроля и автоматического регулирования производства в гидрометаллургии, нефтяной, химической, текстильной, бумажной, пищевой и практически любой другой отрасли промышленности, хотя бы в малой степени имеющей дело с растворами.

Практически концентрация водородных ионов может быть грубо оценена с помощью кислотно-основных индикаторов, определена аналитически посредством кислотно-основного титрования или измерена pH -метром.

Вероятно, любой человек еще в детстве обращал внимание на то, как меняется цвет чая, если в него положить лимон, или на то, что цвет пятен от черничного и свекольного сока меняется при намыливании. Все это — примеры действия кислотно-основных индикаторов — природных красителей, окраска которых зависит от pH среды. К хорошо известным индикаторам принадлежат, например, лакмус, метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Изменение окраски индикаторов связано с тем, что эти вещества могут существовать в двух по-разному окрашенных формах — либо в кислотной (обозначим ее HInd), либо в основной (Ind^-), между которыми существует кислотно-основное равновесие:



Очевидно, что положение этого равновесия, а значит, и окраска раствора зависят от pH. Например, лакмус окрашен в красный цвет (HInd) в кислой среде и в синий (Ind⁻) — в щелочной.

Индикаторы, как правило, представляют собой слабые кислоты или основания, поэтому точка перехода окраски, при которой [HInd] = [Ind⁻], может отвечать различным значениям pH. Практически изменение цвета индикатора происходит в некотором интервале кислотности — в 1—2 единицы pH. Цвета наиболее распространенных индикаторов и области переходов между ними приведены на рис. 16.1.

Индикатор	Область pH											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Универсальный	Красный			Оранже- вый	Жел- тый	Зеленый		Голу- бой	Фиолетовый			
Тимоловый голубой	Кр.			Желтый						Голубой		
Метиловый оранжевый	Красный					Желтый						
Метиловый красный	Красный						Желтый					
Лакмус	Красный								Синий			
Тимоловый синий	Желтый								Синий			
Фенолфталеин	Бесцветный									Красный		
Тимолфталеин	Бесцветный										Синий	
Ализариновый желтый	Желтый											Фиоле- товый
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Рис. 16.1. Изменение цвета индикаторов:
заштрихован интервал pH, в котором индикатор меняет цвет

Иногда используют смесь нескольких индикаторов, если необходимо расширить рабочий интервал измерения pH. Хорошо известен так называемый универсальный индикатор, цвет которого последовательно меняется от красного в кислой области (pH ≤ 4) через желтый (pH = 6), зеленый (pH = 7) и синий (pH = 8) до фиолетового в щелочной (pH ≥ 9).

Специальные приборы — pH-метры — позволяют измерять pH растворов в широком интервале (0—14) более точно (до ≈ 0,01 единицы pH), чем с помощью индикаторов, и, что не менее важно, без изменения состава растворов, без каких бы то ни было добавок к нему. pH-метр представляет собой прибор, измеряющий электродвижущую силу гальванического элемента, один из электродов которого изготовлен из специального стекла. Потенциал стеклянного электрода линейно зависит от pH раствора, окружающего электрод (см. параграф 10.5).

Наиболее точно концентрацию водородных ионов (с точностью порядка десятых или даже сотых долей процента) можно определить

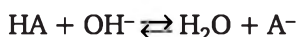
методами объемного химического анализа — посредством кислотно-основного титрования. Титрованием в химии называют такую процедуру, когда один раствор (титрант) небольшими порциями, обычно по каплям, добавляется к другому (титруемому). Концентрация добавляемого раствора точно известна. При смешении растворов протекает какая-либо реакция. Специальными методами фиксируют точку эквивалентности, т. е. тот момент, когда количество титранта точно равно тому, которое необходимо для завершения реакции с веществом, находящимся в титруемом растворе. Зная объем добавленного раствора титранта и его концентрацию, можно точно определить количество вещества, находящегося в титруемом растворе.

16.4. Реакции нейтрализации

Взаимодействие водных растворов сильной кислоты и сильного основания (оба полностью диссоциированы) всегда описывается уравнением $H^+ + OH^- = H_2O$ независимо от природы противоионов. Соответственно энтальпия реакции нейтрализации, равная для бесконечно разбавленных растворов $-57,6$ кДж, не зависит от природы кислоты и щелочи, что было учтено Аррениусом при разработке его теории кислот и оснований.

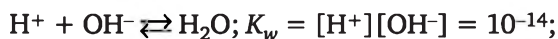
При нейтрализации слабого электролита сильным — слабой кислоты сильным основанием или наоборот — в растворе помимо ионов и молекул воды присутствуют и молекулы слабого электролита.

В общем случае в равновесии



концентрация HA никогда не равна нулю, и это приводит к нарушению равенства концентраций H^+ и OH^- . Рассмотрим в качестве примера нейтрализацию уксусной кислоты сильной щелочью, скажем, $NaOH$. Пусть смешивается по 500 мл (точно) каждого из растворов концентрацией 0,2 моль/л (точно). При отсутствии взаимодействия концентрация каждого из веществ в смеси составила бы 0,1 моль/л. В действительности в результате нейтрализации ионов водорода, поставляемых уксусной кислотой, равновесие ее диссоциации смещается, и все большее количество кислоты диссоциирует. При этом, естественно, концентрация ионов OH^- так же, как и ионов H^+ , уменьшается.

Состояние равновесия наступит тогда, когда концентрация ионов водорода будет удовлетворять одновременно двум равновесиям:



где для краткости ацетатный ион обозначен Ac^- .

Отсюда равновесная концентрация гидроксид-ионов будет равна

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_a} \cdot \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

Так как начальные концентрации гидроксид-ионов и уксусной кислоты точно одинаковы, то при равновесии

$$[\text{OH}^-] = [\text{HAc}] + 10^{-7}.$$

Пренебрежем диссоциацией воды, тогда

$$[\text{OH}^-] = [\text{HAc}] \text{ и } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w [\text{Ac}^-] / K_a}.$$

Поскольку $K_w < K_a$, концентрации ионов OH^- , а значит, и оставшейся кислоты малы и можно считать, что $[\text{Ac}^-] \approx 0,1$. Тогда

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{10^{-14} \cdot 10^{-1} / 10^{-5}} \approx 10^{-5}$$

и pH равновесного раствора равен приблизительно 9.

Из этого примера можно сделать два общих вывода. Во-первых, при сливании растворов точно равных количеств слабой кислоты и сильного основания (или наоборот) полученный раствор не будет нейтральным — он остается заметно щелочным (или кислым). Во-вторых, концентрация гидроксид-ионов в равновесном растворе в первую очередь зависит от отношения K_w / K_a : чем меньше K_a , т. е. чем слабее кислота, тем больше концентрация гидроксида в равновесном растворе.

Для получения действительно нейтрального раствора с pH = 7 необходимо взять некоторый избыток слабого электролита. В рассмотренном примере необходимый избыток можно оценить следующим образом. В нейтральном растворе

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_a} \cdot \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 10^{-7}.$$

Тогда, полагая, что добавка кислоты мала и концентрация ионов $[\text{Ac}^-]$ практически не изменится, получаем

$$[\text{HAc}] = \frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{10^{-5} \cdot 10^{-7}} \approx 10^{-3}.$$

Для получения нейтрального раствора равновесная концентрация недиссоциированной кислоты должна быть не 10^{-5} , а 10^{-3} моль/л, т. е. для получения нейтрального раствора нужно взять не точно 500, а приблизительно 505 мл кислоты.

Руководствуясь подобными соображениями, можно рассчитать изменения pH раствора кислоты при добавлении к нему щелочи (титрование кислоты щелочью) и раствора щелочи при титровании ее кислотой для любых вариантов — от сильных кислот и щелочей до слабых. Примеры кривых титрования приведены на рис. 16.2.

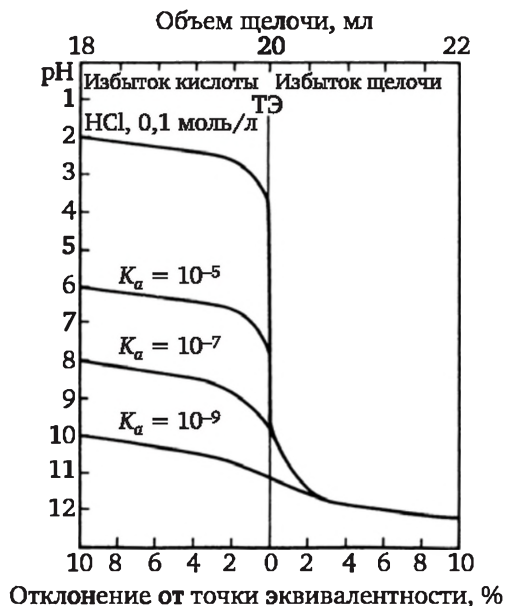


Рис. 16.2. Кривая титрования растворов различных кислот (0,1 моль/л, объем пробы 20 мл) раствором сильной щелочи (NaOH, 0,1 моль/л): верхняя кривая относится к любой сильной кислоте, например HCl; остальные кривые относятся к слабым кислотам с определенными значениями K_a . Обратите внимание на то, что скачок pH около точки эквивалентности ТЭ зависит от силы кислоты

16.5. Влияние примесей на pH воды

Кислотность воды, а значит, и ее pH очень чувствительны к примесям, т. е. вода, как принято говорить, не обладает буферностью по отношению к кислотам и основаниям. Даже в лабораторных условиях практически очень трудно получать и хранить воду с $\text{pH} = 7,00$. При контакте с воздухом, содержащим CO_2 , вода подкисляется, а контакт со стеклом, содержащим силикаты натрия и других металлов, подщелачивает ее.

Допустим, что в 1 л чистой воды (55,6 моль) попало две капли (0,1 мл) разбавленной до 1 моль/л сильной кислоты, что по объему составит всего 0,01%. Концентрация водородных ионов в таком растворе будет равна 10^{-4} моль/л, а $\text{pH} = 4$. Аналогичное добавление щелочи вызовет рост pH до 10.

Интересно рассмотреть случай не добавления кислоты к воде, а разбавления кислоты водой. Концентрацию водородных ионов 10^{-4} моль/л и $\text{pH} = 4$ мы получили, разбавив исходную кислоту концентрацией 1 моль/л, имеющей $[\text{H}^+] = 1$ и $\text{pH} = 0$ (коэффициенты активности здесь и далее считаем равными единице), в 10^4 раз. Очевидно, что pH при разбавлении кислоты повысился на столько же еди-

ниц, на сколько порядков мы разбавили раствор. Следуя этой логике, мы должны получить при разбавлении раствора еще в 10^3 раз чистую воду ($\text{pH} = 7$), а при дальнейшем разбавлении, скажем еще в 10^4 раз, pH , равный 11, т. е. щелочь концентрацией 0,001 моль/л, что, конечно, невозможно. Наша ошибка, приведшая к абсурдному результату, заключается в том, что мы не учли собственную диссоциацию воды. Если обозначить концентрацию кислоты HA через C и считать, что она диссоциирует на 100%, то концентрация водородных ионов, образованных кислотой, будет C . Собственная диссоциация воды даст эквивалентное количество ионов водорода и гидроксида. Следовательно, общая равновесная концентрация водородных ионов

$$[\text{H}^+] = C + [\text{OH}^-] = C + K_w / [\text{H}^+].$$

При 25°C $K_w = 10^{-14}$ и квадратное уравнение

$$[\text{H}^+]^2 - C[\text{H}^+] - 10^{-14} = 0$$

определяет pH . Его решение

$$[\text{H}^+] = 1/2(C + \sqrt{C^2 - 4 \cdot 10^{-14}})$$

в области значений $C \gg 10^{-7}$ дает $[\text{H}^+] = C$ (как мы и рассматривали сперва наш пример). При концентрации кислоты C , близкой к 10^{-7} , в величину $[\text{H}^+]$ вносят вклад и кислота, и вода. При $C \ll 10^{-7}$ $[\text{H}^+] \approx 10^{-7}$, т. е. при бесконечном разбавлении кислоты получается нейтральный раствор. То же самое, очевидно, относится и к основанию.

16.6. Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабого электролита. Буферные растворы

В параграфе 16.4 мы рассмотрели влияние добавления ионов OH^- на диссоциацию уксусной кислоты. Эквивалентное количество ионов OH^- заставило уксусную кислоту продиссоциировать практически полностью. Очевидно, что добавление одноименных ионов H^+ или Ac^- сдвинет положение равновесия



влево, т. е. будет подавлять диссоциацию. Например, в 0,1 моль/л растворе уксусная кислота диссоциирована примерно на 1,3% ($\alpha = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 0,1} \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$). Если к 900 мл такого раствора добавить 100 мл HCl или другой сильной кислоты концентрацией 0,1 моль/л, то концентрация водородных ионов будет равна 0,01 моль/л (нетрудно убедиться, что вклад от диссоциации HAc будет много меньше). Следовательно, степень диссоциации HAc понизится до значения, определяемого равновесными концентрациями:

$$[\text{HAc}] \approx 0,09; [\text{H}^+] \approx 0,01 \text{ и } [\text{Ac}^-] \approx 0,09\alpha.$$

Отсюда

$$0,01 \cdot 0,09\alpha / 0,09 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ и } \alpha \approx 1,8 \cdot 10^{-3},$$

т. е. степень диссоциации слабого электролита — уксусной кислоты понизится примерно в 7 раз при добавлении к ней меньшего количества другой, сильной, кислоты.

Точно такой же эффект произведет эквивалентная добавка соли уксусной кислоты, например ацетата натрия. Крайне важным свойством раствора, содержащего такую смесь, является его малая чувствительность к добавлению кислоты или щелочи. Дело в том, что в системе



присутствует избыток ионов Ac^- по отношению к ионам H^+ . Добавление ионов H^+ поэтому приведет к дополнительной их ассоциации с ионами Ac^- , в результате чего pH почти не изменится. Добавление ионов OH^- усилит диссоциацию уксусной кислоты с тем же эффектом. Разбавление раствора в целом также мало повлияет на кислотность, так как диссоциация уксусной кислоты в большей степени определяется избытком ионов Ac^- , чем концентрацией кислоты. Действительно, для раствора, содержащего HAc и NaAc, концентрации C_k и C_c , соответственно, равновесные концентрации будут $[\text{HAc}] \approx C_k$, $[\text{Ac}^-] \approx C_c$ и $C_c[\text{H}^+] / C_k = K$, т. е. $[\text{H}^+] = (C_k / C_c)K$, и если C_k и C_c достаточно велики, то их небольшие изменения практически не сказываются на $[\text{H}^+]$.

Таким образом, концентрация водородных ионов в таких смесях, называемых буферными растворами, определяется соотношением концентраций кислоты и соли (или слабого основания и соли с одноименным катионом) и константой диссоциации слабого электролита. Очевидно, что, подбирая соответствующим образом компоненты и концентрацию буферного раствора, можно стабилизировать любую концентрацию водородных ионов в растворе. Например, для рассмотренного буферного раствора, содержащего уксусную кислоту и ацетат натрия (ацетатный буфер) в равных концентрациях, $[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $\text{pH} = 4,7$. Варьирование концентраций уксусной кислоты и ацетата позволяет использовать ацетатный буфер для стабилизации pH в интервале от 3,6 до 5,6. Другие хорошо известные буферные растворы используются для других интервалов pH: для области, близкой к нейтральной (5,3—8,0) — фосфатный буфер KH_2PO_4 в смеси с Na_2HPO_4 , для щелочной (7,8—10,0) — смесь борной кислоты с гидроксидом натрия.

Заканчивая эту главу, посвященную в значительной мере кислотно-основным равновесиям с участием слабых электролитов, подчеркнем еще раз, что при расчете равновесий в растворах слабых электролитов необходимо учитывать равновесия диссоциации всех присутствующих в растворе слабых электролитов, включая воду. Это заключение окажется нам весьма полезным и при изучении обменных реакций в растворах электролитов, которым посвящена следующая глава.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое самоионизация жидкости?

2. Какие жидкости способны к самоионизации? Пользуясь таблицей электроотрицательности и определив геометрию молекул (см. параграф 4.8), предскажите, для какой из жидкостей — HF , SO_2 , SnCl_4 — ионное произведение будет максимальным, а для какой — минимальным.

3. Дайте определение кислоты и основаниям: а) по Аррениусу; б) по Бренстеду; в) по Льюису.

4. В чем заключается нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей?

5. Расположите в ряд по возрастающей силе следующие кислоты: H_2SO_4 , H_3BO_3 , HClO_4 , H_3PO_4 .

6. При переходе от константы диссоциации к ионному произведению воды предполагается, что молярная концентрация воды есть величина постоянная. Казалось бы, что в растворах она должна заметно меняться. Рассчитайте число молей воды в 1 л следующих растворов:

AgNO_3	$C = 1$ моль/л	$\rho = 1,135$ г/мл
H_2SO_4	$C = 2$ моль/л	$\rho = 1,121$ г/мл
NaOH	$C = 20\%$ (масс.)	$\rho = 1,220$ г/мл

7. Что такое «пэ аш»? Чему равен pH раствора хлороводорода концентрацией: а) 0,1 моль/л; б) 0,001 моль/л?

8. Рассчитайте pH раствора гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ концентрацией 0,005 моль/л.

9. Раствор имеет $\text{pH} = 12$. Кислота или основание находится в этом растворе?

10. Что такое индикатор на pH? Почему меняется его окраска?

11. Напишите уравнение реакции, протекающей при сливании растворов сильной кислоты и сильного основания.

12. Будет ли нейтральным ($\text{pH} = 7$) раствор, полученный при сливании точно равных объемов растворов точно равных концентраций (моль/л): а) одноосновной сильной кислоты и однокислотного сильного основания; б) одноосновной слабой кислоты и однокислотного сильного основания; в) одноосновной сильной кислоты и однокислотного слабого основания?

13. В 1 л воды добавили одну каплю (0,05 мл) 12%-ной азотной кислоты ($\rho = 1,067$ г/см³). Оцените pH полученного раствора. Можно ли в этом случае при расчете pH пренебречь собственной диссоциацией воды?

14. Ацетатный буферный раствор содержит 1 моль/л кислоты и 1 моль/л соли; $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Оцените: а) pH буферной смеси; б) изменение концентрации ионов водорода при добавлении к буферному раствору 0,4 г твердого гидроксида натрия.

Глава 17

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

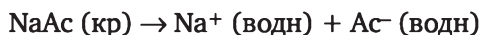
Все реакции, протекающие в растворах, сопряжены с тем, что реагирующие ионы или молекулы, сталкиваясь, передают друг другу какие-то частицы. Если передаются протоны, то речь идет о кислотно-основных взаимодействиях, таких, например, как реакции нейтрализации, рассмотренные в предыдущей главе. К передаче протонов сводятся также процессы взаимодействия некоторых солей с водой — реакции гидролиза солей. Эти реакции мы обсудим в данной главе наряду с другими обменными процессами, в которых могут принимать участие любые ионы.

Если мы смешаем разбавленные водные растворы двух солей, то часто между ними не будет происходить заметного взаимодействия. Например, о смеси разбавленных растворов солей NaCl и KNO_3 мы можем сказать, что она содержит независимые гидратированные ионы Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , но не можем сказать, что она содержит определенные соли. В этой главе мы рассмотрим не только равновесный состав растворов, но и способы смещения обменных равновесий, направленные на то, чтобы выделить нужный продукт с максимальным выходом или избавиться от примесей. Эти смещения сопряжены в первую очередь с образованием малодиссоциированных соединений — слабых кислот и оснований, выделением газообразных и малорастворимых продуктов, а также с комплексообразованием.

17.1. Гидролиз солей

Рассмотренные в гл. 16 примеры показывают, что при определении кислотности среды необходимо учитывать все равновесия с участием слабых электролитов, присутствующих в растворах. В растворах солей слабых кислот или оснований или тех и других вместе происходит их частичное взаимодействие с водой с образованием соответствующего слабого электролита. Например, в растворе ацетата натрия ионы Ac^- , связываясь с ионами H^+ , усиливают диссоциацию воды, что в итоге приводит к подщелачиванию среды.

Эти процессы можно изобразить следующим образом:





Сумма этих процессов дает реакцию взаимодействия аниона слабой кислоты с водой или гидролиза соли $\text{NaAc} (\text{кр}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} (\text{водн}) + \text{OH}^- (\text{водн}) + \text{Na}^+ (\text{водн})$ или в растворе $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$. Фактически — это реакция, обратная реакции нейтрализации слабой кислоты сильным основанием, рассмотренной в параграф 16.4.

Гидролизу подвержены все соли, образованные с участием слабых электролитов. При гидролизе солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (например, NaClO), происходит подщелачивание среды; соли слабого основания и сильной кислоты (например, NH_4NO_3) дают кислую среду:



или



Наиболее сильно подвергаются гидролизу соли, образованные и слабой кислотой, и слабым основанием, например NH_4Ac :



На практике часто возникает необходимость расчета pH раствора соли после гидролиза, а также степени гидролиза, т. е. отношения числа молей соли, подвергшихся гидролизу, к исходному количеству растворенной соли в молях. Если обозначить степень гидролиза через h , то равновесные концентрации для гидролиза ацетата натрия составят

$$[\text{HAc}] = [\text{OH}^-] = hC \text{ и } [\text{Ac}^-] = C(1 - h),$$

где C — исходная концентрация соли.

Выражение для константы равновесия гидролиза можно записать в виде

$$\frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_2\text{O}]} = K$$

или, учитывая постоянство $[\text{H}_2\text{O}]$ и обозначив $K[\text{H}_2\text{O}] = K_h$ (от англ. *hydrolysis*), в виде

$$\frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = K_h.$$

¹ В правой части уравнения отсутствует H_2O в явной форме (см. параграф 23.4). Это связано с состоянием NH_3 в водном растворе.

Умножив числитель и знаменатель дроби на $[H^+]$, получим

$$K_h = \frac{[HAc]}{[H^+][Ac^-]} [H^+][OH^-] = \frac{K_w}{K_a},$$

т. е. константа гидролиза обратно пропорциональна K_a . Для расчета степени гидролиза подставим в уравнение для K_h выражения для равновесных концентраций:

$$\frac{h^2 C^2}{C(1-h)} = K_h; \quad \frac{h^2 C}{1-h} = K_h.$$

Выражение по форме аналогично выражению, связывающему степень и константу диссоциации слабого электролита. При $h \ll 1$

$$h \approx \sqrt{K_h / C} = \sqrt{K_w / K_a C},$$

и концентрация водородных ионов будет равна

$$[H^+] = K_w / [OH^-] \approx K_w / hC \approx \sqrt{K_w K_a / C}.$$

Если же значение h сопоставимо с единицей, то необходимо решать квадратное уравнение.

Из полученных выражений очевидно, что степень гидролиза ацетата натрия и концентрация водородных ионов обратно пропорциональны корню квадратному из концентрации соли, т. е. чем более разбавлен раствор, тем глубже идет гидролиз.

Например, для 0,1 моль/л раствора NaAc ($K_a \text{HAc} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) степень гидролиза составит:

$$h \approx \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}} \approx 0,7 \cdot 10^{-4} = 0,007\%;$$

$$[H^+] \approx \frac{10^{-14}}{0,7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} \approx 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ и } \text{pH} = 8,8.$$

Если этот раствор разбавить еще в 100 раз, то $h \approx 0,07\%$ $[H^+] = 1,4 \cdot 10^{-8}$ и $\text{pH} \approx 7,9$.

Аналогично можно рассмотреть гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой. И в этом случае, как нетрудно убедиться, степень гидролиза обратно пропорциональна квадратному корню из константы диссоциации слабого основания K_b и концентрации соли

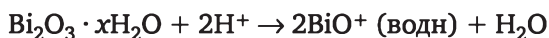
$$h \approx \sqrt{K_w / K_b C},$$

а концентрация водородных ионов

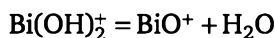
$$[H^+] = hC \approx \sqrt{K_w C / K_b}.$$

В некоторых случаях степень гидролиза многозарядных катионов в разбавленных растворах оказывается настолько высокой, что образуются малорастворимые гидроксосоединения. Например, при разбавлении концентрированных растворов солей Bi^{3+} начинают выпадать в осадок малорастворимые продукты гидролиза — смесь основных солей, содержащих группы BiOH^{2+} или $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$, и гидратированного оксида висмута $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

В достаточно кислых растворах гидроксосоединения и гидратированные оксиды могут переходить в оксокатионы, например:

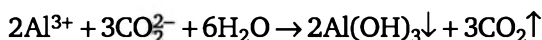


Такие процессы сопровождают гидролиз, так как в результате гидролиза кислотность раствора растет и находящиеся в нем гидроксоформы, в частности $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$, в этих условиях могут терять воду, переходя в оксокатионы:



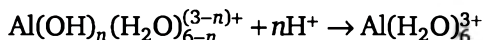
В случае солей многоосновных кислот из-за гидролиза часто осаждаются не средние, а кислые соли, например CaHPO_4 .

Подобная же ситуация возникает, если пытаться осадить из раствора такую соль, как карбонат алюминия $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$. При добавлении к раствору карбоната натрия или калия, скажем, нитрата алюминия осаждается не карбонат, а гидроксид алюминия с примесью основных солей:



Как избежать гидролиза, если возникает такая потребность? Прежде всего, руководствуясь принципом Ле Шателье, можно сместить равновесие гидролиза, добавляя кислоту или щелочь, т. е. вещество, образующееся в процессе гидролиза. Очевидно, что в случае солей слабых оснований надо подкислять раствор для подавления гидролиза, а в случае солей слабых кислот — подщелачивать.

Этот прием позволяет, например, подавить гидролиз ионов алюминия при достаточном подкислении:



(Более подробно процесс гидролиза солей алюминия описан в параграфе 25.5.)

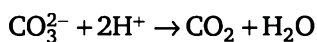
Можно также подавить гидролиз карбонатов подщелачиванием:



(Подробности о карбонатах и угольной кислоте см. в параграфе 24.5.)

Однако очевидно, что ни подкисление, ни подщелачивание так и не дадут возможности осадить из водного раствора среднюю соль

$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$: из достаточно кислого для подавления гидролиза ионов алюминия раствора будет улетучиваться диоксид углерода:



а из щелочного — осаждаться гидроксид алюминия:

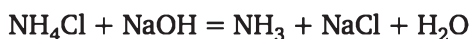


Ранее мы отмечали, что понижение концентраций, разбавление раствора, способствует гидролизу, поэтому, чтобы избежать гидролиза, надо по возможности иметь дело с концентрированными растворами. Отметим, что это малоэффективно, если соль, подвергающаяся гидролизу, образована и слабым основанием, и слабой кислотой.

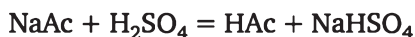
И наконец, о влиянии температуры на гидролиз. Раз реакция гидролиза — это реакция, обратная нейтрализации, то, следовательно, гидролиз — реакция эндотермическая, и степень его и константа растут с повышением температуры.

17.2. Реакции с газовойделением

Образование летучего соединения при реакции обмена приводит к выделению его из раствора в виде газа и согласно принципу Ле Шателье смещает положение равновесия в сторону образования этого соединения. Реакции с газовойделением весьма распространены, особенно в случае окислительно-восстановительных взаимодействий (см. гл. 18), а среди обменных реакций к ним относятся процессы с образованием единственного летучего основания — аммиака (не считая некоторых органических оснований), например



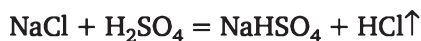
и летучих кислот, например уксусной



Кроме уксусной кислоты к распространенным летучим кислотам относятся соляная и другие галогенводородные кислоты, азотная, сернистая, угольная, сероводородная, синильная и др.

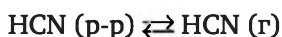
Очевидно, что наиболее полному протеканию обмена с образованием летучих веществ будут способствовать повышение температуры раствора (см. параграф 8.3) и удаление выделяющегося газа из системы. Наряду с этим, поскольку мы, получая аммиак или кислоты, имеем дело с реакциями переноса протона, скорость их и положение равновесия зависят от кислотности среды.

Например, один из простых способов получения соляной кислоты заключается в действии серной кислоты на поваренную соль с последующим растворением в воде выделяющегося хлороводорода:



Это — типичная реакция получения летучей кислоты при действии на ее соль другой нелетучей сильной кислоты. Важными условиями эффективного проведения процесса являются минимальное содержание воды в реагирующей системе (берут концентрированную серную кислоту) и интенсивное удаление образующегося хлороводорода посредством нагревания реакционного сосуда. В некоторых случаях даже малый сдвиг равновесий диссоциации слабого электролита вследствие образования летучего соединения оказывается практически очень важным.

Например, растворы ацетатов, сульфидов, цианидов всегда пахнут соответствующими кислотами. Действительно, в результате гидролиза, например, KCN возникает следующая система равновесий:



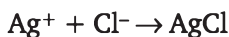
Считая раствор синильной кислоты идеальным, можно оценить концентрацию HCN в газовой фазе над раствором цианида калия заданной концентрации. Расчет показывает, что уже при концентрации KCN 0,1 моль/л и степени гидролиза 1,5% концентрация HCN над ним примерно в 100 раз превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК), безопасную для работающего с таким раствором. Это означает, что работа с растворами цианидов, сульфидов, селенидов и других подобных солей, при гидролизе которых образуются летучие ядовитые вещества, требует специальных условий и большой осторожности.

17.3. Реакции с образованием осадков. Производство растворимости

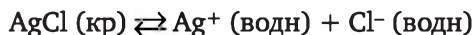
Если при проведении обменной реакции в растворе окажутся катионы и анионы, образующие малорастворимый продукт, то мы можем ожидать, что из раствора выпадет осадок, равновесие сместится в сторону его образования, и реакция пойдет «до конца». Такой характер носят реакции образования многих гидроксидов, например



и солей, например



Для того чтобы проверить, насколько точны наши заключения о количественном протекании подобных реакций, рассмотрим равновесие между малорастворимой солью, например AgCl, и ее насыщенным раствором:

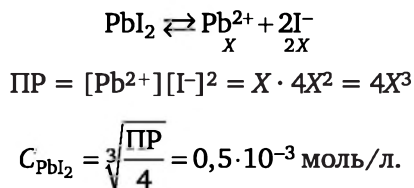


Константа этого равновесия, называемая произведением растворимости (ПР), имеет вид $K = [Ag^+][Cl^-] = \text{ПР}$. Хлорид серебра образует самостоятельную твердую фазу, и его концентрация не входит в выражение для ПР (см. параграф 14.4). Произведение растворимости, как и растворимость, зависит от температуры (подобно любой константе равновесия). Для $AgCl$ при $25^\circ C$ оно составляет $1,75 \cdot 10^{-10}$.

Растворимость малорастворимых солей, т. е. концентрация насыщенного раствора соли $C_{\text{соли}}$, связана с произведением растворимости простым соотношением, форма которого, правда, зависит от соотношения зарядов катиона и аниона. В случае $AgCl$ и любого электролита состава 1 : 1 растворимость, выраженная в молях на литр, просто равна концентрации катиона и аниона:

$$C_{AgCl} = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{\text{ПР}} = 1,32 \cdot 10^{-5}.$$

Для соли с иным отношением чисел катионов и анионов подобное соотношение нетрудно найти, исходя из уравнения диссоциации соли. Например, возьмем соль PbI_2 , $\text{ПР} = 8,1 \cdot 10^{-9}$. Обозначим растворимость в моль/л через X и запишем уравнение диссоциации и равновесные концентрации ионов под ним:



На равновесие между осадком и раствором, естественно, влияет присутствие одноименных ионов. Например, если к 1 л насыщенного раствора $AgCl$ при $25^\circ C$ прибавить 1 г $NaCl$ ($\approx 0,02$ моль), то концентрация ионов хлора будет определяться этой добавкой: $[Cl^-] = 0,02$ моль/л, а концентрация ионов серебра и растворимость соли составят:

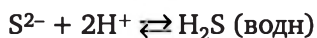
$$[Ag^+] = C_{AgCl} = \frac{\text{ПР}}{[Cl^-]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 10^{-2}} = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

т. е. растворимость понизится примерно в 700 раз по сравнению с растворимостью в воде. Добавлением одноименных с осадком ионов часто пользуются для более полного выделения малорастворимого вещества.

Если в растворе, из которого производится осаждение малорастворимой соли, присутствуют ионы, склонные к гидролизу (многозарядные катионы малого размера, анионы слабых кислот), то необходимо учитывать реальное состояние ионов и конкуренцию между осаждением и гидролизом.

На этой конкуренции также основано широко применяемое в аналитической химии разделение катионов металлов посредством последовательного осаждения их сульфидов. Сначала насыщают сероводо-

родом исследуемый кислый ($\text{pH} \approx 0,5$; $[\text{H}^+] \approx 0,3$) раствор, в котором равновесие



в значительной степени смещено вправо. Содержание ионов S^{2-} в этом растворе нетрудно оценить из растворимости H_2S (примерно 0,1 моль/л в условиях анализа) и констант диссоциации сероводородной кислоты

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ и } K_2 = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}] / [\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Отсюда

$$K_1 K_2 = [\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] / [\text{H}_2\text{S}]$$

и

$$[\text{S}^{2-}] = K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+]^2 \approx \frac{1,1 \cdot 10^{-22}}{0,09} \approx 1,2 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л.}$$

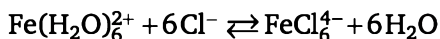
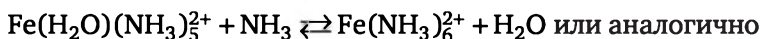
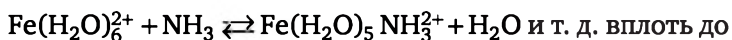
В этих условиях осаждаются лишь наиболее малорастворимые сульфиды ($\text{с ПР} \ll 10^{-22}$), а именно сульфиды Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} . После отделения этих осадков раствор нейтрализуют добавкой аммиака. При $\text{pH} = 7$ равновесие гидролиза S^{2-} смещается влево, концентрация сульфидных ионов повышается примерно до 10^{-8} моль/л и осаждаются более растворимые сульфиды Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ($\text{с ПР} \leq 10^{-12}$).

17.4. Комплексообразование. Константа устойчивости комплекса

В параграфах 8.3 и 15.2 мы встречались с формами существования катионов в водном растворе — ион металла окружен первой гидратной оболочкой $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^q$, а это образование в свою очередь также гидратировано, т. е. окружено диффузной «шубой» из дипольных молекул воды. Число молекул воды в первой гидратной оболочке n обычно постоянно для определенного иона металла — в большинстве случаев оно равно шести — $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и т. д. — или, реже, четырем — $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Между ионами металла и молекулами воды образуется донорно-акцепторная связь, ион M^{n+} , имеющий вакантные валентные орбитали, выступает при этом в качестве акцептора электронных пар, а молекула воды — в качестве донора. По прочности эти связи сопоставимы с обычными химическими связями, например энтальпия гидратации иона Be^{2+} (г) составляет -2473 , а иона Mg^{2+} (г) -1908 кДж/моль.

Молекулы воды в первой гидратной оболочке способны не только обмениваться с другими молекулами воды, но и частично или полно-

стью замещаться другими полярными молекулами или ионами, находящимися в растворе. Например,



При этом общее число частиц, окружающих ион металла, его координационное число остается постоянным (этот термин — КЧ — введен в параграфе 7.4) .

Все эти сложные ионы, среди которых встречаются и катионы, и анионы, как и гидраты, представляют собой прочно связанные агрегаты, способные к самостоятельному существованию в растворах. Такие образования носят название комплексных соединений или комплексов. Их строение, свойства и реакционная способность подробно рассмотрены в гл. 30.

Любой комплекс состоит из центрального иона, обладающего электроноакцепторными свойствами, и окружающих его электронодонорных частиц, молекул или ионов, называемых лигандами (что значит «связанный»).

В наших примерах в качестве центральных ионов выступали катионы непереходных (Al^{3+} , Be^{2+} , Mg^{2+}) и переходных (Fe^{2+}) металлов. Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов.

В отдельных случаях центральное положение в комплексе занимает не ион, а незаряженный атом, как, например, $\text{Cr}(0)$ в $\text{Cr}(\text{CO})_6$ или $\text{Ni}(0)$ в $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$. Много других примеров такого рода читатель встретит в гл. 30 и 31. Несмотря на наличие и центральных ионов и центральных атомов, чаще во всех случаях используют термин «центральный ион». В принципе, к комплексным ионам можно отнести и такие анионы, как SO_4^{2-} или NO_3^- , но для определенности принято ограничивать понятие комплексного соединения требованием, чтобы и центральный ион, и лиганды, составляющие комплекс, могли самостоятельно существовать в растворе (в сольватированном виде, конечно).

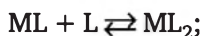
Комплексный ион, как правило, сохраняется и при выделении соединения в твердую фазу. В комплексном соединении¹ собственно комплекс или комплексный ион образует так называемую внутреннюю сферу, которую при написании обычно заключают в квадратные скобки, например $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Противоионы, K^+ или Cl^- в нашем примере, образуют внешнюю сферу комплексного соедине-

¹ Часто в литературе не делают различия между понятиями «комплексное» и «координационное соединение», некоторые же авторы относят первое из них к частицам в растворе, а второе — к любой фазе. Это различие условно, и мы в дальнейшем для простоты не будем его придерживаться.

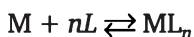
ния. Природа связи между внутренней и внешней сферой аналогична природе связи между катионами и анионами в простых солях.

Естественно, существует большое количество комплексных солей, построенных из комплексных катионов и анионов вместе, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Рассмотрим в общем виде равновесия комплексообразования в водном растворе. При сокращенном написании гидратные оболочки часто не обозначают, так что в общем виде схему образования комплекса ML_n (заряды тоже опускаем для сокращения) можно записать следующим образом:



Отдельные строки при чтении слева направо отражают реакции ступенчатого комплексообразования, им отвечают константы равновесия $K_i = [\text{ML}_i] / ([\text{ML}_{i-1}][\text{L}])$, называемые ступенчатыми константами комплексообразования или константами устойчивости комплексов. Суммарный процесс



описывается с помощью полной константы устойчивости комплекса ML_n $K = [\text{ML}_n] / ([\text{M}][\text{L}]^n)$. Очевидно, что полная константа представляет собой произведение всех ступенчатых констант:

$$K_{\text{уст}} = \prod_{i=1}^n K_i.$$

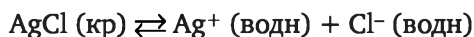
При чтении справа налево реакции отражают диссоциацию комплексов, им отвечают константы равновесия вида

$$K_{\text{нест}} = [\text{M}][\text{L}] / [\text{ML}] \text{ и т. д.,}$$

называемые константами нестойкости (последовательными или полными). Очевидно, что относящиеся к одному и тому же равновесию константы устойчивости и нестойкости представляют собой величины, обратные друг другу:

$$K_{\text{нест}} = 1 / K_{\text{уст}}.$$

Рассмотрим пример реакции обмена, на ход которой влияет комплексообразование. Малорастворимый хлорид серебра постепенно растворяется при добавлении к раствору NH_3 или NH_4Cl или других солей аммония. В этом случае ионы Ag^+ (водн), находящиеся в равновесии с осадком



связываются в комплекс



что смещает положение первого равновесия вправо.

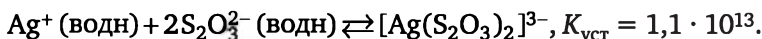
Отметим попутно, что подобным образом действует не только сам аммиак, но и полностью диссоциирующие соли аммония, поскольку равновесие гидролиза



смещается вправо по мере связывания аммиака в комплекс.

Если вместо AgCl ($\text{PP} = 1,7 \cdot 10^{-10}$) мы возьмем еще менее растворимый AgI ($\text{PP} = 1,0 \cdot 10^{-16}$), то окажется, что никакие добавки солей аммония не приводят к его растворению.

Рассмотренный пример имеет очень важное практическое значение в фотографии, так как процесс фиксирования изображения на галогенсеребряных фотоматериалах как раз сводится к растворению хлорида, бромида или иодида (в зависимости от типа материала) серебра на незасвеченных участках. Для этой цели используется образование комплексов серебра уже не с аммиаком ($K_{\text{уст}} = 2,5 \cdot 10^7$), а с еще более мощным комплексообразователем — ионом тиосульфата



Контрольные вопросы и задания

1. В каких случаях сливание растворов двух солей не приводит ни к каким химическим реакциям?

2. Перечислите случаи солей, подвергающихся гидролизу.

3. Как изменится pH среды после растворения в воде: а) ацетата натрия; б) хлорида аммония; в) хлорида натрия?

4. При концентрации раствора ацетата натрия 0,1 моль/л его pH равен 10. Определите по этим данным степень гидролиза соли.

5. Как зависит степень гидролиза: а) от концентрации раствора и б) от температуры?

6. Как правильнее сказать: «При растворении карбоната натрия в воде происходит его гидролиз» или «При растворении карбоната натрия в воде происходит гидролиз иона CO_3^{2-} »?

7. При растворении в воде хлорида алюминия AlCl_3 какой продукт гидролиза иона Al^{3+} будет основным: $\text{Al}(\text{OH})_2$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$?

8. Объясните, какое вещество: NaCl , HCl или NaOH — надо предварительно растворить в воде с тем, чтобы при последующем растворении хлорида алюминия максимально избежать гидролиза иона Al^{3+} .

9. Объясните, почему воду, содержащую растворенный сероводород, гораздо легче обезгазить, чем содержащую растворенный хлороводород.

10. Напишите всю цепочку равновесий, связывающих H_2S (г) и S^{2-} (р-р), и покажите, как на их концентрации будет сказываться добавление к раствору кислоты или щелочи.

11. Вы поняли, конечно, что $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{дис}}[\text{H}_2\text{O}]$. Почему нельзя сказать, что $\text{PR}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ равно $K_{\text{дис}}[\text{AgCl}]$?

12. Может ли величина ПР характеризовать концентрацию ионов в ненасыщенном растворе?

13. Добавление каких ионов в раствор, содержащий осадок PbI_2 , в большей мере скажется на его растворимости: Pb^{2+} , например в форме $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, или I^- (KI)?

14. Укажите: а) центральный ион, б) лиганды, в) внутреннюю и внешнюю координационную сферу, г) заряд комплексного иона и д) координационное число центрального иона в следующих соединениях: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$; $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

15. Для комплексного иона AlF_6^{3-} напишите выражения для всех ступенчатых констант устойчивости и общую константу. Напишите равновесие, которому соответствует общая константа нестойкости этого иона.

16. Произведение растворимости некоторой соли MX ПР = 10^{-10} , а полная константа устойчивости комплекса ML_6^{2+} $K_{\text{уст}} = 10^{60}$. Что будет происходить — выпадать осадок при добавлении X^{2-} к раствору ML_6^{2+} или осадок MX будет переходить в раствор при добавлении раствора лиганда к осадку?

Глава 18

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Реакции, протекающие в растворах электролитов, — это в значительной степени реакции между ионами или с участием ионов. Обменное взаимодействие растворенных ионов может приводить, например, к образованию твердой фазы (осадка) или отдельных недиссоциированных молекул, в частности, воды. Не менее распространены и не менее существенны такие взаимодействия ионов и молекул в растворах, при которых происходит обмен не только ионами, но и электронами, приводящий к изменению степени окисления атомов, между которыми происходит такой переход.

Реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов, относятся к окислительно-восстановительным. Основные понятия и определения, связанные с этими реакциями, рассмотрены в параграфе 11.2, и, пожалуйста, просмотрите его еще раз, так как дальше мы будем широко ими пользоваться.

Окислительно-восстановительные процессы в растворах, а точнее — с участием растворов, поскольку в этих процессах, как и в обменных реакциях, могут принимать участие и твердые вещества, и газы, имеют множество интересных особенностей, что и приводит к необходимости их специального рассмотрения.

18.1. Особенности окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов

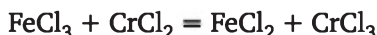
Реакции в водных растворах (как, впрочем, и любых других) всегда идут с участием растворителя. Мы видели, как в обменных реакциях вода играет чрезвычайно важную роль, выступая в качестве амфотерного вещества, поставщика как ионов водорода, так и гидроксид-ионов. Подобным же образом вода играет двойственную роль и в окислительно-восстановительных реакциях. С одной стороны, имея в своем составе водород в степени окисления $+1$, вода может выступать как окислитель, присоединяя электроны и выделяя свободный газообразный водород. С другой — имея в своем составе кислород в степени окисления -2 , вода может выступать в роли восстановителя, отдавая

электроны и выделяя свободный газообразный кислород. Наконец, водород и кислород воды могут участвовать в окислительно-восстановительных превращениях других элементов, сохраняя свои степени окисления. Вот соответствующие примеры:

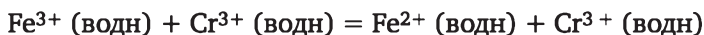
$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$	$(2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2)$
$2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$	$(2\text{O}^{2-} - 4e \rightarrow \text{O}_2)$
$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$	$\left(\text{H}_2\text{O} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}^{2-} \\ \searrow 2\text{H}^+ \end{array} \right)$
$2\text{KI} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{I}_2 + \text{KCl} + 2\text{KOH}$ или $2\text{I}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{I}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	$(\text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{OH}^-)$

Таким образом, одна из особенностей окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов заключается в том, что растворитель, в частности вода, оказывается неизменным участником процесса.

Другая особенность таких реакций состоит в том, что растворы электролитов содержат реально существующие индивидуальные ионы, которые фактически и участвуют во всех реакциях, в том числе и в окислительно-восстановительных. Например, реакция

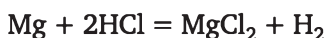


в действительности протекает так:



а ионы хлора решительно никакого отношения к ней не имеют. Поэтому реально совершенно все равно, какие растворимые соли, содержащие ионы железа(III) и хрома(II), взять для проведения такой реакции. Именно поэтому при написании окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах, часто указывают только реагирующие ионы и молекулы. Мы будем пользоваться этим приемом, но, конечно, необходимо помнить, что какие-то противоионы, делающие раствор электронейтральным, в нем всегда присутствуют; реагирующие растворы всегда получаются в результате растворения вполне конкретных веществ, лишь в растворителе диссоциирующих на ионы.

И последнее. При обсуждении окислительно-восстановительных реакций в растворах (хотя это можно сделать и во всех случаях) удобно процессы, происходящие с окислителем и восстановителем, записать отдельно, в виде уравнений полуреакций восстановления окислителя и окисления восстановителя, например

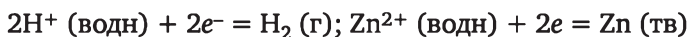


Эти полуреакции нельзя разделить на практике, так как ни свободные, ни гидратированные электроны в сколь-нибудь заметных количествах существовать не могут. Они чрезвычайно реакционноспособны и мгновенно взаимодействуют с любым окислителем, как с исходным, так и с продуктом окисления-восстановителя (в нашем примере — с ионами H^+ и Mg^{2+}). Поэтому возможен только единый неразрывный окислительно-восстановительный процесс, при котором электроны передаются от восстановителя к окислителю — непосредственно при столкновении частиц или через промежуточные продукты в зависимости от механизма реакции, но свободные электроны практически не появляются.

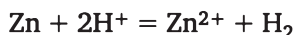
Очевидно, что в полуреакции окисления из восстановителя образуется сопряженный ему окислитель (Mg^{2+} из Mg в нашем примере), а в полуреакции восстановления — из окислителя — восстановитель (H_2 из H^+). Написанная справа налево полуреакция окисления представляет собой полуреакцию восстановления, и наоборот.

18.2. Восстановительный потенциал

В окислительно-восстановительном процессе принимают участие две пары сопряженных окислителей и восстановителей, и направление реакции между ними определяется тем, какой окислитель и какой восстановитель сильнее. Например, если мы возьмем систему, включающую такие две сопряженные пары, как



то, в принципе, в такой системе возможна конкуренция за электроны между двумя окислителями — ионами H^+ и Zn^{2+} . Если допустить, что первый из них является более сильным окислителем, чем второй, как оно и есть на самом деле, то это означает, что в нашей системе ионы водорода будут окислять цинк, а не ионы цинка — водород. Действительно, мы хорошо знаем, что цинк растворяется в кислоте с выделением водорода и образованием в растворе ионов Zn^{2+} :



Таким образом, мы заключаем из опыта, что H^+ — более сильный окислитель, чем Zn^{2+} , а также, что сопряженный с более сильным окислителем восстановитель H_2 является более слабым восстановителем, чем Zn , сопряженный с более слабым окислителем, т. е. более сильный окислитель всегда сопряжен с более слабым восстановителем, и наоборот.

Мерой силы окислителя должно быть его стремление принять электроны в условиях реакции, т. е. его стремление восстановиться, а мерой силы восстановителя — его стремление отдать электроны. Можно

на опыте провести окислительно-восстановительный процесс таким образом, чтобы электроны передавались от восстановителя к окислителю не непосредственно при их столкновении, а через дополнительный проводник — обычную металлическую проволоку.

Возьмем снова ту же систему, включающую две сопряженные пары окислитель — восстановитель $\text{Zn}^{2+} - \text{Zn}$ и $\text{H}^+ - \text{H}_2$, но на этот раз разделим их пространственно, как показано на рис. 18.1, поместив в разные сосуды. В первый сосуд с раствором соли цинка опущен кусок металлического цинка, это — цинковый электрод. Чтобы стандартизировать измерения, концентрацию (точнее, активность) ионов Zn^{2+} следует взять равной единице, а внешние условия — температуру и давление — стандартными (298 К и 101 кПа).

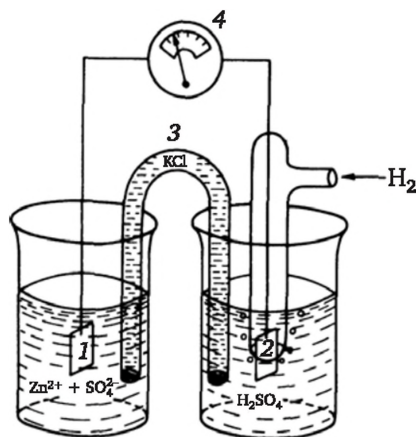


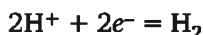
Рис. 18.1. Гальванический элемент с цинковым (1) и водородным (2) электродами (3 — электролитический ключ; 4 — вольтметр)

Водородный электрод, помещенный во второй сосуд, устроен немного сложнее: газообразный водород под давлением 101 кПа подается на металлический электрод из черненой платины, роль которой заключается в обеспечении проводимости между внешней цепью и раствором, а также в катализе гетерогенного процесса окисления водорода и восстановления водородных ионов. Водородный электрод погружен в раствор кислоты с активностью водородных ионов, равной единице. Между растворами помещен так называемый электролитический ключ, обеспечивающий проводимость, — перевернутая U-образная стеклянная трубка с раствором электролита (скажем, KCl), заткнутая по концам пористым материалом.

Два электрода вместе с электролитическим ключом представляют собой гальванический элемент — устройство, способное преобразовывать энергию химической реакции в электрическую. Если соединить металлические части электродов проводником, то цепь будет замкнута, и электроны получают возможность переходить по проводнику от цинка к платине. В стакане с цинковым электродом пойдет процесс



т. е. растворение металлического цинка, окисление его до ионов Zn^{2+} , а в стакане с водородным электродом — восстановление протонов:



Наш гальванический элемент будет давать ток; цинк будет отрицательным электродом — катодом, водородный электрод — анодом. Разность потенциалов может быть измерена прибором (вольтметром). Реакция будет продолжаться, а ток будет идти по проводнику до тех пор, пока не растворится весь цинк или не израсходуется кислота.

Разность потенциалов подобных элементов можно использовать в качестве меры окислительной способности окислителя и восстановительной способности восстановителя в растворах. Правда, для этого необходимо проводить измерение разности потенциалов (ЭДС элемента) при стандартных условиях (концентрациях и парциальных давлениях), не изменяющихся во времени, т. е. без расходования реагентов — при отсутствии тока в цепи. Этого можно добиться компенсационным методом, приложив навстречу ЭДС элемента равное напряжение от внешнего источника тока (рис. 18.2). Сами стандартные условия определяются, как обычно, следующим образом: концентрации всех участников полуреакции в растворе — и исходных веществ и продуктов — 1 моль/л; парциальные давления всех газообразных участников полуреакции над раствором — 101 кПа; твердые вещества в виде самостоятельных чистых фаз.

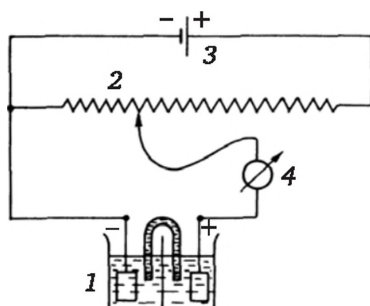


Рис. 18.2. Компенсационный метод измерения ЭДС гальванического элемента:

1 — гальванический элемент; 2 — переменное сопротивление; 3 — источник компенсационного тока; 4 — гальванометр

Таким образом, мы можем измерить значения разности стандартных потенциалов любых электродов, которые можно реализовать на опыте, но принципиально не можем измерить потенциалы отдельных электродов. Для преодоления этого затруднения решено условно принять за нуль потенциал стандартного водородного электрода, а разность потенциалов любого другого электрода и водорода рассматри-

вать как характеристику окислительной способности данного окислителя. За меру окислительной способности окислителя принят его стандартный восстановительный потенциал — стандартный потенциал электрода, включающий пару окислитель — сопряженный с ним восстановитель, по отношению к стандартному водородному электроду.

Каждой полуреакции восстановления $\text{Ок} + ne = \text{Восст}$ соответствует свой стандартный восстановительный потенциал. Например, для полуреакции



или кратко $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$. Это означает, что Zn^{2+} как окислитель слабее, чем H^+ , и что Zn как восстановитель сильнее, чем H_2 . Отсюда вывод — металлический Zn должен растворяться в кислоте, вытесняя водород.

Для пары Ag^+ / Ag $E^\circ = 0,80 \text{ В}$, следовательно, ион Ag^+ — довольно сильный окислитель, сильнее, чем H^+ . Отсюда вывод — серебро не должно растворяться в обычных¹ кислотах, а водород должен восстанавливать ионы серебра до металла.

Значения некоторых стандартных восстановительных потенциалов приведены в табл. 18.1. Диапазон изменений E^+ простирается от $-3,04 \text{ В}$ для пары Li^+ / Li до $+2,87$ для F_2 / F^- . Соответственно среди перечисленных веществ металлический литий — самый сильный восстановитель, а газообразный фтор — самый сильный окислитель.

Таблица 18.1

Стандартные восстановительные потенциалы

Полуреакция	$E^\circ, \text{ В}$	Полуреакция	$E^\circ, \text{ В}$
$\text{Li}^+ (\text{водн}) + e^- = \text{Li} (\text{тв})$	$-3,04$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} (\text{водн}) + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{водн})$	$0,36$
$\text{K}^+ (\text{водн}) + e^- = \text{K} (\text{тв})$	$-2,92$	$\text{I}_2 (\text{тв}) + 2e^- = 2\text{I}^- (\text{водн})$	$0,54$
$\text{Na}^+ (\text{водн}) + e^- = \text{Na} (\text{тв})$	$-2,71$	$\text{O}_2 (\text{г}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2 (\text{водн})$	$0,68$
$\text{Mg}^{2+} (\text{водн}) + 2e^- = \text{Mg} (\text{тв})$	$-2,38$	$\text{Fe}^{3+} (\text{водн}) + e^- = \text{Fe}^{2+} (\text{водн})$	$0,77$
$\text{Y}^{3+} (\text{водн}) + 3e^- = \text{Y} (\text{тв})$	$-2,37$	$\text{Hg}_2^{2+} (\text{водн}) + 2e^- = 2\text{Hg} (\text{тв})$	$0,79$
$\text{Sc}^{3+} (\text{водн}) + 3e^- = \text{Sc} (\text{тв})$	$-2,08$	$\text{Ag}^+ (\text{водн}) + e^- = \text{Ag} (\text{тв})$	$0,80$
$\text{H}_3\text{BO}_3 (\text{водн}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{B} (\text{тв}) + 3\text{H}_2\text{O}$	$-0,87$	$2\text{NO}_3^- (\text{водн}) + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}$	$0,80$
$\text{Zn}^{2+} (\text{водн}) + 2e^- = \text{Zn} (\text{тв})$	$-0,76$	$\text{NO}_3^- (\text{водн}) + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 (\text{водн}) + \text{H}_2\text{O}$	$0,94$

¹ Кислоты, в растворах которых присутствует только один окислитель — H^+ и не происходят процессы комплексообразования.

Полуреакция	E° , В	Полуреакция	E° , В
$\text{Fe}^{2+} (\text{водн}) + 2e^- = \text{Fe} (\text{тв})$	-0,44	$\text{NO}_3^- (\text{водн}) + 4\text{H}^+ + 3e^- =$ $= \text{NO} (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{Cd}^{2+} (\text{водн}) + 2e^- = \text{Cd} (\text{тв})$	-0,40	$\text{Br}_2 (\text{ж}) + 2e^- = 2\text{Br}^- (\text{водн})$	1,07
$\text{Tl} (\text{водн}) + e^- = \text{Tl} (\text{тв})$	-0,34	$\text{O}_2 (\text{г}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Sn}^{2+} (\text{водн}) + 2e^- = \text{Sn} (\text{тв})$	-0,14	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{водн}) + 14\text{H}^+ + 6e^- =$ $= 2\text{Cr}^{3+} (\text{водн}) + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Pb}^{2+} (\text{водн}) + 2e^- = \text{Pb} (\text{тв})$	-0,13	$\text{Cl}_2 (\text{г}) + 2e^- = 2\text{Cl}^- (\text{водн})$	1,36
$2\text{H}^+ (\text{водн}) + 2e^- = \text{H}_2 (\text{г})$	0,00	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{S} (\text{тв}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$ (водн)	0,14	$\text{Au}^{3+} (\text{водн}) + 3e^- = \text{Au} (\text{тв})$	1,50
$\text{Sn}^{4+} (\text{водн}) + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$ (водн)	0,15	$\text{MnO}_4^- (\text{водн}) + 8\text{H}^+ + 5e^- =$ $= \text{Mn}^{2+} (\text{водн}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{SO}_4^{2-} (\text{водн}) + 4\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{H}_2\text{SO}_3 (\text{водн}) + \text{H}_2\text{O}$	0,17	$\text{Ce}^{4+} (\text{водн}) + e^- = \text{Ce}^{3+} (\text{водн})$	1,61
$\text{AgCl} (\text{тв}) + e^- =$ $= \text{Ag} (\text{тв}) + \text{Cl}^- (\text{водн})$	0,22	$\text{O}_3 (\text{г}) + 2\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{O}_2 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{Cu}^{2+} (\text{водн}) + 2e^- = \text{Cu} (\text{тв})$	0,34	$\text{F}_2 (\text{г}) + 2e^- = 2\text{F}^- (\text{водн})$	2,87

18.3. Направление окислительно-восстановительного процесса

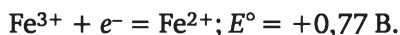
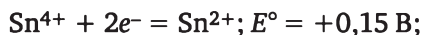
Таблица стандартных восстановительных потенциалов позволяет определить, в каком направлении должен (с точки зрения термодинамики) пойти окислительно-восстановительный процесс при смешении любых двух сопряженных пар окислитель — восстановитель: в качестве окислителя в реакции всегда будет выступать окислитель той пары, стандартный потенциал которой более положителен, а в качестве восстановителя — восстановитель той пары, потенциал которой более отрицателен. Реакция должна пойти самопроизвольно в том направлении, для которого разность потенциалов ΔE° положительна.

По физическому смыслу ΔE° окислительно-восстановительной реакции — это ЭДС соответствующего гальванического элемента (В), способного в стандартных условиях совершать максимальную полезную работу тока $A = N_0 n \Delta E$ (Дж/моль), где n — число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю; N_0 — число Авогадро. Теперь, пожалуйста, прежде чем читать дальше, вернитесь и просмотрите еще раз параграф 12.5, где мы говорили о том, что работа, совершаемая химической реакцией в стандартных условиях, равна $-\Delta G^\circ$. Отсюда

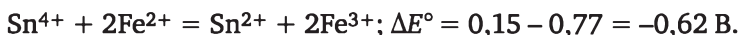
$$nF\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ,$$

и ΔE° подобно ΔG° может служить критерием возможности самопроизвольного протекания химической реакции в определенном направлении, но не реакции вообще, а лишь окислительно-восстановительной реакции в водном растворе. Обратите внимание — условию $\Delta G^\circ < 0$ соответствует условие $\Delta E^\circ > 0$.

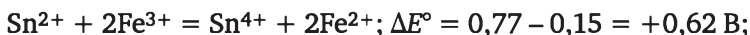
Рассмотрим конкретный пример использования значений стандартных восстановительных потенциалов. Скажем, нас интересует возможность окислительно-восстановительной реакции между ионами железа и олова. Находим по таблице необходимые полуреакции и соответствующие им значения E° :



Чтобы получить правильную окислительно-восстановительную реакцию, необходимо взять разность (но не сумму!) этих полуреакций. Какую — это, как мы увидим, все равно. Пусть из первой вычитается вторая. Тогда (с учетом равенства числа передаваемых электронов)

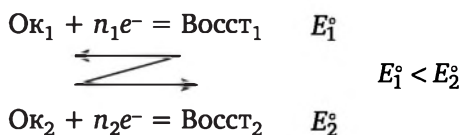


Отсюда вывод: поскольку $\Delta E^\circ < 0$, то самопроизвольная реакция слева направо невозможна, а значит, обратная реакция окисления ионов Sn^{2+} ионами Fe^{3+} , для которой $\Delta E^\circ > 0$, будет идти самопроизвольно. Если вычесть из второй реакции первую, то мы приходим к тому же выводу:



в этом случае $\Delta E^\circ > 0$, т. е. опять-таки ионы Fe^{3+} окисляют ионы Sn^{2+} .

Существует простое правило: если записать одну под другой две полуреакции 1 и 2 так, чтобы потенциал верхней был меньше, чем нижней, то проведенная между реакциями буква Z укажет своими концами направление разрешенного процесса:



В рассмотренном примере

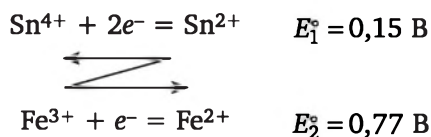
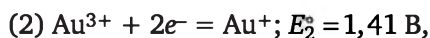
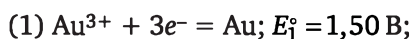
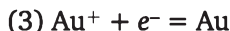


Таблица стандартных восстановительных потенциалов составляется обычно в направлении возрастания E° . В этом случае, в соответствии с упомянутым правилом, в произвольно выбранной полуреакции содержится окислитель, способный окислить любой восстановитель, расположенный справа в предыдущих полуреакциях, и содержится восстановитель, способный восстановить любой окислитель, расположенный слева в последующих полуреакциях.

Часто потенциалы полуреакций трудно измерить экспериментально, более того, для некоторых полуреакций невозможно создать реальные электроды в силу химической неустойчивости окислителя или восстановителя. Во многих подобных случаях потенциалы интересующих нас полуреакций можно вычислить по потенциалам других полуреакций, из комбинации которых можно составить искомую полуреакцию. Например, пусть нам известны потенциалы



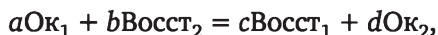
а нас интересует потенциал



Последняя полуреакция представляет собой разность двух первых, следовательно, соответствующее изменение стандартной энергии Гиббса также равно разности энергий Гиббса этих полуреакций: $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ$, что составляет: $1,50 \cdot 3 - 1,41 \cdot 2 = 1,68$ эВ. Поскольку в полуреакции (3) принимает участие один электрон, то величина E° равна найденному значению ΔG_3° , т. е. 1,68 В.

Таким образом, потенциалы нельзя складывать, так как это величины интенсивные — не зависящие от массы. Алгебраическим сложением мы находим экстенсивную величину, равную nE° , которую потом делим на число электронов n .

Обратимся теперь к случаям, при которых концентрации компонентов — участников окислительно-восстановительного процесса — отличаются от стандартных. В параграфе 12.5 была рассмотрена зависимость энергии Гиббса реакции от концентрации реагентов — уравнение изотермы химического процесса. Из этого уравнения и соотношения между ΔG и ΔE для окислительно-восстановительной реакции, записанной в общем виде



следует

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Восст}_1]^c [\text{Ок}_2]^d}{[\text{Ок}_1]^a [\text{Восст}_2]^b}$$

(уравнение Нернста).

Отсюда потенциал отдельного электрода (полуреакции $a\text{Ок} + ne^- = c\text{Восст}$) по отношению к стандартному водородному электроду ($\text{Восст}_2 = \text{H}_2$, $\text{Ок}_2 = \text{H}^+$ и $[\text{H}_2] = [\text{H}^+] = 1$) составляет

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Восст}]^c}{[\text{Ок}]^a}$$

или при $T = 298 \text{ K}$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Восст}]^c}{[\text{Ок}]^d}$$

Например, потенциал полуреакции $\text{Au}^{3+} + 2e^- = \text{Au}^+$ будет равен

$$E = 1,41 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Au}^+]}{[\text{Au}^{3+}]}$$

Из уравнения Нернста следует целый ряд важных выводов.

1. Если в системе концентрация (активность) окислителя равна нулю, то потенциал соответствующей пары окислитель — восстановитель бесконечно мал, а если активность восстановителя равна нулю, то бесконечно велик. Такая ситуация на практике невозможна, так как начавшийся окислительно-восстановительный процесс, идущий в сторону, которой отвечает $\Delta E > 0$, сразу же приведет к накоплению отсутствующего окислителя или восстановителя.

2. Если нет кинетических затруднений, то окислительно-восстановительная реакция будет идти в направлении, которому отвечает $\Delta E > 0$. При этом по мере расходования окислителя (Ок_1) и накопления его восстановленной формы (Восст_1) его потенциал будет падать, а потенциал окисляемой пары, содержащей расходуемый восстановитель (Восст_2), будет нарастать. При равновесии потенциалы полуреакций сравняются, условие равновесия $\Delta E = 0$ (что эквивалентно $\Delta G = 0$).

3. Если ΔE° интересующего нас процесса значительно больше нуля (на 0,5 В или больше, что соответствует значению $\Delta G^\circ \leq -50 \text{ кДж}$), то можно заранее сказать, что процесс пойдет практически до конца, и после его завершения обычными аналитическими методами мы не обнаружим в системе исходных веществ.

Например, для реакции $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = 0,337 + 0,440 = 0,777 \text{ В.}$$

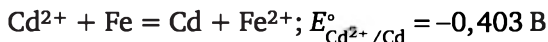
При равновесии ($\Delta E = 0$ и $\frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Продукт}]}{[\text{Реагент}]} = \Delta E^\circ$):

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0,777 \cdot 2}{0,059} = 26,3.$$

Следовательно, с точки зрения термодинамики железо способно практически полностью восстановить ионы Cu^{2+} в растворе.

4. Если ΔE° процесса близко к нулю, то процесс не может пройти «до конца».

Например, для реакции



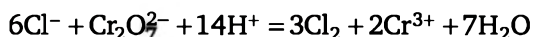
$\Delta E^\circ = -0,403 + 0,440 = 0,037 \text{ В}$. Следовательно, если исходить из эквимольных количеств ионов кадмия и железа, то в равновесном растворе отношение концентраций ионов составит

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{0,037 \cdot 2}{0,059} = 1,25 \text{ и } [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Cd}^{2+}] = 17,8,$$

т. е. концентрация ионов Fe^{2+} будет только в 18 раз больше концентрации Cd^{2+} .

5. В случае, если при стандартных условиях ΔE° процесса мало и даже отрицательно (но мало по абсолютной величине), он все равно может пойти практически до конца при иных условиях — при более высоких концентрациях реагентов, а главное, если один или несколько продуктов удаляются из сферы реакции, скажем, улетучиваются.

Например, для реакции

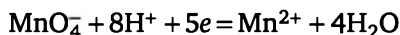


$\Delta E^\circ = -0,03 \text{ В}$, и процесс в стандартных условиях не идет. Однако, если кристаллический дихромат калия обливают концентрированной соляной кислотой, а выделяющемуся хлору дают возможность улетучиваться из раствора, реакция идет практически до полного израсходования реагентов. Это — один из лабораторных способов получения хлора.

Другие варианты частичного удаления компонентов окислительно-восстановительного процесса из сферы реакции связаны с образованием малорастворимых или комплексных соединений.

6. Если в полуреакции принимают участие ионы H^+ или OH^- , то ее потенциал зависит от кислотности среды. Стандартный потенциал относится к $\text{pH} = 0$.

Например, потенциал полуреакции



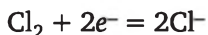
при стандартных условиях равен 1,51 В. Его зависимость от pH при равных активностях ионов MnO_4^- и Mn^{2+} отражается уравнением

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{5} \left(\lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} - 8 \lg [\text{H}^+] \right) = 1,51 - \frac{0,059}{5} 8 \text{pH} = 1,51 - 0,1 \text{pH}.$$

Например, для $\text{pH} = 4$ $E \approx 1,1 \text{ В}$.

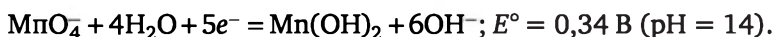
В большинстве случаев протоны входят в левую часть полуреакции восстановления, т. е. в состав окисленной формы, поэтому подкисление

часто усиливает окислительные свойства окислителя. Это, конечно, не относится к таким полуреакциям, как



потенциал которых не зависит от pH.

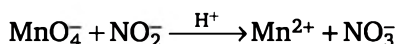
Часто полезно знать стандартные потенциалы для щелочной среды. Как правило, их включают в отдельные таблицы и относят к $\text{pH} = 14$. Переход от кислой среды к щелочной, как правило, приводит к изменению химических форм окислителя или восстановителя или обеих сразу. Поэтому при написании полуреакций учитываются те формы соединений, которые устойчивы в щелочной среде, например,



18.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций в растворах

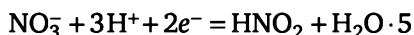
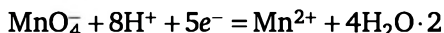
Если известны исходные реагенты и продукты окислительно-восстановительной реакции, то подбор стехиометрических коэффициентов не составляет особого труда. В основе его лежит равенство числа электронов, отдаваемых восстановителем и получаемых окислителем.

В простых случаях коэффициенты можно подсчитать в уме, в более сложных случаях можно рекомендовать процедуру, состоящую из нескольких стадий, которую мы рассмотрим на примере реакции

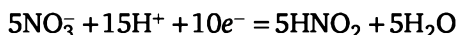


1. Выписываем уравнения полуреакций. При этом можно воспользоваться таблицами стандартных потенциалов, чтобы выяснить, какие формы соединений наиболее устойчивы в кислой или щелочной среде. Например, нитрит-ион устойчив в щелочной среде, а в кислой — при $\text{pH} = 0$ — в основном связан в недиссоциированные молекулы HNO_2 .

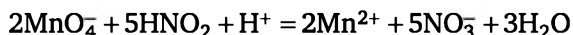
В нашем примере:



2. Умножаем каждое уравнение полуреакции на минимальный множитель, приводящий к равному числу электронов в полуреакциях. В рассматриваемом примере уравнение первой полуреакции умножается на 2, а второй — на 5. Эти множители мы записали справа от уравнений полуреакций. В полученных после умножения уравнениях числа электронов равны



3. Вычитаем второе уравнение из первого:



В полученном уравнении реакции правая часть должна быть равна левой, включая сумму зарядов ионов (–1 в нашем примере).

Вопрос о теоретическом предсказании продуктов окислительно-восстановительных реакций более сложен и требует некоторых уточнений. С помощью стандартных восстановительных потенциалов можно определенно сказать, возможна ли та или иная реакция с точки зрения термодинамики. Положительное значение разности потенциалов для определенной реакции означает, что эта реакция при данных условиях (концентрациях реагентов и продуктов) может пойти в данном направлении, если не будет кинетических ограничений. Если же $\Delta E < 0$, то реакция в данном направлении идти не может, хотя в состоянии равновесия в системе могут присутствовать заметные концентрации продуктов реакции (см. предыдущий раздел).

Таблица потенциалов, в принципе, не может нам дать никаких сведений о кинетике реакции. Общие соображения в этом отношении сводятся к тому, что быстрее идут гомогенные реакции в растворе, а медленными стадиями могут оказаться образование твердой фазы или молекул газа, хотя имеется множество исключений из этих правил.

Частным случаем окислительно-восстановительной реакции является окислительно-восстановительное диспропорционирование. Вопрос о его возможности, естественно, может быть также решен на основании сравнения соответствующих потенциалов. Например, последовательное восстановление Cu^{2+} до металлической меди можно изобразить схемой



в которой над стрелками приведены значения соответствующих стандартных потенциалов в вольтах. Возможно ли диспропорционирование Cu^+ на Cu^{2+} и Cu ($2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$) в растворе, содержащем оба иона в концентрации 1 моль/л и находящемся в контакте с осадком металлической меди? Cu^+ как окислитель ($\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$) имеет потенциал 0,52 В, а как восстановитель ($\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$) 0,15 В, следовательно, ΔE° процесса диспропорционирования больше нуля (его значение составляет 0,37 В). Этот процесс термодинамически возможен; действительно, ионы Cu^+ неустойчивы в водных растворах (в отсутствие комплексообразования).

Таким образом, окислительно-восстановительное диспропорционирование возможно, если потенциал восстановления данной промежуточной формы больше, чем потенциал восстановления высшей формы до нее, т. е. если в схеме последовательного восстановления потенциал справа от данной формы выше, чем слева. Так, достаточно бросить взгляд на схему

18.5. Окислительно-восстановительные свойства воды

В окислительно-восстановительных процессах, как и в кислотно-основных, вода, а также ионы водорода и гидроксид-ионы могут быть активными участниками процесса, выступая в роли восстановителя или окислителя.

Как восстановитель вода может окисляться до кислорода. В кислой среде ($\text{pH} = 0$) для полуреакции $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ E° составляет 1,23 В, в щелочной, при $\text{pH} = 14$, для полуреакции $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ $E^\circ = 0,40$ В. Очевидно, что эти потенциалы связаны между собой уравнением Нернста.

Как окислитель вода характеризуется потенциалом полуреакций ее восстановления с образованием водорода. В щелочной среде ($\text{pH} = 14$) для соответствующей полуреакции $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ $E^\circ = -0,83$ В. По мере уменьшения pH концентрация ионов OH^- падает, а H^+ растет. В соответствии с уравнением Нернста увеличивается и потенциал полуреакции восстановления воды. При $\text{pH} = 0$ реализуется знакомая нам полуреакция $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ с $E^\circ = 0,00$ В. На рис. 18.3 приведена зависимость от pH потенциалов, характеризующих процессы восстановления и окисления воды.

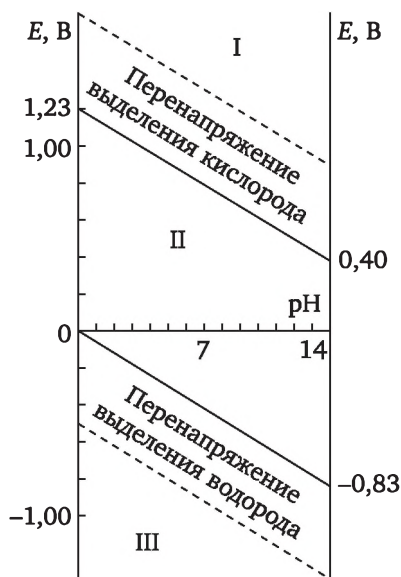


Рис. 18.3. Зависимость потенциалов окисления и восстановления воды от pH

Очевидно, что с точки зрения термодинамики все восстановители, имеющие потенциалы ниже потенциала восстановления воды, могут выделять водород из водных растворов. Практически из-за кинетических затруднений выделения молекулярного водорода граница восстановительной устойчивости водных растворов на несколько десятых

вольта ниже. Эта дополнительная разность потенциалов, называемая перенапряжением выделения водорода, определяется механизмом реакции и зависит, в частности, от природы и характера поверхности восстановителя. Например, перенапряжение выделения водорода на ртутном электроде составляет около 0,8 В, а на черненой платине, катализирующей этот процесс, равно нулю. На рис. 18.3 пунктирной линией показан средний эффективный потенциал выделения водорода с учетом перенапряжения в 0,5 В. Практически это означает, например, что большинство металлов растворяется в кислотах с выделением водорода, а наиболее активные — щелочные, щелочноземельные, лантаноиды и актиноиды — в воде и даже в щелочных растворах.

Средняя граница практической устойчивости окислителей в водных растворах (пунктирная линия на рис. 18.3) также превышает линию потенциала окисления воды примерно на 0,5 В — среднее значение перенапряжения выделения кислорода. Таким образом, 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. Отметим, что в отдельных случаях эти процессы идут довольно медленно, что объясняет, например, при обычных условиях устойчивость в течение продолжительного времени водных растворов KMnO_4 ($E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$) или солей церия(IV) ($E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,61 \text{ В}$).

18.6. Электрохимические процессы

Переход электронов от восстановителя к окислителю является неотъемлемым атрибутом окислительно-восстановительных реакций, поэтому в них электрический ток может быть использован как реагент. При этом отрицательный полюс (катод) служит восстановителем, а положительный (анод) — окислителем. Электрический ток может также выступать в качестве продукта реакции, в этом случае мы имеем дело с химическими источниками тока.

Область химии, которая устанавливает закономерности взаимодействия и взаимосвязи химических и электрических явлений, носит название электрохимии. Электрохимия занимается в основном необратимыми процессами с участием заряженных частиц, связанными с прохождением через химические системы электрического тока.

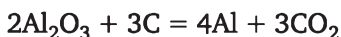
Электрохимия тесно связана со многими разделами химической науки — от строения атома до коллоидной химии, поверхностных явлений и химии твердого тела, не говоря, конечно, об учении о растворах.

Большая часть теории и практики аналитической химии сопряжена с электрохимическими методами анализа: потенциометрией (вспомните водородный и стеклянный электроды), кулоно- (измерение количества электричества) и кондуктометрией (измерение проводимости),

полярографией (измерение тока в зависимости от потенциала электрода в квазистационарных условиях — при протекании химического процесса), а также скоростными (импульсными) измерениями и многими другими методами.

Исключительно велика прикладная роль электрохимии; электрохимические процессы лежат в основе крупнотоннажных производств и очистки многих веществ, а также в основе целого ряда специфических технологий. Остановимся кратко на некоторых из них.

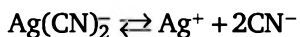
1. Получение металлов и других простых веществ из природного сырья. Весь производимый промышленностью алюминий получают электролизом расплава очищенного боксита AlOON в смеси с криоли-
том Na_3AlF_6 . Алюминий восстанавливается на катоде, а анод, изготовленный из угля, окисляется до CO_2 , т. е. в целом под действием тока идет реакция



Электролизом в расплавах получают также другие активные электроположительные металлы — щелочные и щелочноземельные (литий, натрий, магний и др.), которые не могут быть получены из водных растворов, так как водород восстанавливается легче, чем эти металлы. Очень чистый водород, как и кислород, получают электролизом воды, в которую для повышения электропроводимости обычно добавляют какую-нибудь сильную щелочь.

2. Нанесение металлических покрытий для защиты покрываемого металла от коррозии, для декоративных целей, создания проводящих, отражающих, скользящих и других поверхностей с заданными свойствами, а также для восстановления изношенных деталей.

С точки зрения электрохимии электролитическое нанесение покрытий принципиально не отличается от получения металлов электролизом, однако необходимость образования тонких плотно сцепленных с основным металлом пленок, как правило, требует очень медленного осаждения металлов, которое, в частности, удобно проводить из растворов с постоянной и достаточно низкой концентрацией осаждаемых ионов. Распространенный прием поддержания таких концентраций — использование комплексообразования. Например, при золочении и серебрении в электролит вводят ионы CN^- , связывающие ионы Ag^+ или Au^{3+} в прочные комплексы, равновесие диссоциации которых обеспечивает требуемую низкую концентрацию незакомплексованных катионов:



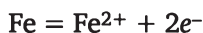
3. Химические источники тока. К ним относятся гальванические, или так называемые первичные, элементы, теряющие работоспособность после разряда, аккумуляторы или вторичные элементы, которые после разряда можно многократно заряжать снова (см. параграфы 11.4 и 31.7), и топливные элементы, в которых на нерасходуемых

электродах идет реакция между окислителем и восстановителем, поступающими извне.

Топливные элементы привлекают большое внимание, так как они превращают энергию химической реакции в электрическую непосредственно, а не с промежуточным преобразованием в механическую, как обычные электростанции. Окислителем в топливных элементах служит кислород (или воздух), а восстановителем — обычно водород, а также другие горючие газы или жидкости.

4. Защита металлов от коррозии. Коррозия — самопроизвольный процесс разрушения металлов под влиянием внешней среды, который наносит огромный вред людям, переводя с трудом восстановленный из руд металл снова в окисленное состояние. При коррозии происходит гетерогенное окисление металла, сопровождаемое восстановлением какого-либо компонента среды, чаще всего воды до водорода или растворенного кислорода до воды. Если среда электропроводна, то этот процесс носит электрохимический характер, и мы имеем дело с электрохимической коррозией. Например, железо (или сталь), которое особенно страдает от коррозии, сначала электрохимически окисляется до иона Fe^{2+} , под действием воздуха и воды далее переходящего в соединения Fe(III) — FeO(OH) и др.

Механизм электрохимической коррозии связан с возникновением на поверхности металла микрогальванических элементов с замкнутой цепью, в которых определенный участок корродирующего металла является анодом и на нем идет окисление, например,



Катодом оказывается другой участок того же металла — отличающийся от первого по наличию примесей, зернистости, степени дефектности структуры и т. п. Электролитом может служить любой раствор в виде влаги, поверхностной пленки, брызг и т. д. Разность потенциалов возникает в связи с тем, что электродный потенциал металла зависит не только от состава контактирующего с ним раствора (концентрации ионов данного металла и pH, которые могут быть неодинаковыми в разных частях находящегося на поверхности электролита), но и от химического состава данного участка металла и его кристаллической структуры.

Отсюда вытекает, что коррозии способствуют неоднородность металла, особенно примеси менее активных металлов, или просто соприкосновение с такими металлами, которые могут играть роль катодов, присутствие воды, даже просто влаги и наличие в ней растворенных электролитов, особенно кислот, присутствие кислорода и других окислителей и даже механические напряжения металла. Иллюстрацией может служить, например, характер коррозии изделий из железа, соединенных алюминиевыми или медными заклепками. Алюминиевые заклепки окисляются раньше, чем железо, так как восстановитель-

ный потенциал алюминия ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} = -1,66 \text{ В}$) более отрицателен, чем железа ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}$). Медные же заклепки сохраняются дольше, чем соединенные ими железные детали, так как медь имеет высокий стандартный потенциал ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ В}$).

Этот пример помогает также понять механизм действия наиболее эффективной — электрохимической защиты от коррозии, которая, в отличие от защитных лакокрасочных и других покрытий, чисто механически изолирующих поверхность металла, основана на том, что защищаемый металл выступает в роли катода при электрохимическом процессе, вызываемом коррозией. Реализовать катодную защиту металла можно двумя способами — либо покрытием данного металла другим, более активным металлом, либо подачей на защищаемое заземленное изделие небольшого отрицательного потенциала. Примером первого варианта может служить оцинкованное железо ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$), второй способ часто применяется для защиты таких массивных изделий, как корпуса судов, паровые котлы или металлические цистерны.

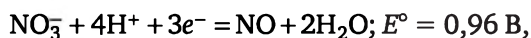
Контрольные вопросы и задания

1. Разделите приведенный перечень частиц на сопряженные пары окислитель — восстановитель: H_2 , Cl^- , NO , SO_3^{2-} , Hg , IO_3^- , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , I^- , Fe^{3+} , NO_3^- , H^+ , Cl_2 , Hg^{2+} . Например, $\text{SO}_4^{2-} — \text{SO}_3^{2-}$.

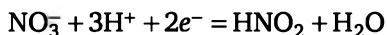
2. Пользуясь табл. 18.1, определите, какой процесс должен протекать в стандартных условиях в каждой из следующих систем:



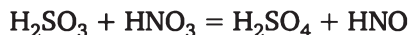
3. Исходя из стандартных значений потенциалов полуреакций



вычислите ΔE° полуреакции

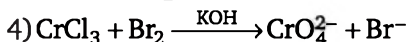
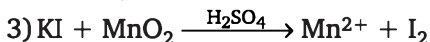
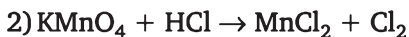
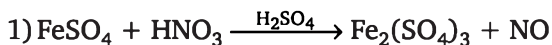


4. В реальных условиях концентрации участников реакции могут превышать стандартные примерно в 10 раз или быть меньше стандартных примерно в 1000 раз (от 10 до 10^{-3} моль/л). Используя уравнение Нернста, докажите, что в этом интервале изменения концентраций невозможно создать условия, в которых бы реакция

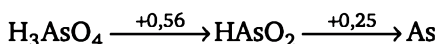
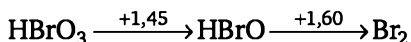


протекала справа налево (т. е. $\Delta E < 0$).

5. Исходя из приведенных схем, напишите уравнения реакций:



6. Возможно ли диспропорционирование промежуточных форм в следующих системах (указаны E° , В):



7. Что будет происходить при длительном хранении растворов:

а) перманганата калия; б) дихлорида хрома; в) серной кислоты?

8. Что такое электролиз? Что получится при электролизе расплава KBr?

9. Какой из металлов будет корродировать в первую очередь:

а) железо или покрывающий его цинк в случае оцинкованного железа;

б) железо или олово в случае луженой жести?