

54
Г 32

Н.Л. ГЛИНКА

ОБЩАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

ОРУС

Н.Л.Глинка
ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие предназначено для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений. Оно может служить пособием для лиц, самостоятельно изучающих основы химии, и для учащихся химических техникумов и старших классов средней школы

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к двадцать четвертому изданию	9
Предисловие к двадцать третьему изданию	9
Из предисловия к шестнадцатому изданию	9
Введение	11
1. Материя и ее движение	11
2. Вещества и их изменения. Предмет химии	11
3. Значение химии	13
Глава I. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ	14
4. Закон сохранения массы	15
5. Основное содержание атомно-молекулярного учения	17
6. Простое вещество и химический элемент	18
7. Закон постоянства состава. Закон кратных отношений	20
8. Закон объемных отношений. Закон Авогадро	23
9. Атомные и молекулярные массы. Моль	24
10. Определение молекулярных масс веществ, находящихся в газообразном состоянии	26
11. Парциальное давление газа	28
12. Эквивалент. Закон эквивалентов	29
13. Определение атомных масс. Валентность	31
14. Химическая символика	35
15. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ	37
16. Химические расчеты	43
Глава II. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА	49
17. Периодический закон Д. И. Менделеева	46
18. Периодическая система элементов	48
19. Значение периодической системы	52
Глава III. СТРОЕНИЕ АТОМА. РАЗВИТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА	55
20. Радиоактивность	55
21. Ядерная модель атома	57
22. Атомные спектры	60
22. Атомные спектры	61
23. Квантовая теория света	64
24. Строение электронной оболочки атома по Бору	64
25. Исходные представления квантовой механики	67
26. Волновая функция	69

27. Энергетическое состояние электрона в атоме	70
28. Главное квантовое число	73
29. Орбитальное квантовое число. Формы электронных облаков	74
30. Магнитное и спинное квантовые числа	79
31. Многоэлектронные атомы	81
32. Принцип Паули. Электронная структура атомов и периодическая система элементов	83
33. Размеры атомов и ионов	94
34. Энергия ионизации и сродство к электрону	95
35. Строение атомных ядер. Изотопы	98
36. Радиоактивные элементы и их распад	101
37. Искусственная радиоактивность. Ядерные реакции	105
Глава IV. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ	109
38. Теория химического строения	110
39. Ковалентная связь. Метод валентных связей	113
40. Неполлярная и полярная ковалентная связь	118
41. Способы образования ковалентной связи	122
42. Направленность ковалентной связи	127
43. Гибридизация атомных электронных орбиталей	129
44. Многоцентровые связи	133
45. Метод молекулярных орбиталей	135
46. Ионная связь	143
47. Водородная связь	147
Глава V. СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ЖИДКОСТИ	149
48. Межмолекулярное взаимодействие	149
49. Кристаллическое состояние вещества	151
50. Внутреннее строение кристаллов	152
51. Реальные кристаллы	155
52. Аморфное состояние вещества	156
53. Жидкости	157
Глава VI. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	158
54. Превращения энергии при химических реакциях	158
55. Термохимия	159
56. Термохимические расчеты	161
57. Скорость химической реакции	163
58. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ	165
59. Зависимость скорости реакции от температуры и от природы реагирующих веществ	166
60. Катализ	170
61. Скорость реакции в гетерогенных системах	172
62. Цепные реакции	173

с 352

63. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие	179
64. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	179
65. Факторы, определяющие направление протекания химических реакций	182
66. Термодинамические величины. Внутренняя энергия и энтальпия	187
67. Термодинамические величины. Энтропия и энергия Гиббса	189
68. Стандартные термодинамические величины. Химико-термодинамические расчеты	192
Глава VII. ВОДА. РАСТВОРЫ	197
Вода	197
69. Вода в природе	197
70. Физические свойства воды	197
71. Диаграмма состояния воды	200
72. Химические свойства воды	203
Растворы	205
73. Характеристика растворов. Процесс растворения	205
74. Способы выражения состава растворов	206
75. Гидраты и кристаллогидраты	208
76. Растворимость	210
77. Пересыщенные растворы	215
78. Осмос	215
79. Давление пара растворов	219
80. Замерзание и кипение растворов	220
Глава VIII. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	223
81. Особенности растворов солей, кислот и оснований	223
82. Теория электролитической диссоциации	225
83. Процесс диссоциации	226
84. Степень диссоциации. Сила электролитов	228
85. Константа диссоциации	229
86. Сильные электролиты	232
87. Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации	234
88. Ионно-молекулярные уравнения	237
89. Произведение растворимости	241
90. Диссоциация воды. Водородный показатель	243
91. Смещение ионных равновесий	245
92. Гидролиз солей	249
Глава IX. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	255
93. Окисленность элементов	255
94. Окислительно-восстановительные реакции	256
95. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	257
96. Важнейшие окислители и восстановители	261

97. Окислительно-восстановительная двойственность. Внутримолекулярное окисление-восстановление	262
98. Химические источники электрической энергии	263
99. Электродные потенциалы	270
100. Ряд напряжений металлов	281
101. Электролиз	285
102. Законы электролиза	289
103. Электролиз в промышленности	290
104. Электрохимическая поляризация. Перенапряжение	293
Глава X. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДЫ	293
105. Дисперсное состояние вещества. Дисперсные системы	295
106. Состояние вещества на границе раздела фаз	300
107. Коллоиды и коллоидные растворы	302
108. Дисперсионный анализ. Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	306
109. Сорбция и сорбционные процессы. Молекулярная адсорбция	309
110. Ионнообменная адсорбция	313
111. Хроматография	315
112. Электрокинетические явления	318
113. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем	320
114. Структурообразование в дисперсных системах. Физико-химическая механика твердых тел и дисперсных структур	325
Глава XI. ВОДОРОД	330
115. Водород в природе. Получение водорода	330
116. Свойства и применение водорода	331
117. Пероксид водорода H_2O_2	335
Глава XII. ГАЛОГЕНЫ	338
118. Галогены в природе. Физические свойства галогенов	340
119. Химические свойства галогенов	342
120. Получение и применение галогенов	345
121. Соединения галогенов с водородом	347
122. Кислородсодержащие соединения галогенов	353
Глава XIII. ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ШЕСТОЙ ГРУППЫ	359
Кислород	361
123. Кислород в природе. Воздух	361
124. Получение и свойства кислорода	363
125. Озон	364
Сера, селен, теллур	367
126. Сера в природе. Получение серы	367
127. Свойства и применение серы	367
128. Сероводород. Сульфиды	369
129. Дисульфид серы. Сернистая кислота	371

130. Триоксид серы. Серная кислота	373
131. Получение и применение серной кислоты	377
132. Пероксодисерная кислота	380
133. Тиосерная кислота	380
134. Соединения серы с галогенами	381
135. Селен. Теллур	382
Глава XIV. ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ПЯТОЙ ГРУППЫ	383
Азот	384
136. Азот в природе. Получение и свойства азота	384
137. Аммиак. Соли аммония	385
138. Фиксация атмосферного азота. Получение аммиака	390
139. Гидразин. Гидроксиламин. Азидоводород	393
140. Оксиды азота	394
141. Азотистая кислота	398
142. Азотная кислота	399
143. Промышленное получение азотной кислоты	402
144. Крутоворот азота в природе	402
Фосфор	403
145. Фосфор в природе. Получение и свойства фосфора	403
146. Соединения фосфора с водородом и галогенами	406
147. Оксиды и кислоты фосфора	407
148. Минеральные удобрения	409
Мышьяк, сурьма, висмут	410
149. Мышьяк	410
150. Сурьма	414
151. Висмут	415
Глава XV. ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ	417
Углерод	418
152. Углерод в природе	418
153. Аллотропия углерода	418
154. Химические свойства углерода. Карбиды	422
155. Дioxid углерода. Угольная кислота	423
156. Оксид углерода (II)	428
157. Соединения углерода с серой и азотом	431
158. Топливо и его виды	432
159. Газообразное топливо	434
Органические соединения	435
160. Общая характеристика органических соединений	435
161. Отличительные особенности органических соединений	437
162. Теория химического строения органических соединений	438
163. Классификация органических соединений	449
164. Предельные (насыщенные) углеводороды	452

165. Непредельные (ненасыщенные) углеводороды	455
166. Предельные циклические углеводороды	458
167. Ароматические углеводороды	459
168. Галогенпроизводные углеводородов	463
169. Спирты и фенолы	464
170. Простые эфиры	468
171. Альдегиды и кетоны	468
172. Карбоновые кислоты	471
173. Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры	473
174. Углеводы	475
175. Амины	480
176. Аминокислоты и белки	482
177. Природные и синтетические высокомолекулярные соединения (полимеры)	483
Кремний	491
178. Кремний в природе. Получение и свойства кремния	491
179. Соединения кремния с водородом и галогенами	494
180. Дioxid кремния	495
181. Кремниевые кислоты и их соли	496
182. Стекло	498
183. Керамика	500
184. Цемент	501
185. Кремнийорганические соединения	503
Германий, олово, свинец	504
186. Германий	504
187. Олово	505
188. Свинец	509
189. Свинцовый аккумулятор	512
Глава XVI. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. СПЛАВЫ	513
190. Физические и химические свойства металлов. Электронное строение металлов, изоляторов и полупроводников	513
191. Кристаллическое строение металлов	519
192. Добыча металлов из руд	521
193. Получение металлов высокой чистоты	524
194. Сплавы	525
195. Диаграммы состояния металлических систем	526
196. Коррозия металлов	535
Глава XVII. ПЕРВАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	543
Щелочные металлы	543
197. Щелочные металлы в природе. Получение и свойства щелочных металлов	544
198. Натрий	547

199. Калий	550
Подгруппа меди	551
200. Медь	552
201. Серебро	558
202. Золото	561
Глава XVIII. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	563
203. Основные положения координационной теории	564
204. Основные типы и номенклатура комплексных соединений	568
205. Пространственное строение и изомерия комплексных соединений	572
206. Природа химической связи в комплексных соединениях	575
207. Диссоциация комплексных соединений в растворах	581
208. Влияние координации на свойства лигандов и центрального атома.	584
Взаимное влияние лигандов	
Глава XIX. ВТОРАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	587
Главная подгруппа второй группы	587
209. Бериллий	589
210. Магний	592
211. Кальций	594
212. Жесткость природных вод и ее устранение	596
213. Стронций. Барий	599
Побочная подгруппа второй группы	599
214. Цинк	600
215. Кадмий	604
216. Ртуть	605
Глава XX. ТРЕТЬЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	608
Главная подгруппа третьей группы	608
217. Бор	609
218. Алюминий	613
219. Галлий. Индий. Таллий	618
Побочная подгруппа третьей группы. Лантаноиды. Actиноиды	619
220. Подгруппа скандия	620
221. Лантаноиды	621
222. Actиноиды	623
Глава XXI. ПОБОЧНЫЕ ПОДГРУППЫ ЧЕТВЕРТОЙ, ПЯТОЙ, ШЕСТОЙ И СЕДЬМОЙ ГРУПП	625
223. Общая характеристика переходных элементов	625
Подгруппа титана	627
224. Титан	628
225. Цирконий. Гафний	630
Подгруппа ванадия	631
226. Ванадий	631
227. Ниобий, Тантал	632

Подгруппа хрома	633
228. Хром	633
229. Молибден	638
230. Вольфрам	640
Подгруппа марганца	641
231. Марганец	642
232. Рений	645
Глава XXII. ВОСЬМАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	646
Благородные газы	646
233. Общая характеристика благородных газов	646
234. Гелий	648
235. Неон. Аргон	649
Побочная подгруппа восьмой группы	649
Семейство железа	650
236. Железо. Нахождение в природе	650
237. Значение железа и его сплавов в технике. Развитие металлургии в СССР	651
238. Физические свойства железа. Диаграмма состояния системы железо — углерод	652
239. Производство чугуна и стали	658
240. Термическая обработка стали	662
241. Сплавы железа	664
242. Химические свойства железа. Соединения железа	667
243. Кобальт	672
244. Никель	673
Платиновые металлы	676
245. Общая характеристика платиновых металлов	676
246. Платина	677
247. Палладий. Иридий	678
Приложение	680
Литература для углубленного изучения общей и неорганической химии	683
Именной указатель	685
Предметный указатель	687

Именной указатель

Авогадро А. 23—26, 29, 31, 308	Бекетов Н. Н. 283
Андрюханов К. А. 503	Беккерель А. 55
Аносов П. П. 652, 658	Бертло М. 436
Аррениус С. 225, 226, 228	Берцелиус И. Я. 35, 37, 109, 436
Багратион П. Р. 562	Бойль Р. 27
Базаров А. И. 427	Бор Н. 61, 64—67, 70, 72, 77
Балков А. А. 658	Бройль де Л. 68, 69, 71, 73—75
Бердн И. П. 658	Броун Р. 308

Буабодрая де Л. 53
Буссенго Ж. 403
Бутлеров А. М. 110, 111, 113, 436,
438, 587
Вааге П. 165
Ван-дер-Ваальс И. Д. 150, 420
Вант-Гофф Я. Г. 218, 223, 225, 226,
228
Веймарн П. П. 306
Велер Ф. 436, 613
Верядский В. И. 20
Вернер А. 564—566, 572—574
Винклер К. А. 53, 504
Власенко Г. Я. 307
Гедройц К. К. 313
Гей-Люссак Ж. Л. 23, 24, 29, 31, 224
Гейтлер В. 113—115
Генри В. 214, 215
Гесс Г. И. 161—163, 193
Гиббс Дж. У. 191—194, 267, 268, 271,
279, 300, 301, 395, 429, 526, 653
Глаубер И. Р. 376
Гринберг А. А. 585, 587
Грыз Т. 305
Гульдберг К. М. 165
Дальтон Д. 21, 22, 28
Давиэль Д. Ф. 265, 268, 269
Дебай П. 119
Девиссон К. Д. 68
Дерягин Б. В. 307, 322, 324
Джармер Л. Х. 68
Дубинин М. М. 312, 316
Дьюар Дж. 362, 561
Дэви Г. 109, 110, 543
Дюлонг П. Л. 32, 33, 35
Жансен П. 648
Жолли-Кюри Ф. 105, 106
Зееман П. 80
Зелинский Н. Д. 312, 460
Зинин Н. Н. 481
Зоммерфельд А. 66
Каблуков И. А. 226

Кавендиш Г. 330
Казанский Б. А. 460
Канниширо С. 31, 32
Кекуле А. 459, 463
Кирхгоф К. С. 478
Клапейрон Б. 28, 44, 218
Клаус К. К. 676
Клечковский В. М. 88—91, 93
Кольбе Г. 436
Консен 317
Коссель В. 113, 575
Кумант Э. Л. 312
Кураков Н. С. 22, 536
Курчатов И. В. 107
Кучеров М. Г. 470
Кюри И. 105, 106
Кюри П. 56
Кюри-Склодовская М. 55, 56
Лагузье А. Л. 16, 330, 363
Ландау Л. Д. 322, 324
Лебедев С. В. 488
Ле Шателье А. Л. 179, 181, 182, 198,
203, 211, 219, 221, 245, 248, 252,
637, 652
Либих Ю. 113, 403
Ловиц Т. В. 215, 422
Локьер Д. Н. 648
Ломоносов М. В. 14—17, 399
Лондон Ф. 113, 115
Льюис Дж. Н. 113
Магнус А. 575
Мариотт Э. 27
Марковников В. В. 438, 458
Мартен П. 660
Менделеев Д. И. 18, 28, 33, 44, 46, 48,
50—55, 59, 203, 209, 218, 435,
504, 645
Мозли Г. 59
Морозов Н. А. 647
Некрасов Б. В. 587
Никольский Б. П. 315
Нильсон Л. Ф. 53

Овербек 322
 Осмонд Ф. 652
 Оствальд В. 231
 Павлов М. А. 658
 Парацельс 330
 Паули В. 83, 85, 136, 140, 516
 Пере М. 545
 Перрен Ж. 308
 Песков Н. П. 301
 Писаржевский Л. В. 380
 Планк М. 61, 62, 65—67
 Плато А. Ф. 460
 Порят Л. 309
 Пристли Д. 363
 Приишников Д. Н. 403
 Пти А. 32, 33, 35
 Рамзай У. 647
 Рауль Ф. М. 219, 220, 222, 223, 225, 528
 Ребиндер П. А. 325, 328, 329
 Резерфорд Э. 56—61, 72 Рейсе Ф.
 Ф. 318 Рэлей Дж. 647
 Семенов Н. Н. 175 Сиборг Г. 107
 Смолуховский М. 308 Содди Ф.
 57 Стокс Д. Г. 309 Столетов А. Г.,
 62

Тартаковский П. С. 68
 Томсон Дж. Дж. 55, 57
 Томсон Дж. П. 68
 Фаворский А. Е. 458
 Фарадей М. 289
 Фелинг Г. 469
 Фервей 322
 Ферсман А. Е. 20, 343
 Филиппс 485
 Флеров Г. Н. 92, 107
 Флодин П. 309
 Фрумкин А. Н. 295
 Хунд Ф. 87, 134, 142, 577, 578
 Цвет М. С. 315, 316
 Циглер К. 485
 Чедвик Д. 59
 Чернов Д. К. 652
 Черняев И. И. 586
 Чугаев Л. А. 569, 570, 586
 Швейццо 480
 Шееле К. В. 345, 363, 638
 Шилов Н. А. 313
 Шредингер Э. 69, 79—82, 113, 115
 Эйштейн А. 16, 62, 63, 66, 308
 Эндрьюс 203
 Якоби Б. С. 265, 268, 269, 292

Предметный указатель

Абсорбция 310
 Авогадро постоянная 25
 Агит 495
 Адденды см. Литания
 Адсорбенты см. Сорбенты
 Адсорбция 309 сл., 422
 динамическая 313
 ионообменная 313 сл.
 молекулярная 309 сл.
 статическая 313
 Азидоводород 394
 Азиды 394
 Азот 384 сл.
 Иодистый 387

круговорот в природе 402, 403
 оксиды 125, 126, 394 сл.
 термодинамические характеристики
 194
 получение 385
 растворимость 215
 фторид 387
 хлористый 387
 электроотрицательность 118
 Азотирование 664
 Азотистая кислота 231, 262, 263, 398
 Азотистоводородная кислота 394
 Азотная кислота 234, 399 сл.
 получение 402

соли 401
Аквacomплексы 568, 585
Аккумулятор(ы) 264
железо-никелевые 675
кадмиево-никелевые 675
свинцовый 512, 513
серебряно-цинковые 559
Активация энергии 167
Активированный комплекс 169
Активность ионов 233, 234, 242
коэффициент 233, 242
Активный уголь 311, 312, 422
Актиний 620, 623
Актиноиды 620, 623—625
Аланин 482
Алебастр 376
Аллитирование 537, 617
Алициклические соединения 449
Алкадиены 455
Алканы 452
Алкены 455
Алкены 455
Алкоголи 467
Алкоголяты 465
Аддитивность 19, 20
Алмаз 418—420
Алунит 613
Альдегиды 450, 468 сл.
Альфа-лучи 56
Алюминаты 615, 616
Алюминий 281, 609, 613 сл.
гидрид 615
гидроксид 617
карбид 423
оксид 613, 614, 617
получение 613 614
сплавы 554, 616
сульфат 598, 618
хлорид 617
Атомная плотность 523
Атомосиликаты 492, 497
Амалгамы 606

Америций 623
Аметист 495
Амидные группы 483
Амиды металлов 387
Аминаты 568
Аминокислоты 451, 482, 483
Аминоспирты 451
Аминокислотная кислота 482
Амины 451, 480, 481
Аммиак 385 сл.
окисление 260, 386, 402
получение 385, 392, 393
строение молекулы 124, 128, 129, 132
термодинамические характеристики 194
Аммиакаты 568
Аммоний 124, 388—390
гидроксид 231, 388
нитрат 389, 390, 394
нитрит 385
сульфат 389
хлорид 390
Аммофос 410
Аморфное состояние вещества 156, 157
Амфотерные гидроксиды 39, 235, 218
оксиды 38
Анализ
дисперсионный 306
люминесцентный 604
рентгеноструктурный 153
седиментационный 309
ситовой 306
спектральный 61
физико-химический 536
Ангидриды 38
органических кислот 451
Ангидрит 376
Анид 490, 491
Анизотропия 152
Анилин 481
Аниониты 313 сл.

- Анианы 95, 225
Анод 265, 285, 287, 288
Анодное растворение 288
Анодные процессы 287, 288
Антимонаты 415
Антимониды 414
Антимонил 415
Антимонит 414
Антифризы 467
Антрацен 459, 460
Антрацит 432, 434
Апатит 403
Аргентит 558
Аргон 646, 647, 649
Ароматизация углеводородов 460
Ароматические углеводороды 459 сл.
Арсенаты 412
Арсениды 411
Арсенилы 412
Арсин 411
Асбест 497, 594
Астат 338—341
Атом(ы) 17, 55 сл.
заряд ядра 59
меченые 101
многоэлектронные 81 сл.
мостиковые 570, 591, 612, 615
размеры (радиусы) 94, 621, 622
строение 57 сл.
электронная структура 64 сл.
эффективный заряд 119
Атомная
единица массы 24 масса 24, 25
методы определения 31 сл.
теплоемкость 32
Атомное ядро 58, 59
дефект массы 99
строение 98 сл.
энергия связи 100
Атомные орбитали 83
гибридизация 129 сл.
спектры 60, 61
Атомный вес см.
Атомная масса
Аустенит 653—658
Ацетальдегид 468—471
Ацетилен 442, 444, 471, 473
Ацетиленполимер 480
Ацетон 471
Ацидокомплексы 568
Ациклические соединения 449
Аэрозоли 298
Барий 587, 588, 599
сульфат 242, 376, 599
Барит 599
Баритовая вода 599
Белки 482, 483
Бензины 453
Бензонная кислота 472
Бензол 459—463
Берилл 589
Бериллий 589 сл.
галогениды 130, 131, 590, 591
сплавы 554, 589
Берклий 623
Берлинская лазурь 670
Бертолетова соль 355
Бессемеровский процесс 660
Бета-лучи 56
Бетон 502
Бихроматы см. Дихроматы
Благородные газы 646 сл.
Бокситы 613
Болотный газ 452
Бор
галогениды 131
карбид 423, 610, 611
Бораны 611, 612
Бораты 612
Бориды 610
Борирование 610
Борные кислоты 609, 612
Борный ангидрид 499, 612
Бороводороды 611, 612

Браунит 642
Бром 338 сл.
Бромиды 353
Бромная кислота 359
Бромноватая кислота 358, 359
Бромноватистая кислота 358
Бромоводород 194, 347, 349, 352
Бронзы 554, 605
Броуновское движение 308
Бура 215, 613
Вакасии 155
Валентная зона 516—518
Валентность 33—35
Валентные
схемы 116, 117, 133 сл.
углы 129
Валентных связей метод 133 сл.,
579—581
Валадаты 632
Валадий 631, 632
Ван-дер-Ваальса силы 150
Вещество (в)
аморфное состояние 156, 157
двуматитные 136
жидкое состояние 157, 158
коллоидное состояние 290
кристаллическое состояние 151 сл.
неорганические 37
органические 37, 450 сл.
парамагнитные 136
Взаеси 298, 308
Виноградный сахар 475
Вискоза 480
Висмут 384, 415—417
Висмутаты 417
Висмутил 416
Висмутин 416
Висмутовая охра 415
Висмутовый блеск 415
Виталлиум 672
Витерит 599
Вода 197 сл.

аммиачная 390
баритовая 599
газовая 390
давление пара 201, 202
диаграмма состояния 200—203
диссоциация термическая 203
электролитическая 243, 244
жесткость 197, 596—599
известковая 426, 596
ионное произведение 243
кристаллизационная 209
обессоливание 598
образование из простых веществ 175,
333, 334
строение 128, 129, 132, 198—200
термодинамические характеристики
194
тяжелая 204, 205
физические свойства 197—200, 205
химические свойства 203, 204
хлорная 342
Водород 330 сл.
атомарный 335
изотопы 330
пероксид 231, 335 сл.
получение 331
растворимость 215
свойства 331 сл.
Водородная(ный) коррозия 332
показатель 244
связь 147—149, 199, 349, 464
шкала 272
электрод 272, 273
Водяной газ 435
Воздух 361 сл.
Воздушный газ 434
Волновая функция 69, 70, 75 сл., 116,
136—138
Волокно(а)
искусственное 480, 491
ацетатное 480
вискозное 480

натуральные 491
Волокно(а)
синтетические 491
стеклянное 500
химические 491
Вольфрам 633, 640, 641
Вольфраматы 640
Вольфрамит 640
Вольфрамовая кислота 640
Восстановители 257, 261
Восстановление 257 сл.
Вулканизация 369, 488
Выветривание 498
Высокомолекулярные соединения
304, 305, 483 сл.
Выход реакции 178
Вязкость структурная 327
Гадолиний 621
Газ(ы)
благородные 362, 646 сл.
болотный 452
водяной 435
воздушный 434
генераторные 434, 435
гемучий 333
инертные 362, 646 сл.
коксовый 435
мольный объем 26
паровоздушный 435
парциальное давление 28, 29
плотность относительная 26
природный 433, 434
растворимость 213—215
рудничный 452
смешанный 435
электронный 517
Газификация твердого топлива 434,
435
Газовая постоянная 28
Газообразное топливо 433—435
Галлий 53, 609, 618, 619
Галмел 600.

Галогенпроизводные углеводородов
450, 452, 461, 463, 464
Галогены 338 сл.
получение 345 сл.
свойства
физические 340 сл.
химические 342 сл.
Гальванические элементы см.
Аккумуляторы, Элементы
гальванические
Гальванопластика 292
Гальваностегия 292
Гамма-лучи 56
Гарт 414, 509
Гаусманит 642
Гафний 59, 627, 630, 631
Гексафторокремниевая кислота 350,
494, 495
Гексахлоропитионовая кислота 678
Гелеобразование 300
Гели 299
Гелий 646 сл.
Гель-фильтрация 309
Гель-хроматография 309
Гемоглобин 430, 563, 570
Генераторные газы 434, 435
Германаты 504
Германий 53, 54, 417, 504, 505
Германоодороды 504
Гетерогенные
реакции 163, 172, 173
системы 163
Гетерогенный катализ 171, 172
Гетерополиокислоты 571, 640
Гетероциклические соединения 450
Гибридизация атомных орбиталей
129 сл.
Гидразин 393
Гидратация 208—210
Гидраты 208 сл., 228
Гидрид(ы) 333
висмута 416

кальция 588, 595
мышьяка 411
сурьмы 414
щелочноземельных металлов 588
щелочных металлов 546
Гидрогенизация 334, 474
Гидрозоли 299
Гидрокарбонаты 425
Гидроксиды 39
Гидроксиламин 394
Гидроксоалюминаты 616, 617
Гидроксобериллаты 589, 592
Гидроксокомплексы 568
Гидроксоплюмбиты 510
Гидроксостаннаты 507
Гидроксостанниты 506
Гидроксоцинкаты 603
Гидролиз 249
сложных эфиров 473—475
солей 249 сл.
хлора 353
Гидрометаллургия 522
Гидросульфаты 376
Гидросульфиты 373
Гидрофосфаты 407
Гидросульфит 387
Гидрохлориты 354
Гипс 376, 378
Глизуль. 501, 623, 630
Глуберова соль 215, 374
Глет 510
Глинозем 613, 617
Глицерин 467, 474
Глюкоза 466, 475, 476
Гольмий 621
Гомогенные
 реакции 163, 164
 системы 163
Гомогенный катализ 171
Гомологи 441
Гомологические ряды 441, 453, 455
Горение 364

Гормоны 436
Графит 154, 418—421
Гремучий газ 333
Гуттаперча 487
Давление
 водяного пара 201, 202
 газа парциальное 28, 29
 диссоциации 595
 критическое 203
 осмотическое 217—219, 223, 224
 пара растворов 219 сл.
Дакрон 490
Двойной электрический слой 318 сл.
Двусерная кислота 377
Двуурановая кислота 625
Двафосфорная кислота 408, 409
Двухромовая кислота 635
Дегидрирование углеводородов 456
Дейтерий 101, 108, 330
Декстрин 479
Десорбция 312, 313
Дефект массы 99
Дефолианты 392
Диаграмма (ы) состояния
 воды 200 сл.
 металлических систем 526 сл.
 системы железа — углерод 652 сл.
Диаграммы состав — свойство 535,
 536
Диализ 305, 306
Диамагнитные вещества 136
Дибораи 611, 612
Дикетоны 451
Диолефины 455
Диполь(ы) 119 мгновенные 150, 151
 наведенные (индуцированные) 150
Дипольный момент 119
Дисахариды 477, 478
Дислокации 155, 156, 520, 521
Дисперсионная среда 296
Дисперсионный анализ 306 сл.
Дисперсная фаза 296

Дисперсные системы 295 сл.
коагуляция 301, 320 сл.
стабилизация 303, 320 сл.
Дисперсные системы
структурообразование 325 сл.
устойчивость 301, 320 сл.
Диспрозий 621
Диспропорционирование 263
Диссоциация
комплексных соединений 581 сл.
константа 229 сл.
степень 228, 229, 232
термическая 203, 263
фотохимическая 174
электролитическая 225 сл.
Дисульфаты 377
Диураты 625
Диураловая кислота 625
Дифильные молекулы 303, 304, 311
Дифосфаты 409
Диффузия 216, 307, 308
односторонняя 217
Дихроматы 635—637
Дитиал 431
Диэлектрики 518
Доломит 592
Доменный процесс 658—660
Дуралюмины 616
Европий 621
Емкость поглощения 314, 315
Желатинирование 300
Железный
колчедан см. Пирит
купорос 668
сурик 670
Железник
бурый 650
красный 650
магнитный 650
хромистый 633
шпатовый 426, 651
Железо 649 сл.

гидроксиды 669, 670
диаграмма состояния системы Fe-C
652 сл.
карбид см. Цементит
карбонат 426, 651, 668
карбонилы 430, 525, 671
кристаллическая решетка, 519, 652
оксиды 194, 668, 670
получение 525, 658 сл.
свойства
физические 652, 653
химические 667 сл.
сплавы 651, 664 сл.
сульфаты 668, 669
хлорид 669
цианистые соединения 670, 671
Желтая кровяная соль 670
Жесткость воды 197, 596—599
Жидкости, строение 157, 158
Жидкость Фелинга 469
Жиры 474, 475
Закон(ы)
Авогадро 23—26, 31
Бойля — Мариотта 27
Вант-Гоффа 218, 223, 225, 226
Гей-Люссака 23, 27, 29, 31
Генри 214
Гесса 161—163, 193
действия масс 165, 166
кратных отношений 21—23
объемных отношений (Гей-
Люссака) 23, 27, 29, 31
парциальных давлений (Дальтона)
28, 29, 31
периодический Менделеева 46 сл.,
59, 88
постоянства граничных углов 152
состава 20—22
разбавления (Оствальда) 231
распределения 212, 311
Рауля 219, 220, 222
сохранения массы вещества 15 16,

22
энергии 159, 188
Стокса 309
эквивалентов 30, 31
электролиза 289, 290
Застудивание 305
Золи 299
Золотая кислота 563
Золото 552, 561—563
сухальное 508
Изотохлористоводородная кислота 563
Зонная плавка 524, 525
Известковая вода 426, 596
Известняк 425, 594, 595
Известь
белильная 355
гашеная 596
жженая 595
натронная 385
погашеная 595
хлорная 355
Известняк 425, 594, 595
Изобарный (изобарно-изотермический) потенциал см.
Энергия Гиббса
Изомерия 113, 437, 445 сл.
комплексных соединений 572 сл.
Изомеры 113, 445 сл.
Изополекислоты 570
Изопрен 456, 487
Изотонический коэффициент 223, 224
Изотопы 100, 101
Изъяснит 628
Игвар 674
Ингибиторы коррозии 542
Индий 609, 618, 619
Индикаторы 244, 245
изотопные 101
Инертные газы см. благородные газы
Инкаль 673

Инсектициды 414, 464
Иод 338 сл.
кислородные соединения 358, 359
нитрид 387
Иодиды 353
Иодная кислота 359
Иодноватая кислота 358, 359
Иодноватистая кислота 358
Иодоводород 194, 234, 347 сл.
Иониты 313 сл., 598, 599
Ионная
атмосфера 232
связь 113, 143 сл.
сила 233
Ионное произведение воды 243
Ионно-молекулярные уравнения 237 сл.
Ионы 95, 225 сл.
биполярные 482
комплексные 557, 558, 560, 561, 564 сл.
поляризация 145—147, 575
Ионные
равновесия 245 сл.
радиусы 95, 622
решетки 153, 154
Иридий 650, 676, 679
Иттербий 621
Иттрий 620, 621
Кадмий 599, 600, 604, 605
Кадмирование 605
Каминит 592
Кали едкое 550
Калий 543—546, 550, 551
гидроксид 550
дихромат 261, 542, 656
карбонат 427
нитрат 401
перманганат 261, 644, 645
перхлорат 356, 546
сиданат 496
сульфат 376

- хлорат 355, 356
хлорид 351
Калий
хромат 261, 542, 656
цианид 431
Калифорний 623
Каломель 274, 607
Кальций 587, 588, 594 сл.
гидрид 588, 595
гидрокарбонат 426, 596—598
гидроксид 596
карбид 391, 423, 458, 594
карбонат 242, 425, 426, 594
нитрат 402
нитрид 387
оксид 595
сульфат 241, 376
хлорид 352
цианамид 391
Кволин 497, 498
Капиллярная конденсация 310
Капрон 490
Карбамид 427, 428, 436
Карбид(ы) 423
бора 423, 610
вольфрама 641
железа см. Цементит
кальция 391, 423, 458, 594
кремния 423, 493
Карболовая кислота 468
Карбонаты 425 сл.
Карбонилы металлов 430, 525, 671
Карбоновые кислоты 450, 471—473
Карборунд см. Карбид кремния
Карбоциклические соединения 449
Карналлит 340, 550, 592
Каршотит 624
Катализ 170—172
Катализатор(ы) 170—172
Филлипса 485
Циглера 485
Катиониты 313 сл., 598
Катионы 95, 225
Катод 265, 285
Катодные процессы 286, 287
Кауперы 660
Каучук 487 сл.
Квантовое число 72 сл.
главное 73, 74
магнитное 79, 80
орбитальное 74 сл.
спиновое 81
Кварц 495, 496
Кварцевое стекло 499, 500
Квасцы 377, 618, 635, 669
Керамика 500, 501
Керметы 639, 672
Керосины 453
Кетоны 450, 468—471
Кизельгур 495
Кинетика химическая 165
Киноварь 605
Кислород 361 сл.
растворимость 215
строение молекулы 142, 143
фторид 353
Кислоты 39, 40, 234, 235, 237
Клитраты 204, 648
Клетчатка 479
Коагуляция 301, 320 сл.
порог 323
Кобальт 649, 650, 672, 673
Кобальтовый
блеск 672
шпекс 672
Ковалентная связь см. Химическая
связь
Кокс 421
торфяной 433
Коллоидные растворы 302 сл.
старение 327
Коллоиды 302 сл.
ассоциативные 303
защитные 303

популяция 301, 320 сл.
гидрофильные 304
гидрофобные 302
мембранные 303
необратимые 302
обратимые 304
перезарядка 319
Кольчедан
железный см. Пирит
медный 552
никельжелезистый 410
серный см. Пирит
углистый 377
флюидационный 377
Комплексные
ионы 556—558, 560, 561, 563 сл.
соединения 556—558, 560, 561, 563
сл.
изомерия 572 сл.
помякнутость 568 сл.
строение 564, 572 сл.
устойчивость 581 сл.
Комплексоны 563
Конвертор 660
Конденсация калийная 310
Константа
Генри 214
гидролиза 250
диссоциации 229—231
нестойкости 582
скорости реакции 165, 166
устойчивости 523
химического равновесия 177 сл.
Константан 554, 674
Конформации 442
Концентрация
влияние на скорость реакций 165 сл.
равновесия 177
растворов 206, 207
Координационная
сфера 564
теория 564 сл.

Координационное число 154, 564,
566
Координационно-насыщенные
соединения 567
Копель 554
Коррозия
водородная 332
металлов 536 сл.
ингибиторы 542
Корунд 194, 617
Коэффициент
активности 233, 242
Генри 214
изотопический 223, 224
распределения 213
растворимости 210
температурный скорости реакции 168
Красная кровяная соль 670
Крахмал 478, 479
Крекинг 456, 457
Кремень 495
Кремнезем 491, 495
Кремнефтористоводородная кислота
350, 494
Кремниевые кислоты 496 сл.
Кремний 417, 491 сл.
диоксид 194, 491, 495, 496
карбид 423, 493
Кремнийорганические соединения
451, 503, 504
Криолит 340, 614
Криоскопическая постоянная 222
Криштон 646—648
Кристаллиты 520
Кристаллические решетки 152—155,
519
Кристаллогидраты 209, 210
Кристаллы 151—156, 519—521
дефекты структуры 155, 156, 520, 521
строение 152—155, 519 сл.
элементарная ячейка 154, 519
Критическая

- масса 108
температура 202, 203
растворения 212
точка 202
Крон
желтый 635
зеленый 634
Ксеион 646—648
Ксеиновая кислота 648
Ксилолит 594
Купоросы 376, 377, 556, 603, 668
Куприт 555
Куприты 557, 558
Купферникель 673
Курчатовий 92, 107, 627
Кюри 623
Лавсан 473, 490, 491
Лантан 620, 621
Лантановое сжатие 621
Лантаноиды (лантаниды) 49, 619 сл.
Латексы 305
Латуни 554
Лед 199, 200
сухой 424
Лиганды 564 сл.
взаимное влияние 586, 587
влияние координации на свойства
584, 585
моно- и полидентатные 567
Лиганды 299
Литий 543—546
Лоуренсий 623
Люмивесценция 159, 604
Люминофоры 604
Лютеций 621
Ляпис 560
Магний 616
Магнетит 426, 592
Магнелия 593
Магний 587, 588, 592—594
гидроксид 593
карбонат 426, 592
нитрид 387
оксид 194, 593
силицид 494
сульфат 376, 593
хлорид 593
Мазут 454
Макросостояние 184
Малахит 425, 582, 556
Манганин 554, 642
Марганец 642—645
Марганцовая кислота 234, 645
Марганцовистая кислота 643
Мартековский процесс 660
Масло(а)
высыхающее 475
льняное 475
соляровые 454
Масса
атомная см. Атомная масса
закон сохранения 15, 16, 22
критическая 108
Масса
молекулярная см. Молекулярная
масса
молярная 25—27
эквивалентная 29, 30, 34, 43, 44
Массовая доля 206
Массовое число 99
Медный
блеск 367, 552
колчедан 552
купорос 376, 377, 556
Медь 551 сл.
ацетат 556
ацетат-арсенит 556
гидроксид 242, 555
комплексные соединения 556—558
нитрат 556
оксиды 555
сплавы 553, 554
сульфат 376, 377, 555, 556
сульфиды 242, 552, 554

хлориды 555, 556
электрорефинирование 291, 292
Межмолекулярное взаимодействие 149 сл.
Мел 425, 594
Мельхиоры 554
Менделеев 92, 107, 623
Мергели 501
Металлоалюминиевая кислота 617
Металлоиды 37
Металлоорганические соединения 451, 455
Металлотермия 523
Металлургия 522
 порошковая 638
Металлы 37, 261, 513 сл.
 высокой чистоты 524, 525
 добыча из руд 521 сл.
 коррозия 536 сл.
 кристаллическое строение 519—521
 пластичность 282
 пластичность 513, 517, 520, 521
 пластиновые 650, 676 сл.
 редкоземельные 619 сл.
 ряд напряжений 281—284
 тугоплавкие 631
 черные 651
 щелочноземельные 588 сл.
 щелочные 543 сл.
 электродные потенциалы 281
 электронное строение 513 сл.
Метал 215, 439, 440, 452
Металлот 464, 466
Метафосфаты 408
Метафосфорные кислоты 408
Метод
 валентных связей 113 сл., 579 сл.
 молекулярных орбиталей 135 сл., 395, 515, 581
 положения валентных схем 133 сл.
Микросостояние 184
Микроудобрения 558

Микроэлементы 558
Мицеллы 303, 304, 318
Митметалл 622
Молекула(ы) 17
 активные 167
 ассоциация 149
 дифильные 303, 304, 311
 неполярные 118 сл.
 полярные 118 сл., 227
 строение 109 сл.
 электродефицитные 590, 611, 615
Молекулярная масса 24, 26—28, 36, 43
 методы определения 24, 26—28, 218, 222
Молекулярные орбитали 136 сл.
Молибдаты 639, 640
Молибден 633, 638—640
Молибденит 638
Молибденовая кислота 639
Молибденовый блеск 638
Молочная кислота 446, 447, 473
Моль 25
Молярная доля 206 масса 25—28
Молярный объем газа 26
Молярность 207
Молярность 207
Монацит 619
Монель-металл 674
Моносахариды 475—477
Мочевина 427, 428, 436
Мрамор 425, 594
Мушья 670
Муравьиная кислота 429, 471
Муравьиный альдегид 470, 489
Мышьяк 384, 410 сл.
Мышьяковая кислота 412
Мышьяковистая кислота 412
Мышьяковистый колчедан 410
Мышьяковистое зеркало 411
Мышьяково-никелевый блеск 673
Набухание 305

- Надкислоты см. Пероксокислоты
Надсерная кислота см.
Пероксодисерная кислота
Найлон 490
Настурин 624
Натр едкий 548 см. Также Натрий
гидроксид
Натрий 543 сл.
гидрокарбонат 427
гидроксид 548—550
карбонат 426, 427
надперекись 548
нитрат 384, 401
оксид 547
пероксид 548
получение 545
силикат 496
сульфат 215, 376
супероксид 548
тросульфат 215, 380, 381
хлорид 154, 340, 351
цианид 431
Нафталин 459, 460
Нашатырный спирт 386
Нашатырь 390
Нейзильберы 554
Нейтрализации реакции 237—240
Нейтрон 98, 99
Неметаллы 37, 261
Неодим 621
Неон 647, 649
Непредельные соединения 449, 455
сл.
Нестукий 107, 623
Нефелин 613
Нефть 433, 434, 453, 458
Никелин 674
Никель 649, 650, 673—675
карбонил 430, 525, 675
сплавы 673, 674
Нимоник 673
Ниобий 631—633
Нитраты 401, 402
Нитриды 387
Нитриты 398
Нитрование 401, 461
Нитроглицерин 467
Нитрон 487
Нитроний 398
Нитросоединения 451, 461
Нитрофоска 410
Нитроцеллюлоза 480
Нитроэтиленгликоль 467
Нихром 674
Нобелий 623
Нормальность растворов 207
Нуклоны 103
Обессоливание (опреснение) воды
204, 219, 598
Обогащение руд 522, 523
Озон 364—366
Окисление 257 сл.
Окисленность 255, 256
Окислители 257, 261, 262
Окислительно-восстановительная
двойственность 262, 263
Окислительно-восстановительные
реакции 256 сл.
Оксиды 37-39
Оксикислоты (спиртокислоты) 451,
473
Октавовое число 454, 455
Олеум 377
Олефины 455
Олифа 475
Олово 417, 505—509
аллотропия 505
сплавы 505, 554
Оловянная кислота 506
Оловянные кислоты 507, 508
Оловянный камень 505
Омыление 474
Орбитали см. Атомные орбитали,
Молекулярные орбитали

Органические соединения 37, 435 сл.
азотсодержащие 451, 480—483
гетероциклические 449
ароматические 449, 459 сл.
циклические 449
галогенпроизводные углеводородов
450, 452, 463, 464
гетероциклические 450
гидрогенодородсодержащие 450, 451, 464
сл..
классификация 449—452
строение 438 сл.
Органоэфиры 299
Орлон 487
Ортоборная кислота 612
Ортоводная кислота 359
Ортоклад 497
Ортокремниевая кислота 496, 503
Ортофосфаты 407
Ортофосфорная кислота 231, 407
Осний 649, 676, 677
Осмос 215 сл.
обратный 218, 219
Осмотическое давление 217, 218
Основания 40, 41, 235, 237
Палладий 649, 676, 678, 679
Парамагнитные вещества 136
Парафин 454
Парафины 452
Парижская зелень 556
Парциальное давление 28, 29
Пластичность металлов 282
Пены 298
Пептидные группы 483
Пептизация 327
Перброматы 359
Пергидроль 335
Перекиси см.
Пероксиды
Перенапряжение 287, 294, 295
Периодаты 359
Периодическая система элементов

48 сл., 83 сл.
Периодический закон 46 сл., 59, 88
Перлит 656
Перлон 490
Пермаллой 674
Перманганаты 644, 645
Пероксиды 39, 337
Пероксодвухсерная кислота 336, 380
Пероксокислоты 40, 336, 380
Перренаты 646
Персульфаты 380
Перхлораты 350
Петролейный эфир 453
Пикрит 367, 371, 651
Пирролизит 642
Пирометаллургия 522
Пиросерная (двухсерная) кислота 377
Пиросульфаты (дисульфаты) 377
Пирофосфаты (дифосфаты) 409
Пирофосфорная (двухфосфорная)
кислота 408, 409
Пи-связь 42, 443, 444
Плавиковая кислота 231, 349, 350
Плавиковый шпат 340
Пластмассы 484 сл.
Платина 521, 650, 676—678
Платинит 674
Платиновая кислота 678
Платиновые металлы 650, 676 сл.
Платинохлористоводородная кислота
678
Плотность
вероятности 69
газа относительная 26
тока 226
Плутоний 107, 623
Пломбаты. 5.11
Пломбеты 510
Поваренная соль см. Натрий хлорид
Поверхностная энергия 300
Поверхностно-активные вещества
309, 311

- Поверхностное натяжение 300, 310;
Поверхностно-инактивные
вещества, 310
Пограничное натяжение 300, 311
Позитрон 103
Полевые шпаты 497
Полиакрилаты 486, 487
Полнакрилонитрил 486, 487
Полиамиды 483, 490, 491
Поливинилхлорид (полихлорвинил)
486
Полигалогиениды 571
Поликонденсация 483, 489, 490
Полимеризация 483 сл.
Полимеры 149, 483 сл., 574, 591, 615
Полипептиды 483
Полипропилен 485, 486
Полисахариды 478—480
Полистирол 486
Полисульфиды 371
Политетрафторотилеи 486
Политионаты 381
Политионовые кислоты 381
Полифосфаты 408
Полифосфорные кислоты 408
Полиэтилен 484, 485
Полюми 56, 359
Полупроводники 518, 519
Полупроницаемые перегородки 216,
217
Поляризация
ионов 145 сл., 575
электрохимическая 293, 294
Постоянная
Авогадро 25
газовая 28
криоскопическая 222
Плавка 62
збуллиоскопическая 222
Поступы Бора 64, 65
Поташ 427
Потенциал
изоберный (изоберно-
изотермический) см. Энергия
Гиббса
ионизации 95 сл.
межфазовый 318
электродный 270 сл.
электрокинетический 319
Правило(а)
Дюлонга и Пти 32, 33
Клечковского 89 сл.
Хунда 87, 577, 578
Празмоды 621
Предельные соединения 449, 452 сл.
Преципитат 410
Принцип
Ле Шателье 181, 182, 198, 203, 211,
219, 22), 245, 248, 252, 637
Паули 83 сл., 136, 140
Припой 505
Природный газ 433, 434
Произведение растворимости 241, 242
Прометий 60, 621
Пропан 440, 453
Пропионовая кислота 471
Протактиний 623
Протий 330
Протон 35, 36
Равновесие
ионное 229 сл., 245 сл.
химическое 176 сл.
Радий 56, 57, 577, 578
Радикалы 173
Радиоактивность 55 сл., 101 сл.
искусственная 105 сл.
Радиоактивные ряды 104, 105
Радон 57, 646, 647
Растворы 205 сл.
давление пара 219, 220
замораживание 220 сл.
кипение 220 сл.
коллоидные 302 сл.
концентрация 206, 207

насыщенные 206
осмотическое давление 217, 218
перенасыщенные 215
электродитов 223 сл.
Растворимость 210 сл., 239
Реактив Швейцера 480
Реакция(и)
Зигина 481
Кучерова 470
нейтрализация 237—240
питования 401, 461
окисления-восстановления 256 сл.
поликонденсации 483, 489 сл.
полимеризации 273—240, 457, 483
сл.
серебряного зеркала 469
сульфирования 461
цепные 108, 173—175
Редкоземельные металлы 619 сл.
Резина 319, 330, 488
Резиновая кислота 646
Рений 59, 641, 645, 646
Родий 649, 650, 676
Ртуть 599, 600, 605-608
хлориды 274, 607, 608
Рубидий 543 сл.
Рубин 617
Руды 521, 522
обогащение 522, 523
Рутений 649, 650, 676
Рутил 628
Ряд(ы)
гемологические 441, 453, 455
напряжений металлов 281 сл.
радиоактивные 104, 105
электрохимический 577
Сажа 329, 330, 422
Салициловая кислота 373
Самарий 621
Сапфир 617
Сахара 475 сл.
Сахароза 477, 488

Сантец 417, 509 сл.
хромат 635
Свинцовый
аккумулятор 512, 513
блеск 367, 509
сахар 511
Связь химическая см. Химическая
связь
Седиментационный анализ 309
Седиментация 309
Селен 359, 360, 382, 383
Селенаты 383
Селениды 382
Селенистая кислота 382, 383
Селеновая кислота 383
Селеноводород 382
Селитры 384, 391, 401
Сера 359, 360, 367 сл.
галогениды 381
диоксид 194, 371, 372, 377—379
моноклиная 367, 368
пластическая 368
получение 367
ромбическая 367, 368
триоксид 194, 373, 374
Серебро 551, 552, 558—561
бромид 242, 560, 561
нитрид 242, 560
комплексные соединения 560, 561
хлорид 242, 352, 560
Серебряный блеск 552
Серная кислота 234, 374 сл.
получение 377 сл.
Сернистая кислота 231, 372, 373
Сернистый газ см.
Сера диоксид
Серный цвет 367
Сероводород 231, 369 сл.
Сероуглерод 431
Сефдекс 309
Сигма-связь 127
Сиккативы 475

- Силаны 494
Силикатель 312, 496
Силикаты 491, 492, 469—498
Силициды 493
Силумены 660
Сильвин 340
Сильвинит 650
Синильная кислота 231, 431
Системы
гетерогенные 163
гомогенные 163
капиллярно-дисперсные 300
Ситаллы 500
Скандий 620
Слюды 497
Смола(ы)
конденсационные 489 сл.
Смола(ы)
перхлорвиниловая 486
полиамидные 490, 491
полимеризационные 484 сл.
полиэфирные 490
фенолоформальдегидные 489
Сода 426, 427
диутлекислая 427
кальцинированная 427
каустическая 548
См. также
Натрий гидроксид
Соединения
высокомолекулярные 304, 305, 483
сл.
комплексные 556—558, 560, 561, 563
сл.
кремнийорганические 451, 503, 504
металлорганические 451, 455
неорганические 37
органические 37, 435 сл.
переменного состава 22, 23
келитные 568, 569
элементарные 437, 451, 455
Соли 41—43, 236
гидролиз 249 сл.
двойные 41
кислые 41, 42, 236
нормальные 41
основные 41, 42, 236
растворимость 239
смешанные 41
средние 41
Солод 466
Сольватация 209
Сольваты 209, 228
Солная кислота 234, 350, 351
Сорбенты 309
Сорбция 309 сл.
Спайность 152
Спектрохимический ряд 577
Спектры 60, 61
Спин 81, 87, 114
Спирт(ы) 450, 464
гидролизный 467
двухатомные 467
древесный 466
метиловый 466
многоатомные 467
нашатырный 385
одноатомные 466, 467
этиловый 466, 467
Сплавы 525 сл.
диаграммы состав — свойство 535, 536
состояния 526 сл.
Сродство к электрону 98
Сталь(и) 652, 657, 660 сл.
аустенитные 665
Сталь(и)
жаропрочные 666
жаростойкие 666
закалка 662
инструментальные 665
китинная 661
конструкционные 665
легированные 665, 666

магнитные 666
нержавеющие 666
отпуск 663, 664
производство 660 сл.
раскисление 661
специальные 666
спокойная 661
термическая обработка 662—664
углеродистые 664, 665
улучшение 664
Стандартное состояние 193
Стандартные термодинамические
величины 192 сл.
электродные потенциалы 271 сл.
Станюль 505
Станкиты 506
Стекло 157, 299, 498 сл.
жидкое 496
кварцевое 499, 500
органическое 486
растворимое 496
Стеклопластики 500
Стеклопленочные электроды 315
Стеклиты 640, 672
Степень
гидролиза 250
дисперсности 297
диссоциации 228—231
полимеризации 485
Стехиометрия 31
Стибий 414
Стирол 459, 460, 486
Стронцианит 599
Стронций 577, 588, 599
Сублимация 202
Сулема 352, 607, 608
Сульфаты 376, 377
Сульфиды 370, 371
Сульфирование 461
Сульфиты 373
Сульфокислоты 461
Сульфосфат 409, 410

Сурик 512
железный 670
Сурыма 384, 414, 415
гидрид 414
оксиды 414, 415
Сурымная кислота 415
Сурымнистая кислота 415
Сурымный блеск 414
Суспензии 298, 309
Суспензии 302
Сфен 628
Таллий 608, 609, 618, 619
Талк 594
Тантал 631—633
Таутомерия 477
Теллур 360, 382, 383
Теллуриды 382
Теллуристая кислота 383
Теллуровая кислота 383
Теллуриводород 382
Температура
критическая 202, 203
растворения 212
Теория
Бора 64 сл.
координационная 564 сл.
кристаллического поля 576 сл.
протонная 237
растворов Менделеева 209, 226
химического строения Бутлерова 110
сл., 162 сл.
электролитической диссоциации 225
сл.
Тепловой эффект реакции 158 сл.
Теплоемкость атомная 32
Теплота
образования 159
растворения 208
сгорания 160
Теплотворная способность 434
Тербий 621
Терфталевая кислота 472

- Терилен 490
Термическая диссоциация 203, 263
Термохимия 159 сл.
Термодерный синтез 108, 109
Тетраборан 611
Тетратрионовая кислота 381
Тетрахлорозолотая кислота 563
Тетраэтилсвинец 455
Тетлон 346, 486
Технеций 60, 106, 641, 642
Тиксотропия 327
Тиокислоты 380, 412
Тиомышьяковая кислота 413
Тиосерная кислота 380, 381
Тиосоли 380, 381 413, 415
Тиоспирты 451
Тиосульфаты 380, 381
Тиофенолы 451
Тиоцифры 451
Типографский металл 414, 609
Титан 525, 627—629
Титановые белила 629
Титаномагнетиты 628
Тол 461
Толуол 459, 461
Топаз 495
Топливо 158 сл.
Торий 623, 624
Торф 432, 433
Трансурановые элементы 106, 107, 623
Трепел 495, 502
Трилон Б 569
Тринитротолуол 461
Тригид 101, 108, 330
Тройная точка 202
Тротил 461
Тулий 621
Турбулентная сифь 671
Тяжелая вода 204, 205
Угледорода 450, 452 сл.
ароматизация 460
ароматические 459 сл.
ацетиленовые 456 сл.
галогенпроизводные 450, 452, 461, 463, 464
дегидрирование (дегидрогенизация) 456
крекинг 456, 457
ненасыщенные (непредельные) 455 сл.
предельные 452—455
циклические 458, 459
этиленовые 455—458
Углеводы 475 сл.
Углерод 417 сл.
аллотропия 418—422
аморфный 421, 422
диоксид 194, 215, 361, 423, 424
монооксид 194, 423, 428—430
Уголь
активный 312, 313, 422
древесный 422, 434
ископаемый 432, 434
костяной 422
Угольная кислота 231, 424, 425
Удобрения минеральные 401, 402, 409, 410
Уксусная кислота 231, 471, 472
Уксусный альдегид 468, 470
Ультрамикроскоп 307
Ультрафильтры 307
Уравнение(я)
Вант-Гоффа 218
де Бройля 68, 69
ионно-молекулярные 237 сл.
Клапейрона — Менделеева 28
Планка 62
термохимические 160
химические 45
Уравнение(я)
Шредингера 69
Эйнштейна 16, 100

зависимость химические 265 сл.

Уран 623—625

Уранаты 625

Уранил 625

Уранинит 624

Ураниновая кислота 625

Фаза 163

двухмерная 296

Фенол(ы) 450, 464, 465, 467, 468, 489

Фенолаты 465

Фенопласты 489

Ферменты 172, 436

Фермиль 623

Ферраты 671

Феррит 653

Ферриты 620, 621, 671

Феррованадий 631

Ферротитан 629

Феррохром 633

Фильтры мембранные 307

Флотация 523

Флюсы 522, 659

Формалин 470

Формальдегид 470, 489

Фосген 430

Фосфаты 407, 408

Фосфин 406

Фосфоний 406

Фосфор 384, 403 сл.

аллотропия 404, 405

оксиды 407

Фосфористая кислота 407

Фосфорит 403, 594

Фосфорные кислоты 231, 401 сл.

Фотоны 62

Фототек 62

Фотоэлектрический эффект 62, 63

Франции 60, 543—545

Фреоны 346, 464

Фруктоза 475, 476

Фтор 338 сл.

кислородные соединения 194, 353

Фторалитит 340

Фторид(ы) 350

азота 387

кислорода 194, 353

Фторобериллаты 591

Фтороводород 194, 231, 347 сл.

Фторопласт см. Тефлон

Фторосиликаты 495

Фунигиды 464

Халькозин 552

Халькопирит 552

Хвостеллой 673

Хелатные соединения 568, 569

Хемосорбция 310

Химическая кинетика 165

Химическая связь 109 сл.

в комплексных соединениях

575 сл. водородная 147—149, 199,

200, 349, 464

донорно-акцепторная 125 сл.

ионная 113, 143 сл.

ковалентная 115 сл.

металлическая 517

многоцентровая 133 сл., 463, 612

направленность 127 сл.

насыщаемость 126

неполярная 118 сл.

полярная 118 сл.

Химические источники

электрической энергии 263 сл.

Химические реакции гомогенные 164

гетерогенные 164, 172, 173

каталитические 170—172

необратимые 176

обратимые 176 сл.

скорость 163 сл.

тепловой эффект 158 сл.

цепные 173—175

экзотермические 159

эндотермические 159

Хлор 338 сл.

гидролиз 353, 354

кислородные соединения 194, 353
сл.
нитрид 387
растворимость 215
Хлораты 355, 356
Хлориды 351
Хлорин 486
Хлористая кислота 356
Хлориты 356
Хлорная
вода 342
известь 355
кислота 356, 357
Хлорноватая кислота 356
Хлорноватистая кислота 353—355
Хлороводород 174, 194, 234, 347 сл.
Хром 633 сл.
Хроматография 315—318
Хроматы 635
Хромистый железняк 633
Хромовая кислота 635
Хрусталь 495, 499
Царская водка 400
Цезий 543 сл.
Целестин 599
Целлюлоза 478—480
Цемент 501, 502
глиноземистый 502
кислотоупорный 502
магнезиальный 593
Цементация 664
Цементит 653, 654
Цепные реакции 108, 173—175
Церий 621
Циклиды 431
Циановодород 231, 431
Циклоалканы 458
Циклопарафины 458
Цикл 599 сл.
гидролиз 242, 603
Цикваты 603
Цикловая обманка 367, 600

Цинковый купорос 603
Циркалон 630
Цирконий 524, 627, 630
Число
координационное 154, 564, 566
массовое 99
октановое 454, 455 Чугун 652, 657—
660, 666, 667
белый 666
высокопрочный 666, 667
ковкий 667
Чугун
производство 658—660
серый 666
Шелит 640
Шлаки 522, 659, 660
Щавелевая кислота 472
Щелочи 41
Щелочноземельные металлы 588 сл.
Щелочные металлы 543 сл.
Эбонит 369
Эбуплиноскопическая постоянная 222
Эвтектический сплав (эвтектика) 528
Эвтектика 655, 656
Эйнштейний 107, 623
Эквивалент 29—31
Эквивалентная масса 29, 34, 43, 44
Экзотермические реакции 159
Экстракция 213
Электрод(ы)
водородный 272, 273
каломельный 273, 274
стеклянные 315
хлорсеребряный 274
Электродвижущая сила 267, 268
Электродные потенциалы 270 сл.
Электрокинетические явления 318,
320
Электрокинетический потенциал 319
Электролиз 285 сл.
Электролитическая диссоциация 225
сл.

Электролитическое рафинирование
291, 292

Электролиты 225 сл.
сильные 228, 229, 232—234
слабые 228—232

Электрон(ы) 55
возбужденное состояние 84
волновая функция 69, 70
дифракция 68
заряд 55

пороскулярно-волновая
двойственность 67—69

разрывающие 139
связывающие 138
энергетические подуровни 75
уровни 73

Электронные облака 70, 74 сл.
гибридные 129 сл.
граничная поверхность 74
формы 74 сл.

Электронный
газ 517

захват 102, 103

Электронография 68

Электроосмос 318

Электроотрицательность 118, 119

Электрофорез 318

Электроэкстракция 191

Элемент(ы)

гальванические 264 сл., 601, 602 См.

также Аккумуляторы

переходные 90, 625 сл.

распространенность в природе 20
химический 18, 19, 101

Элементарно-гравитационные соединения
437, 451, 455

Элюэнты 313

Элюция 313

Эмульсии 298

Эквант 490

Эндотермические реакции 159

Энергия

активации 167

атомизации 283

внутренняя 158, 187, 188

Гиббса 191 сл., 208, 267, 269—272,
300, 301, 395, 429, 526, 653

ионизации 95 сл.

поверхностная 300

разрыва связи 109

расщепления 576, 577

свободная 191

Энтальпия 188, 189

образования 194

Энтропия 189 сл.

Эрбий 621

Этан 440, 441, 443, 453

Этанол 466, 467

Этерификация 473

Этилен 442—445, 435, 457, 458, 467,
484, 485

Этиленгликоль 467

Эфир(ы)

гидролиз 473—475

диэтиловый 468

петролейный 453

простые 450, 468

сложные 451, 465, 173 сл.

Эффект

Зеемана 80

Робиндера 329

фотоэлектрический 62, 63

Эффективный заряд атома 119

Ядерные

реакции 105 сл., 175

силы 99

Ядохимикаты 464

Ядро атомное см. Атомное ядро

Яшма 495

**Предисловие
к двадцать четвертому изданию**

В настоящем издании значения относительных атомных масс приведены в соответствии с данными Комиссии по атомным весам и ИЮПАК за 1983 г. Сведения о производстве химических продуктов в СССР даны, как правило, по состоянию на 1 января 1985 г.

С целью приближения обозначений физических величин к рекомендуемым Комиссией по электрохимии и ИЮПАК электродный потенциал, как это уже принято в некоторых отечественных руководствах по электрохимии, обозначен буквой $\mathcal{E}$ вместо ранее применявшейся буквы φ ; соответственно для стандартного электродного потенциала принято обозначение $\mathcal{E}^\circ$. При этом обозначения электродвижущей силы и ее стандартного значения остаются прежними (E и E°).

Исправлены также опечатки, замеченные в предыдущем издании книги.

**Предисловие
к двадцать третьему изданию**

В продолжение частичной переработки книги Н. Л. Глинки «Общая химия», связанной с переходом к единицам физических величин СИ, в настоящем издании уточнен ряд понятий и определений; в частности, более строго изложены §§ 9 и 10, а также § 74, посвященный способам выражения состава растворов. Для удобства читателей в приложении приведены краткие сведения о единицах СИ, таблицы для пересчета некоторых внесистемных единиц, а также значения важнейших физических постоянных. Номенклатура неорганических соединений (§ 15) рассмотрена с учетом рекомендаций Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Материал §§ 72 и 78 дополнен кратким описанием некоторых перспективных методов опреснения воды.

**Из предисловия
к шестнадцатому изданию**

Учебник профессора Н. Л. Глинки «Общая химия» выдержал при жизни автора двенадцать изданий и три после его смерти. По этому учебнику познакомились с химией многие поколения студентов, им пользовались школьники при углубленном изучении химии, к нему часто прибегали специалисты нехимических профессий. Все издания этой книги неизменно пользовались большой популярностью. Это не удивительно, ибо учебник обладал важными достоинствами. Автор умел ясно, последовательно и логично излагать учебный материал. Кроме того, книга была своего рода краткой энциклопедией общей химии — в ней нашли отражение многие

вопросы химии, в том числе и такие, которые выходили за рамки программы нехимических вузов.

Однако к настоящему времени назрела потребность в существенной переработке учебника Н. Л. Глинки. Необходимость этого связана, в первую очередь, с тем, что на протяжении последних десятилетий химическая промышленность СССР бурно развивалась, в результате чего резко усилилось проникновение химии в другие отрасли народного хозяйства и возросла ее роль в подготовке специалистов многих профессий. Этот период времени характеризовался также колоссальным ростом объема фактического материала химии, что заставляет по-новому подойти к его отбору для учебника. Наконец, интенсивно продолжался процесс превращения химии из эмпирической науки в область естествознания, покоящуюся на строгих научных основах, — прежде всего, на современных представлениях о строении вещества и на идеях термодинамики. Все эти обстоятельства привели к существенному изменению школьной программы по химии, в которой теперь предусмотрено изучение ряда вопросов, рассматривавшихся ранее лишь в высшей школе.

В настоящем издании расширены разделы, посвященные строению вещества и учению о растворах; кратко рассмотрены основные идеи химической термодинамики и методы простейших химико-термодинамических расчетов; подробнее, чем в предыдущих изданиях, изложены вопросы, связанные с окислительно-восстановительными процессами и со свойствами металлов и сплавов. При этом общий план построения учебника сохранен в основном прежним.

Заново или почти заново написаны главы III, IV (канд. хим. наук В. А. Рабинович), V (канд. хим. наук П. Н. Соколов), VI, IX (В. А. Рабинович и П. Н. Соколов), X (докт. хим. наук А. В. Маркович), XVIII (докт. хим. наук А. И. Стеценко). Главы I, VII, XI, XV, XVII, XXII переработаны и дополнены П. Н. Соколовым, II — В. А. Рабиновичем, VIII, XIII, XIV, XIX, XX, XXI — В. А. Рабиновичем и П. Н. Соколовым, XII — канд. хим. наук К. В. Котеговым, раздел «Органические соединения» (гл. XV) — канд. хим. наук З. Я. Хавиным.

ВВЕДЕНИЕ

1. Материя и ее движение. Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий нас мир со всем богатством его форм и многообразием происходящих в нем явлений.

Вся природа, весь мир объективно существуют вне и независимо от сознания человека. Мир материален; все существующее представляет собой различные виды движущейся материи, которая всегда находится в состоянии непрерывного движения, изменения, развития. Движение, как постоянное изменение, присуще материи в целом и каждой мельчайшей ее частице.

Формы движения материи разнообразны. Нагревание и охлаждение тел, излучение света, электрический ток, химические превращения, жизненные процессы — все это различные формы движения материи. Одни формы движения материи могут переходить в другие. Так, механическое движение переходит в тепловое, тепловое в химическое, химическое в электрическое и т. д. Эти переходы свидетельствуют о единстве и непрерывной связи качественно различных форм движения.

При всех разнообразных переходах одних форм движения в другие точно соблюдается основной закон природы — закон вечности материи и ее движения. Этот закон распространяется на все виды материи и все формы ее движения; ни один вид материи и ни одна форма движения не могут быть получены из ничего и превращены в ничто. Это положение подтверждено всем многовековым опытом науки.

Отдельные формы движения материи изучаются различными науками: физикой, химией, биологией и другими. Общие же законы развития природы рассматриваются материалистической диалектикой.

2. Вещества и их изменения. Предмет химии. Каждый отдельный вид материи, обладающий при данных условиях определенными физическими свойствами, например вода, железо, сера, известь, кислород, в химии называют веществом. Так, сера — это хрупкие кристаллы светло-желтого цвета, нерастворимые в воде; плотность серы $2,07 \text{ г/см}^3$, плавится она при $112,8^\circ\text{C}$. Все это — характерные физические свойства серы.

Для установления свойств вещества необходимо иметь его возможно более чистым. Иногда даже очень малое содержание примеси может привести к сильному изменению некоторых свойств вещества. Например, содержание в цинке лишь сотых долей процента железа или меди ускоряет его взаимодействие с соляной кислотой в сотни раз (см. стр. 539).

Вещества в чистом виде в природе не встречаются. Природные вещества представляют собой смеси, состоящие иногда из очень

большого числа различных веществ. Так, природная вода всегда содержит растворенные соли и газы. Когда одно из веществ содержится в смеси в преобладающем количестве, то обычно вся смесь носит его название.

Вещества, выпускаемые химической промышленностью, — химические продукты — также содержат какое-то количество примесей. Для указания степени их чистоты существуют специальные обозначения (квалификации): технический (техн.), чистый (ч.), чистый для анализа (ч. д. а.), химически чистый (х. ч.) и особо чистый (о. ч.). Продукт квалификации «технический» обычно содержит значительное количество примесей, ч. — меньше, ч. д. а. — еще меньше, х. ч. — меньше всего. С маркой о. ч. выпускаются лишь некоторые продукты. Допустимое содержание примесей в химическом продукте той или иной квалификации устанавливается специальными государственными стандартами (ГОСТами).

Чистое вещество всегда однородно, смеси же могут быть однородными или неоднородными. Однородными называют смеси, в которых ни непосредственно, ни при помощи микроскопа нельзя обнаружить частиц этих веществ вследствие ничтожно малой их величины. Такими смесями являются смеси газов, многие жидкости, некоторые сплавы.

Примерами неоднородных смесей могут служить различные горные породы, почва, мутная вода, пыльный воздух. Не всегда неоднородность смеси сразу заметна, в некоторых случаях ее можно обнаружить только при помощи микроскопа. Например, кровь с первого взгляда кажется однородной красной жидкостью, но при рассматривании ее в микроскоп видно, что она состоит из бесцветной жидкости, в которой плавают красные и белые тельца.

Повседневно можно наблюдать, что вещества подвергаются различным изменениям: свинцовая пуля, вылетевшая из ствола пистолетки, ударяясь о камень, нагревается так сильно, что свинец плавится, превращаясь в жидкость; стальной предмет во влажном воздухе покрывается ржавчиной; дрова в печи сгорают, оставляя лишь небольшую кучку золы, опавшие листья деревьев постепенно истлевают, превращаясь в перегной, и т. д.

При плавлении свинцовой пули ее механическое движение переходит в тепловое движение, но этот переход не сопровождается химическим изменением свинца — твердый и жидкий свинец представляют собой одно и то же вещество.

Иначе обстоит дело, когда свинец в результате продолжительного нагревания на воздухе превращается в оксид свинца (глет). В этом случае вместо свинца получается новое вещество с другими свойствами. Точно так же при ржавлении стали, горении дров, гниении листьев образуются новые вещества.

Явления, при которых из одних веществ образуются другие, новые вещества, называются химическими. Изучением таких

явлений занимается химия. Химия — это наука о превращениях веществ. Она изучает состав и строение веществ, зависимость свойств веществ от их состава и строения, условия и пути превращения одних веществ в другие.

Химические изменения всегда сопровождаются изменениями физическими. Поэтому химия тесно связана с физикой. Химия также связана и с биологией, поскольку биологические процессы сопровождаются непрерывными химическими превращениями. Однако химические явления не сводятся к физическим процессам, а биологические — к химическим и физическим: каждая форма движения материи имеет свои особенности.

3. Значение химии. Химия в народном хозяйстве СССР. В современной жизни, особенно в производственной деятельности человека, химия играет исключительно важную роль. Нет почти ни одной отрасли производства, не связанной с применением химии. Природа дает нам лишь исходное сырье — дерево, руду, нефть и др. Подвергая природные материалы химической переработке, получают разнообразные вещества, необходимые для сельского хозяйства, для изготовления промышленных изделий и для домашнего обихода — удобрения, металлы, пластические массы, краски, лекарственные вещества, мыло, соду и т. д. Для химической переработки природного сырья необходимо знать общие законы превращения веществ, а эти знания дает химия.

В царской России не существовало крупной химической промышленности. Это сильно сказывалось на состоянии русской химической науки, не имевшей материальной базы для своего развития. Научные исследования лишь в редких случаях встречали поддержку со стороны государства. Однако, несмотря на крайне неблагоприятные условия работы, русские ученые-химики внесли крупнейший вклад в мировую химическую науку.

Великая Октябрьская революция создала все условия для свободного развития науки. Уже в первые годы существования молодой Советской республики, в тяжелые годы разрухи и гражданской войны, химической науке была оказана правительством громадная помощь: были организованы первые научно-исследовательские институты и лаборатории, число которых в дальнейшем стало быстро возрастать. Во много раз увеличилось и количество химических учебных заведений. Развернулась в крупных масштабах научно-исследовательская работа, охватывающая все отрасли химии.

За годы предвоенных пятилеток в СССР практически заново было создана мощная химическая промышленность. Были построены горнохимические комбинаты, заводы минеральных удобрений, синтетического аммиака, синтетического каучука, пластических масс и др. К 1941 г. химическая промышленность по выпуску продукции превысила дореволюционный уровень более чем в 20 раз.

В послевоенные годы значительно расширились такие отрасли химической промышленности, как азотная, калийная, пластических масс, синтетического каучука, органического синтеза, хлора и его производных. Было создано производство синтетических волокон, синтетического этилового спирта, органических препаратов для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и др.

Развитие химической промышленности — одно из важнейших условий технического прогресса. Применение химических материалов дает возможность увеличивать количество выпускаемой продукции и повышать ее качество. Поэтому народнохозяйственные планы Советского Союза и предусматривают преимущественные темпы развития химической промышленности.

Так, принятые XXVII съездом КПСС «Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года» предусматривают увеличение общего производства промышленной продукции за пятилетие на 21—24 %, тогда как производство продуктов химической и нефтехимической промышленности возрастет за этот же срок на 30—32 %. При этом будет значительно расширен ассортимент химических продуктов и повышено их качество. Эти задачи будут решаться на основе технического перевооружения химической промышленности, разработки новых технологических процессов, внедрения в производство достижений современной химической науки.

Развитие химической индустрии будет обеспечивать все возрастающие темпы химизации народного хозяйства — прогрессирующего применения химических материалов и продуктов в промышленности и сельском хозяйстве, а также широкого использования химических методов производства во всех отраслях народного хозяйства.

Глава

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ
УЧЕНИЕ

I

Представление о том, что вещество состоит из отдельных, очень малых частиц, — атомная гипотеза — возникло еще в древней Греции. Однако создание научно обоснованного атомно-молекулярного учения стало возможным значительно позже — в XVIII—XIX веках, когда физика стала базироваться на точном эксперименте. В химию количественные методы исследования были введены М. В. Ломоносовым во второй половине XVIII века.

Михаил Васильевич Ломоносов родился 8 ноября 1711 г. в деревне Мишанинской близ с. Холмогоры Архангельской губ. в семье рыбака-помора. Обучившись чтению и письму у односельчанина, Ломоносов скоро перестал все книги, какие только мог достать в деревне. Огромная любознательность и страстная тяга к знанию побудили его в возрасте 19 лет покинуть родную деревню. Зимой 1730 г. Ломоносов пешком и почти без денег отпра-

вился в Москву, где добился зачисления в Славяно-греко-латинскую академию — единственное в то время в Москве высшее учебное заведение.

Блестящие способности и упорный труд позволили Ломоносову за четыре года пройти программу семи классов академии. В числе двенадцати лучших учеников он был переведен в Петербург для обучения при Академии наук.

Меньше чем через год после переезда в Петербург Ломоносов был направлен за границу для изучения металлургии и горного дела. В 1741 г. после возвращения на родину Ломоносов был назначен адъюнктом Академии по физическому классу, а вскоре стал профессором химии и членом Российской Академии наук.

Ломоносов принадлежал к числу тех редких, исключительно одаренных натур, научные идеи которых на многие десятилетия опережают свою эпоху. Его кипучая научная и практическая деятельность отличалась поразительной широтой и разносторонностью. По словам академика Вавилова: «Достигнутое им одним в областях физики, химии, астрономии, приборостроения, геологии, географии, языкознания, истории достойно было бы деятельности целой Академии».

Ломоносов впервые определил химию как науку «об изменениях, происходящих в смешанном теле». Эту науку Ломоносов представлял себе как химические факты, объединенные математическим способом изложения и приведенные в систему на основе представлений о строении вещества. Точные опыты с чистыми веществами, с применением «меры и весов», должны сопровождаться теоретическим анализом результатов. опередив на десятилетия своих современников, Ломоносов разработал корпускулярную теорию строения вещества, предвосхитившую современное атомно-молекулярное учение.

Ломоносов считал своей «главной профессией» химию, но он был в то же время и первым замечательным русским физиком. Ясно представляя необходимость тесной связи между химией и физикой, он считал, что химию следует изучать при помощи физики и что химические анализы могут получить правильное истолкование только на основе физических законов. Применяя физику для объяснения химических явлений, Ломоносов заложил основы новой науки — физической химии.

Ломоносов был не только гениальным естествоиспытателем, но и философом-материалистом. Рассматривая явления природы, он решал основной вопрос философии — об отношении мышления к бытию — материалистически.

По настоянию Ломоносова и по его проекту в 1755 г. был открыт первый в России Московский университет, ставший впоследствии одним из центров русского просвещения и науки.

4. Закон сохранения массы. Ломоносов создал при Академии наук химическую лабораторию. В ней он изучал протекание химических реакций, взвешивая исходные вещества и продукты реакции. При этом он установил закон сохранения массы (веса):

Масса (вес) веществ, вступающих в реакцию, равна массе (весу) веществ, образующихся в результате реакции.



Михаил Васильевич Ломоносов
[1711—1765]



Антуан Лоран Лавуазье
(1743—1794)

Ломоносов впервые сформулировал этот закон в 1748 г., а экспериментально подтвердил его на примере обжигания металлов в запаянных сосудах в 1756 г.

Несколько позже (1789 г.) закон сохранения массы был независимо от Ломоносова установлен французским химиком Лавуазье, который показал, что при химических реакциях сохраняется не только общая масса веществ, но и масса каждого из элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ.

Антуан Лоран Лавуазье, выдающийся французский ученый, родился 26 августа 1743 г. в Париже. Он, как и Ломоносов, последовательно применял для решения основных проблем химии теоретические пред-

ставления и методы своего времени, что позволило достигнуть очень важных научных результатов.

Большой заслугой Лавуазье является приведение в систему огромного фактического материала, накопленного химией. Он разработал (вместе с тремя другими французскими химиками) рациональную химическую номенклатуру, произвел точную классификацию всех известных в то время веществ (элементов и химических соединений).

В 1905 г. А. Эйнштейн (см. стр. 63) показал, что между массой тела (m) и его энергией (E) существует связь, выражаемая соотношением

$$E = mc^2$$

где c — скорость света в вакууме, $2,997925 \cdot 10^8$ м · с⁻¹ (или приблизительно 300 000 км/с). Это уравнение Эйнштейна справедливо как для макроскопических тел, так и для частиц микромира (например, электронов, протонов). При химических реакциях всегда выделяется или поглощается энергия (см. § 54). Поэтому при учете массы веществ необходимо принимать во внимание прирост или убыль ее, отвечающие поглощению или выделению энергии при данной реакции. Однако из-за громадного значения величины c^2 тем энергиям, которые выделяются или поглощаются при химических реакциях, отвечают очень малые массы, лежащие вне пределов возможности измерений*. Поэтому при химических реакциях можно не принимать во внимание ту массу, которая приростится или уносится с энергией.

* Например, при образовании из водорода и хлора одного моля хлороводорода (36,461 г) выделяется энергия, соответствующая массе около 10^{-8} г.

5. Основное содержание атомно-молекулярного учения. Основы атомно-молекулярного учения впервые были изложены Ломоносовым. В 1741 г. в одной из своих первых работ — «Элементы математической химии» — Ломоносов сформулировал важнейшие положения созданной им так называемой корпускулярной теории строения вещества.

Согласно представлениям Ломоносова, все вещества состоят из мельчайших «нечувствительных» частичек, физически неделимых и обладающих способностью взаимного сцепления. Свойства веществ обусловлены свойствами этих частичек. Ломоносов различал два вида таких частей: более мелкие — «элементы», соответствующие атомам в современном понимании этого термина, и более крупные — «корпускулы», которые мы называем теперь молекулами.

Каждая корпускула имеет тот же состав, что и все вещество. Химически различные вещества имеют и различные по составу корпускулы. «Корпускулы однородны, если состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом», и «корпускулы разнородны, когда элементы их различны и соединены различным образом или в различном числе».

Из приведенных определений видно, что причиной различия веществ Ломоносов считал не только различие в составе корпускул, но и различное расположение элементов в корпускуле.

Ломоносов подчеркивал, что корпускулы движутся согласно законам механики; без движения корпускулы не могут сталкиваться друг с другом или как-либо иначе действовать друг на друга и изменяться. Так как все изменения веществ обуславливаются движением корпускул, то химические превращения должны изучаться не только методами химии, но и методами физики и математики.

За 200 с лишним лет, протекшие с того времени, когда жил и работал Ломоносов, его идеи о строении вещества прошли всестороннюю проверку, и их справедливость была полностью подтверждена. В настоящее время на атомно-молекулярном учении базируются все наши представления о строении материи, о свойствах веществ и о природе физических и химических явлений.

В основе атомно-молекулярного учения лежит принцип дискретности (прерывности строения) вещества: всякое вещество не является чем-то сплошным, а состоит из отдельных очень малых частиц. Различие между веществами обусловлено различием между их частицами; частицы одного вещества одинаковы, частицы различных веществ различны. При всех условиях частицы вещества находятся в движении; чем выше температура тела, тем интенсивнее это движение.

Для большинства веществ частицы представляют собой молекулы. Молекула — наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Молекулы в свою очередь состоят из атомов. Атом — наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами. В состав молекулы может входить различное число атомов. Так, молекулы благородных газов одноатомны, молекулы таких веществ, как водород, азот, — двухатомны, воды — трехатомны и т. д. Молекулы наиболее сложных веществ — высших белков и нуклеиновых кислот — построены из

такого количества атомов, которое измеряется сотнями тысяч. При этом атомы могут соединяться друг с другом не только в различных соотношениях, но и различным образом. Поэтому при сравнительно небольшом числе химических элементов число различных веществ очень велико.

Нередко у учащихся возникает вопрос, почему молекула данного вещества не обладает его физическими свойствами. Для того чтобы лучше понять ответ на этот вопрос, рассмотрим несколько физических свойств веществ, например температуры плавления и кипения, теплоемкость, механическую прочность, твердость, плотность, электрическую проводимость.

Такие свойства, как температуры плавления и кипения, механическая прочность и твердость, определяются прочностью связи между молекулами в данном веществе при данном его агрегатном состоянии; поэтому применение подобных понятий к отдельной молекуле не имеет смысла. Плотность — это свойство, которым отдельная молекула обладает и которое можно вычислить. Однако плотность молекулы всегда больше плотности вещества (даже в твердом состоянии), потому что в любом веществе между молекулами всегда имеется некоторое свободное пространство. А такие свойства, как электрическая проводимость, теплоемкость, определяются не свойствами молекул, а структурой вещества в целом. Для того чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить, что эти свойства сильно изменяются при изменении агрегатного состояния вещества, тогда как молекулы при этом не претерпевают глубоких изменений. Таким образом, понятия о некоторых физических свойствах не применимы к отдельной молекуле, а о других — применимы, но сами эти свойства по своей величине различны для молекулы и для вещества в целом.

Не во всех случаях частицы, образующие вещество, представляют собой молекулы. Многие вещества в твердом и жидком состоянии, например большинство солей, имеют не молекулярную, а ионную структуру. Некоторые вещества имеют атомное строение. Строение твердых тел и жидкостей более подробно будет рассмотрено в главе V, а здесь лишь укажем на то, что в веществах, имеющих ионное или атомное строение, носителем химических свойств являются не молекулы, а те комбинации ионов или атомов, которые образуют данное вещество.

6. Простое вещество и химический элемент. Одним из первых химиков, указавших на необходимость различать понятия простого (элементарного) вещества и химического элемента, был Дмитрий Иванович Менделеев.

В самом деле, каждое простое вещество характеризуется определенными физическими и химическими свойствами. Когда какое-нибудь простое вещество вступает в химическую реакцию и образует новое вещество, то оно при этом утрачивает большинство своих свойств. Например, железо, соединяясь с серой, теряет металлический блеск, ковкость, магнитные свойства и др. Следовательно, в сульфиде железа нет железа, каким мы знаем его в виде простого вещества. Но так как из сульфида железа при помощи химических реакций можно снова получить металлическое железо, то химики говорят, что в состав сульфида железа входит элемент железо, понимая под этим тот материал, из которого со-

стоит металлическое железо. Подобно железу, и сера находится в сульфиде железа не в виде хрупкого желтого горючего вещества серы, а в виде элемента серы. Точно так же водород и кислород, входящие в состав воды, содержатся в воде не в виде газообразных водорода и кислорода с их характерными свойствами, а в виде элементов — водорода и кислорода. Если же эти элементы находятся в «свободном состоянии», т. е. не связаны химически ни с каким другим элементом, то они образуют простые вещества.

*Химический элемент можно определить как вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств**. При соединении друг с другом атомов одного и того же элемента образуются простые вещества, сочетание же атомов различных элементов дает или смесь простых веществ, или сложное вещество.

Различие между простым веществом и элементом становится особенно ясным, когда мы встречаемся с несколькими простыми веществами, состоящими из одного и того же элемента.

Возьмем, например, кусок фосфора. Это — белое, полупрозрачное вещество, плавящееся при $44,2^{\circ}\text{C}$, очень ядовитое; на воздухе в темноте фосфор светится и может самовоспламеняться. Фосфор — простое вещество, он не может быть разложен на другие вещества. Однако, если нагреть фосфор без доступа воздуха, то через некоторое время его свойства изменятся: фосфор приобретает красно-фиолетовый цвет, перестает светиться в темноте, делается неядовитым и не самовоспламеняется на воздухе, причем эти новые свойства не исчезают по прекращении нагревания. Таким образом, несомненно происходит превращение одного вещества в другое, но превращение особое: взятое нами вещество не разлагается, и к нему ничего не присоединяется. Это заставляет признать оба вещества, как первоначально взятое, так и полученное после нагревания, лишь различными формами существования одного и того же элемента фосфора в свободном состоянии; первое из них называется белым, а второе — красным фосфором.

Доказательством того, что белый и красный фосфор действительно представляют собой различные формы одного и того же элемента и состоят из одинаковых атомов, служит их отношение к кислороду: при нагревании в кислороде как белый, так и красный фосфор взаимодействуют с ним, образуя одну и то же вещество — фосфорный ангидрид. Следовательно, элемент фосфор в свободном состоянии может существовать в виде различных простых веществ.

Подобно фосфору, и многие другие элементы в свободном состоянии существуют в виде нескольких различных простых веществ.

Существование химического элемента в виде нескольких простых веществ называется аллотропией¹, различные простые

* Определение понятия «химический элемент», основанное на теории строения атомов, дано в § 35.

вещества, образованные одним и тем же элементом, называются аллотропическими видоизменениями этого элемента. Явление аллотропии обусловлено в одних случаях тем, что молекулы различных аллотропических видоизменений состоят из различного числа атомов, а в других — тем, что их кристаллы имеют различное строение. Так, белый фосфор состоит из молекул P_4 , а кристаллы красного имеют совершенно иную, полимерную структуру (см. § 145).

Элементы встречаются на Земле далеко не в одинаковых количествах. Изучением их распространения в земной коре занимается геохимия, созданная в значительной мере трудами советских ученых В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана*.

Самым распространенным элементом земной коры является кислород. Второе место занимает кремний (27 %), затем следуют алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний и водород. Эти девять элементов составляют более 98 % массы земной коры, так что на долю всех остальных приходится менее 2 %. В эти 2 % входят и такие широко применяемые в народном хозяйстве элементы, как медь, цинк, свинец, никель, сера, фосфор и др.

Для характеристики распространенности элементов в земной коре Ферсман ввел понятие об атомных процентах, т. е. о процентном содержании в земной коре атомов элементов. Атомные проценты и проценты по массе для одного и того же элемента различны. Так, водород по числу его атомов в земной коре занимает третье место (17 %), а по массе — девятое (1 %).

7. Закон постоянства состава. Закон кратных отношений. Глубокие идеи Ломоносова о строении вещества не были поняты современниками. Кроме того, опытная проверка этих его взглядов была невозможна в то время. Поэтому разработка атомно-молекулярного учения во второй половине XVIII века не продвинулась вперед. Для окончательного формирования этого учения не хватало знания законов, определяющих отношения между количествами веществ, реагирующих друг с другом и образующихся при химических реакциях. Эти законы были открыты лишь в конце XVIII — начале XIX века.

* Владимир Иванович Вернадский (1863—1945), академик, лауреат Государственной премии, крупнейший минералог и геохимик, один из основоположников геохимии и ее ветви — биогеохимии, изучающей роль организмов в геодеятельности. В. И. Вернадский посвятил много лет своей научной деятельности выяснению процессов минералообразования и изучению состава земной коры. Труды Вернадского по радиоактивному минералам и рудам малоприменимых металлов послужили научной основой для развития в СССР промышленности редких металлов.

Александр Евгеньевич Ферсман (1883—1945), академик, лауреат Ленинской и Государственной премий, ученик Вернадского. А. Е. Ферсман — автор ряда капитальных работ по геохимии; он провел огромную работу по разведке и изучению минеральных богатств СССР и открыл ряд ранее неизвестных ценных ископаемых.

В результате установления закона сохранения массы с конца XVIII века в химии прочно утвердились количественные методы исследования. Был изучен количественный состав многих веществ. При этом был установлен закон постоянства состава:

Соотношения между массами элементов, входящих в состав данного соединения, постоянны и не зависят от способа получения этого соединения.

Многие элементы, соединяясь друг с другом, могут образовывать разные вещества, каждое из которых характеризуется определенным соотношением между массами этих элементов. Так, углерод образует с кислородом два соединения. Одно из них — оксид углерода (II), или окись углерода — содержит 42,88 % (масс.) углерода* и 57,12 % (масс.) кислорода. Второе соединение — диоксид, или двуокись углерода — содержит 27,29 % (масс.) углерода и 72,71 % (масс.) кислорода. Изучая подобные соединения, Дальтон** в 1803 г. установил закон кратных отношений:

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, входящие в эти соединения на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

Дальтон придерживался атомной теории строения веществ. Открытие закона кратных отношений явилось подтверждением этой теории. Закон непосредственно свидетельствовал о том, что элементы входят в состав соединений лишь определенными порциями. Подсчитаем, например, массу кислорода, соединяющуюся с одним и тем же количеством углерода при образовании оксида углерода (II) и диоксида углерода. Для этого разделим друг на друга величины, выражающие содержание кислорода и углерода в том и в другом оксидах. Мы получим, что на одну единицу массы углерода в диоксиде углерода приходится ровно в 2 раза больше кислорода, чем в оксиде углерода (II).

Соединение	Содержание, % (масс.)		Число единиц массы кислорода, приходящаяся на одну единицу массы углерода
	углерода	кислорода	
Оксид углерода (II)	42,88	57,12	1,33
Диоксид углерода	27,29	72,71	2,66

* Здесь и ниже процентное соотношение масс будет обозначаться % (масс.), процентное соотношение объемов — % (об.).

** Джон Дальтон (1766—1844), английский ученый, работавший в области физики, химии, метеорологии. Изучая свойства газов, открыл закон парциальных давлений газов. Особенно велики заслуги Дальтона в развитии атомной теории.

Способность элементов вступать в соединения лишь определенными порциями свидетельствовала о прерывном строении вещества. Развивая атомную теорию, Дальтон ввел близкое к современному представление об атомах и об относительных атомных массах элементов; за единицу атомной массы он принял массу атома водорода как самого легкого. Он впервые в истории химии составил таблицу атомных масс, которая включала 14 элементов.

Законы постоянства состава и кратных отношений вытекают из атомно-молекулярного учения. Вещества с молекулярной структурой состоят из одинаковых молекул. Поэтому естественно, что состав таких веществ постоянен. При образовании из двух элементов нескольких соединений атомы этих элементов соединяются друг с другом в молекулы различного, но определенного состава. Например, молекула оксида углерода (II) построена из одного атома углерода и одного атома кислорода, а в состав молекулы диоксида углерода входит один атом углерода и два атома кислорода. Ясно, что масса кислорода, приходящаяся на одну и ту же массу углерода, во втором из этих соединений в 2 раза больше, чем в первом.

В отличие от закона сохранения массы, справедливость которого полностью подтверждена открытиями, сделанными после его установления, законы постоянства состава и кратных отношений оказались не столь всеобщими. В связи с открытием изотопов (§ 35) выяснилось, что соотношение между массами элементов, входящих в состав данного вещества, постоянно лишь при условии постоянства изотопного состава этих элементов. При изменении изотопного состава элемента меняется и массовый состав соединения. Например, тяжелая вода (§ 72) содержит около 20 % (масс.) водорода, а обычная вода лишь 11 %.

В начале XX века Н. С. Курнаков (см. стр. 536), изучая сплавы металлов, открыл соединения переменного состава. В этих соединениях на единицу массы данного элемента может приходиться различная масса другого элемента. Так, в соединении, которое висмут образует с таллием, на единицу массы таллия может приходиться от 1,24 до 1,82 единиц массы висмута.

В тридцатых годах XX века выяснилось, что соединения переменного состава встречаются не только среди соединений металлов друг с другом, но и среди других твердых тел, например, оксидов, соединений металлов с серой, азотом, углеродом, водородом.

Для многих соединений переменного состава установлены пределы, в которых может изменяться их состав. Так, в диоксиде титана TiO_2 на единицу массы титана может приходиться от 0,65 до 0,67 единиц массы кислорода, что соответствует формуле $TiO_{1,1-1,2}$. Конечно, такого рода формулы указывают не состав молекулы — соединения переменного состава имеют не молекулярную, а атомную структуру, — а лишь отражают границы состава вещества.

Пределы возможного изменения состава у различных соединений различны. Кроме того, они изменяются с изменением температуры.

Если два элемента образуют друг с другом несколько соединений переменного состава, то в этом случае будет неприменим закон кратных отношений. Например, титан образует с кислородом несколько оксидов переменного состава, важнейшими из которых являются $TiO_{1,46-1,56}$ и $TiO_{1,9-2,0}$. Ясно, что в этом и в подобных случаях закон кратных отношений не соблюдается.

Не соблюдается закон кратных отношений и в случае веществ, молекулы которых состоят из большого числа атомов. Например, известны углеводороды, имеющие формулы $C_{22}H_{42}$ и $C_{21}H_{44}$. Числа единиц массы водорода, приходящихся в этих и подобных им соединениях на одну единицу массы углерода, относятся друг к другу как целые числа, но назвать эти числа небольшим нельзя.

8. Закон объемных отношений. Закон Авогадро. Первые количественные исследования реакций между газами принадлежат французскому ученому Гей-Люссаку, автору известного закона о тепловом расширении газов. Измеряя объемы газов, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции, Гей-Люссак пришел к обобщению, известному под названием закона простых объемных отношений или «химического» закона Гей-Люссака:

Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Например, при взаимодействии 2 объемов водорода и 1 объема кислорода образуются 2 объема водяного пара.

Конечно, при этом предполагается, что все измерения объемов проведены при одном и том же давлении и при одной и той же температуре.

В 1811 г. итальянский физик Авогадро объяснил простые отношения между объемами газов, наблюдающиеся при химических реакциях, установив закон:

В равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и при одинаковом давлении, содержится одно и то же число молекул.

Этот закон (закон Авогадро) вводил в науку представление о молекулах как о мельчайших частицах вещества. При этом представление об атомах как о мельчайших частицах элемента сохранялось. Авогадро особенно подчеркивал, что молекулы простых веществ отнюдь не должны быть тождественны с атомами; напротив, они обычно состоят из нескольких атомов данного элемента.

Закон Авогадро позволил сделать выводы о числе атомов в молекулах газов. В частности, на его основе было предположено, что молекулы таких газов, как водород, хлор, кислород, азот, состоят из двух атомов. Это предположение объяснило установленные Гей-Люссаком отношения между объемами газов.

Закон Авогадро сыграл большую роль в установлении атомных масс элементов и молекулярных масс сложных веществ (см. § 10).

9. Атомные и молекулярные массы. Моль. На законе Авогадро основан важнейший метод определения молекулярных масс веществ, находящихся в газообразном состоянии. Но прежде чем говорить об этом методе, следует сказать, в каких единицах выражают молекулярные и атомные массы.

При вычислениях атомных масс первоначально за единицу массы принимали массу атома водорода как самого легкого элемента и по отношению к нему вычисляли массы атомов других элементов. Но так как атомные массы большинства элементов определяются, исходя из состава их кислородных соединений, то фактически вычисления производились по отношению к атомной массе кислорода, которая считалась равной 16; отношение между атомными массами кислорода и водорода принимали равным 16:1. Впоследствии более точные измерения показали, что это отношение равно 15,874:1 или 16:1,0079. Изменение атомной массы кислорода повлекло бы за собой изменение атомных масс большинства элементов. Поэтому было решено оставить для кислорода атомную массу 16, приняв атомную массу водорода равной 1,0079.

Таким образом, за единицу атомной массы принималась $\frac{1}{16}$ часть массы атома кислорода, получившая название кислородной единицы. В дальнейшем было установлено, что природный кислород представляет собой смесь изотопов (см. § 35), так что кислородная единица массы характеризует среднее значение массы атомов природных изотопов кислорода. Для атомной физики такая единица оказалась неприемлемой, и в этой отрасли науки за единицу атомной массы была принята $\frac{1}{16}$ часть массы атома кислорода ^{16}O . В результате оформились две шкалы атомных масс — химическая и физическая. Наличие двух шкал атомных масс создавало большие неудобства.

В 1961 г. принята единая шкала относительных атомных масс, в основу которой положена $\frac{1}{12}$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C , названная атомной единицей массы (а.е.м.)*. В соответствии с этим в настоящее время *относительной атомной массой (сокращенно — атомной массой) элемента называют отношение массы его атома к $\frac{1}{12}$ части массы атома ^{12}C* . В современной шкале относительные атомные массы кислорода и водорода равны соответственно 15,9994 и 1,00794.

Аналогично *относительной молекулярной массой (сокращенно — молекулярной массой) простого или сложного вещества называют отношение массы его молекулы к $\frac{1}{12}$ части массы атома ^{12}C* . Поскольку масса любой молекулы равна сумме масс составляющих ее атомов, то относительная молекулярная масса равна сумме соответствующих относительных атомных масс. Например, молекулярная масса воды, молекула которой содержит два атома

* 1 а.е.м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг.

водорода и один атом кислорода, равна: $1,0079 \cdot 2 + 15,9994 = 18,0152$. (До недавнего времени вместо терминов «атомная масса» и «молекулярная масса» употреблялись термины «атомный вес» и «молекулярный вес».)

Наряду с единицами массы и объема в химии пользуются также единицей количества вещества, называемой молю (сокращенно обозначение — «моль»).

Моль — количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Применяя понятие «моль», необходимо в каждом конкретном случае точно указывать, какие именно структурные единицы имеются в виду. Например, следует различать моль атомов H , моль молекул H_2 , моль ионов H^+ .

В настоящее время число структурных единиц, содержащихся в одном моле вещества (постоянная Авогадро), определено с большой точностью. В практических расчетах его принимают равным $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Отношение массы m вещества к его количеству n называют молярной массой вещества

$$M = m/n$$

Молярную массу обычно выражают в г/моль. Поскольку в одном моле любого вещества содержится одинаковое число структурных единиц, то молярная масса вещества (M , г/моль) пропорциональна массе соответствующей структурной единицы, т. е. относительной молекулярной (или атомной) массе данного вещества ($M_{\text{отн}}$)

$$M = K M_{\text{отн}}$$

где K — коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех веществ.

Нетрудно видеть, что $K = 1$. В самом деле, для изотопа углерода ^{12}C $M_{\text{отн}} = 12$, а молярная масса (по определению понятия «моль») равна 12 г/моль. Следовательно, численные значения M (г/моль) и $M_{\text{отн}}$ совпадают, а значит $K = 1$. Отсюда следует, что молярная масса вещества, выраженная в граммах на моль, имеет то же численное значение, что и его относительная молекулярная (атомная) масса. Так, молярная масса атомарного водорода равна 1,0079 г/моль, молекулярного водорода — 2,0158 г/моль, молекулярного кислорода — 31,9988 г/моль.

Согласно закону Авогадро одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. С другой стороны, 1 моль любого вещества содержит (по определению) одинаковое число частиц. Отсюда следует, что при определенных температуре и давлении 1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем.

Нетрудно рассчитать, какой объем занимает один моль газа при нормальных условиях, т. е. при нормальном атмосферном давлении (101,325 кПа или 760 мм рт. ст.) и температуре 0°C . Например, экспериментально установлено, что масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г. Следовательно, объем, занимаемый при тех же условиях одним моле кислорода (32 г), составит $32 : 1,43 = 22,4$ л. То же число получим, рассчитав объем одного моля водорода, диоксида углерода и т. д.

Отношение объема, занимаемого веществом, к его количеству называется молярным объемом вещества. Как следует из изложенного, при нормальных условиях молярный объем любого газа равен 22,4 л/моль*.

10. Определение молекулярных масс веществ, находящихся в газообразном состоянии. Для определения относительной молекулярной массы вещества обычно находят численно равную ей молярную массу вещества (в г/моль). Если вещество находится в газообразном состоянии, то его молярная масса может быть найдена с помощью закона Авогадро.

По закону Авогадро равные объемы газов, взятые при одинаковой температуре и одинаковом давлении, содержат равное число молекул. Отсюда следует, что массы двух газов, взятых в одинаковых объемах, должны относиться друг к другу, как их молекулярные массы или как численно равные их молярные массы:

$$m_1/m_2 = M_1/M_2$$

Здесь m_1 и m_2 — массы, а M_1 и M_2 — молярные массы первого и второго газов.

Отношение массы данного газа к массе другого газа, взятого в том же объеме, при той же температуре и том же давлении, называется относительной плотностью первого газа по второму.

Например, при нормальных условиях масса диоксида углерода в объеме 1 л равна 1,98 г, а масса водорода в том же объеме и при тех же условиях — 0,09 г, откуда плотность диоксида углерода по водороду составит: $1,98 : 0,09 = 22$.

Обозначим относительную плотность газа $\frac{m_1}{m_2}$ буквой D . Тогда откуда

$$D = M_1/M_2$$

$$M_1 = DM_2$$

* Для идеального газа молярный объем при нормальных условиях равен $(22,4138 \pm 0,0070)$ л/моль. Молярные объемы реальных газов различны и несколько отличаются от этого значения; однако в большинстве случаев различия реальных газов следует пользоваться значением 22,4 л/моль либо (если нужна более высокая точность) значением молярного объема изучаемого газа.

Молярная масса газа равна его плотности по отношению к другому газу, умноженной на молярную массу второго газа.

Часто плотности различных газов определяют по отношению к водороду, как самому легкому из всех газов. Поскольку молярная масса водорода равна 2,0158 г/моль, то в этом случае уравнение для расчета молярных масс принимает вид

$$M_1 = 2,0158D$$

или, если округлить молярную массу водорода до 2:

$$M_1 = 2D$$

Вычисляя, например, по этому уравнению молярную массу диоксида углерода, плотность которого по водороду, как указано выше, равна 22, находим:

$$M_1 = 2 \cdot 22 = 44 \text{ г/моль}$$

Нередко также молярную массу газа вычисляют, исходя из его плотности по воздуху. Хотя воздух представляет собой смесь нескольких газов, все же можно говорить о *средней молярной массе воздуха*, определенной из плотности воздуха по водороду. Найденная таким путем молярная масса воздуха равна 29 г/моль.

Обозначив плотность исследуемого газа по воздуху через $D_{\text{возд}}$, получим следующее уравнение для вычисления молярных масс:

$$M_1 = 29D_{\text{возд}}$$

Молярную массу вещества (а следовательно, и его относительную молекулярную массу) можно определить и другим способом, используя понятие о молярном объеме вещества в газообразном состоянии. Для этого находят объем, занимаемый при нормальных условиях определенной массой данного вещества в газообразном состоянии, а затем вычисляют массу 22,4 л этого вещества при тех же условиях. Полученная величина и выражает молярную массу вещества (в г/моль).

Пример. 0,7924 г хлора при 0°C и давлении 101,325 кПа занимает объем, равный 250 мл. Вычислять относительную молекулярную массу хлора.

Находим массу хлора, содержащегося в объеме 22,4 л (22 400 мл):

$$m = 22\,400 \cdot 0,7924 / 250 \approx 71 \text{ г}$$

Следовательно, молярная масса хлора равна 71 г/моль, а относительная молекулярная масса хлора равна 71.

Измерения объемов газов обычно проводят при условиях, отличных от нормальных. Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться уравнением, объединяющим газовые законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака

$$PV/T = P_0V_0/T_0$$

Здесь V — объем газа при давлении P и температуре

V_0 — объем газа при нормальном давлении P_0 (101,325 кПа или 760 мм рт. ст.) и температуре T_0 (273 К) *.

Молярные массы газов можно вычислить также, пользуясь уравнением состояния идеального газа — уравнением Клапейрона — Менделеева

$$PV = mRT/M$$

где P — давление газа, Па; V — его объем, m^3 ; m — масса вещества, г; M — его молярная масса, г/моль; T — абсолютная температура, К; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

Если объем газа выражен в литрах, то уравнение Клапейрона — Менделеева приобретает вид

$$PV = 1000mRT/M$$

Описанными способами можно определять молекулярные массы не только газов, но и всех веществ, переходящих при нагревании (без разложения) в газообразное состояние. Для этого навеску исследуемого вещества превращают в пар и измеряют его объем, температуру и давление. Последующие вычисления производят так же, как и при определении молекулярных масс газов.

Молекулярные массы, определенные этими способами, не вполне точны, потому что рассмотренные газовые законы и уравнение Клапейрона — Менделеева строго справедливы лишь при очень малых давлениях (см. § 11). Более точно молекулярные массы вычисляют на основании данных анализа вещества (см. § 14).

11. Парциальное давление газа. При определении молекулярных масс газов очень часто приходится измерять объем газа, собранного над водой и потому насыщенного водяным паром. Определяя в этом случае давление газа, необходимо вводить поправку на парциальное давление водяного пара.

При обычных условиях различные газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. При этом каждый газ, входящий в состав смеси, характеризуется своим парциальным давлением. Оно представляет собой то давление, которое производило бы имеющееся в смеси количество данного газа, если бы оно одно занимало при той же температуре весь объем, занимаемый смесью.

Установленный Дальтоном закон парциальных давлений и гласит:

Давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.

* Точнее, 273,15 К.

Пусть над водой собрано 570 мл газа при температуре 20°C и давлении 104,1 кПа. Это давление складывается из двух величин — парциального давления самого газа и давления насыщенного водяного пара. Последнее при каждой температуре имеет вполне определенную величину, в частности при 20°C оно равно 2,34 кПа (см. стр. 202). Следовательно, парциальное давление газа в данном случае равно $104,1 - 2,34 = 101,76$ кПа. Приводя измеренный объем газа к нормальным условиям, следует подставить в уравнение не общее давление газовой смеси (104,1 кПа), а парциальное давление газа (101,76 кПа):

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{101,76 \cdot 570 \cdot 273}{101,325 (273 + 20)} = 533 \text{ мл}$$

Если не учитывать поправку на давление паров воды, то вместо найденного объема получим

$$V_0 = \frac{104,1 \cdot 570 \cdot 273}{101,325 (273 + 20)} = 546 \text{ мл}$$

Ошибка составит 13 мл, т. е. около 2,5 %, что можно допустить только при ориентировочных расчетах.

Все рассмотренные газовые законы — закон Дальтона, закон простых объемных отношений Гей-Люссака и закон Авогадро — приближенные законы. Они строго соблюдаются при очень малых давлениях, когда среднее расстояние между молекулами значительно больше их собственных размеров, и взаимодействие молекул друг с другом практически отсутствует. При обычных невысоких давлениях они соблюдаются приближенно, а при высоких давлениях наблюдаются большие отклонения от этих законов.

12. Эквивалент. Закон эквивалентов. Из закона постоянства состава следует, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Поэтому в химию были введены понятия эквивалента и эквивалентной массы (слово «эквивалентный» в переводе означает «равноценный»).

В настоящее время эквивалентом элемента называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Например, в соединениях HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 эквивалент хлора, серы, азота, углерода равен соответственно 1 моль, $1/2$ моль, $1/3$ моль, $1/4$ моль.

Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой. Так, в приведенных выше примерах эквивалентные массы хлора, серы, азота, углерода соответственно равны 34,45 г/моль, $32/2 = 16$ г/моль, $14/3 = 4,67$ г/моль, $12/4 = 3$ г/моль.

Эквиваленты и эквивалентные массы обычно находят либо по данным анализа соединений, либо на основании результатов замещения одного элемента другим. Для определения эквивалента

(или эквивалентной массы) элемента необязательно исходить из его соединения с водородом. Эквивалент (эквивалентную массу) можно вычислить по составу соединения данного элемента с любым другим, эквивалент (эквивалентная масса) которого известен.

Пример. При соединении 1,50 г натрия с избытком хлора образовалось 3,81 г хлорида натрия. Найти эквивалентную массу натрия (E_{Na}) и его эквивалент, если известно, что эквивалентная масса хлора равна 35,45 г/моль.

Из данных задачи следует, что в хлориде натрия на 1,50 г натрия приходится 3,81 — 1,50 = 2,31 г хлора. Следовательно:

$$\begin{array}{lcl} E_{\text{Na}} \text{ г/моль} & \text{натрия эквивалентны} & 35,45 \text{ г/моль хлора} \\ 1,50 \text{ г} & & 2,31 \text{ г} \end{array}$$

Откуда

$$E_{\text{Na}} = 1,50 \cdot 35,45 / 2,31 = 23,0 \text{ г/моль}$$

Молярная масса атомов натрия (численно совпадающая с относительной атомной массой натрия) равна 23,0 г/моль. Следовательно, молярная и эквивалентная массы атомов натрия совпадают, откуда эквивалент натрия равен 1 моль.

Многие элементы образуют по нескольку соединений друг с другом. Из этого следует, что эквивалент элемента и его эквивалентная масса могут иметь различные значения, смотря по тому, из состава какого соединения они были вычислены. Но во всех таких случаях различные эквиваленты (или эквивалентные массы) одного и того же элемента относятся друг к другу, как небольшие целые числа. Например, эквивалентные массы углерода, вычисленные исходя из состава диоксида и оксида углерода, равны соответственно 3 г/моль и 6 г/моль; отношение этих величин равно 1 : 2.

Наряду с понятием об эквивалентной массе иногда удобно пользоваться понятием об эквивалентном объеме, т. е. объеме, который занимает при данных условиях 1 эквивалент рассматриваемого вещества. Например, при нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен 11,2 л/моль, эквивалентный объем кислорода — 5,6 л/моль.

Понятие об эквивалентах и эквивалентных массах распространяется также на сложные вещества. Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества*.

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон, называемый законом эквивалентов:

Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

* О вычислении эквивалентов и эквивалентных масс сложных веществ — кислот, оснований, солей — рассказывается в § 18.

При решении некоторых задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентов:

Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам).

Раздел химии, рассматривающий количественный состав веществ и количественные соотношения (массовые, объемные) между реагирующими веществами, называется стехиометрией. В соответствии с этим, расчеты количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в химических реакциях (см. § 16) называются стехиометрическими расчетами. В основе их лежат законы сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, а также газовые законы — объемных отношений (Гей-Люссака) и Авогадро. Перечисленные законы принято считать основными законами стехиометрии.

13. Определение атомных масс. Валентность. Закон Авогадро позволяет определить число атомов, входящих в состав молекул простых газов. Путем изучения объемных отношений при реакциях, в которых участвуют водород, кислород, азот и хлор, было установлено, что молекулы этих газов двухатомны. Следовательно, определив относительную молекулярную массу любого из этих газов и разделив ее пополам, можно было сразу найти относительную атомную массу соответствующего элемента. Например, установили, что молекулярная масса хлора равна 70,90; отсюда атомная масса хлора равняется $70,90 : 2$ или 35,45.

Другой метод определения атомных масс, получивший более широкое применение, был предложен в 1858 г. итальянским ученым С. Канниццаро. По этому методу сначала определяют молекулярную массу возможно большего числа газообразных или легколетучих соединений данного элемента. Затем, на основании данных анализа, вычисляют, сколько атомных единиц массы приходится на долю этого элемента в молекуле каждого из взятых соединений. Наименьшее из полученных чисел и принимается за искомую массу.

Поясним этот метод следующим примером. В табл. 1 приведены молекулярные массы ряда соединений углерода и процентное содержание углерода в каждом из них. В последней графе табл. 1 указана масса углерода в молекуле каждого из соединений, вычисленная исходя из молекулярной массы каждого соединения и процентного содержания углерода в нем.

Как показывают данные табл. 1, наименьшая масса углерода, содержащаяся в молекулах рассмотренных соединений, равна 12 а. е. м. Отсюда ясно, что атомная масса углерода не может быть больше 12 (например, 24 или 36). В противном случае пришлось бы принять, что в состав молекул диоксида и оксида углерода входит дробная часть атома углерода. Нет также оснований

Таблица I. Молекулярные массы ряда соединений углерода и процентное содержание углерода в этих соединениях

Соединение	Молекулярная масса	Содержание углерода, % (масс.)	Масса углерода, содержащаяся в одной молекуле, а. е. м.
Диоксид углерода	44	27,27	12
Оксид углерода (II)	28	42,86	12
Ацетилен	26	92,31	24
Бензол	78	92,31	72
Диэтиловый эфир	74	64,86	48
Ацетон	58	62,07	36

считать, что атомная масса углерода меньше 12, так как неизвестны молекулы, содержащие меньше, чем 12 а. е. м. углерода. Именно такая масса углерода, не дробясь, переходит при химических реакциях из одной молекулы в другую. Все другие массы углерода являются целыми числами, кратными 12; следовательно, 12 и есть атомная масса углерода.

Метод Канинциаро позволял находить атомные массы только тех элементов, которые входят в состав газообразных или легко переходящих в газообразное состояние соединений. Большинство же металлов не образует таких соединений. Поэтому при определении атомных масс металлов в свое время был использован другой метод, основанный на зависимости между атомной массой элемента и удельной теплоемкостью соответствующего простого вещества в твердом состоянии.

В 1819 г. французские ученые П. Л. Дюлонг и А. Пти, определяя теплоемкость различных металлов, нашли, что произведение удельной теплоемкости простого вещества (в твердом состоянии) на молярную массу атомов соответствующего элемента для большинства элементов приблизительно одинаково. Среднее значение этой величины равно 26 Дж/(моль·К). Поскольку это произведение представляет собой количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля атомов элемента на 1 градус, то оно называется атомной теплоемкостью. Найденная закономерность получила название правила Дюлонга и Пти:

Атомная теплоемкость большинства простых веществ в твердом состоянии лежит в пределах 22—29 Дж/(моль·К) [в среднем около 26 Дж/(моль·К)].

Из правила Дюлонга и Пти следует, что разделив 26 на удельную теплоемкость простого вещества, легко определяемую из опыта, можно найти приближенное значение молярной массы атомов соответствующего элемента, а значит, и приближенное значение атомной массы элемента.

Рассмотренные нами методы определения атомных масс не дают вполне точных результатов, так как, с одной стороны, точности определения молекулярной массы по плотности пара редко превышает 1 %, а с другой, — правило Дюлонга и Пти позволяет найти лишь приближенное значение атомной массы. Однако, исходя из получаемых этими методами приближенных величин, легко находить точные значения атомных масс. Для этого надо сравнить найденное приближенное значение молярной массы атомов элемента с его эквивалентной массой. Такое сравнение оказывается полезным, поскольку между молярной массой атомов элемента и его эквивалентной массой существует соотношение, в которое входит также валентность элемента. Рассмотрим последнее понятие несколько подробнее.

Валентность. Понятие о валентности было введено в химию в середине XIX века. Связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе была установлена Менделеевым. Он же ввел понятие о переменной валентности. С развитием теории строения атомов и молекул понятие валентности получило физическое обоснование.

Валентность — сложное понятие. Поэтому существует несколько определений валентности, выражающих различные стороны этого понятия. Наиболее общим можно считать следующее определение: *валентность элемента — это способность его атомов соединяться с другими атомами в определенных соотношениях.*

Первоначально за единицу валентности была принята валентность атома водорода. Валентность другого элемента можно при этом выразить числом атомов водорода, которое присоединяет к себе или замещает один атом этого другого элемента. Определенная таким образом валентность называется валентностью в водородных соединениях или валентностью по водороду: так, в соединениях HCl , H_2O , NH_3 , CH_4 валентность по водороду хлора равна единице, кислорода — двум, азота — трем, углерода — четырем.

Валентность кислорода, как правило, равна двум. Поэтому, зная состав или формулу кислородного соединения того или иного элемента, можно определить его валентность как удвоенное число атомов кислорода, которое может присоединить один атом данного элемента. Определенная таким образом валентность называется валентностью элемента в кислородных соединениях или валентностью по кислороду: так, в соединениях N_2O , CO , SiO_2 , SO_2 валентность по кислороду азота равна единице, углерода — двум, кремния — четырем, серы — шести.

У большинства элементов значения валентности в водородных и в кислородных соединениях различны: например, валентность серы по водороду равна двум (H_2S), а по кислороду шести (SO_3). Кроме того, большинство элементов проявляют в разных своих соединениях различную валентность. Например, углерод образует

с кислородом два оксида: монооксид углерода CO и диоксид углерода CO_2 . В монооксиде углерода валентность углерода равна двум, а в диоксиде — четырем. Из рассмотренных примеров следует, что охарактеризовать валентность элемента каким-нибудь одним числом, как правило, нельзя.

Кроме валентности по водороду и по кислороду, способность атомов данного элемента соединяться друг с другом или с атомами других элементов можно выразить иными способами: например, числом химических связей, образуемых атомом данного элемента (ковалентность, см. § 39), или числом атомов, непосредственно окружающих данный атом (координационное число, см. стр. 154 и 564). С этими и близкими к ним понятиями будем знакомиться после изучения теории строения атома.

Между валентностью элемента в данном соединении, молярной массой его атомов и его эквивалентной массой существует простое соотношение, непосредственно вытекающее из атомной теории и определения понятия «эквивалентная масса». Пусть, например, валентность элемента по водороду равна единице. Это значит, что один моль атомов данного элемента может присоединить или заместить один моль атомов водорода, т. е. один эквивалент водорода. Следовательно, эквивалентная масса этого элемента равна молярной массе его атомов. Но если валентность элемента равна двум, то молярная масса его атомов и его эквивалентная масса уже не будут совпадать друг с другом: эквивалентная масса будет в 2 раза меньше молярной массы. Например, эквивалентная масса кислорода (8 г/моль) равна половине молярной массы его атомов (16 г/моль), так как один моль атомов кислорода соединяется с двумя молями атомов водорода, т. е. с двумя эквивалентами водорода, так что на 1,0079 г водорода приходится $16/2 = 8$ г кислорода. Эквивалентная масса алюминия, валентность которого равна трем, в 3 раза меньше молярной массы его атомов и т. д.

Таким образом, эквивалентная масса элемента равна молярной массе его атомов, деленной на валентность элемента в данном соединении. Это соотношение можно записать так:

$$\text{Эквивалентная масса} = \frac{\text{Молярная масса атомов}}{\text{Валентность}}$$

или

$$\text{Валентность} = \frac{\text{Молярная масса атомов}}{\text{Эквивалентная масса}}$$

Валентность, определяемая последним соотношением, называется *стехиометрической валентностью* элемента. Пользуясь этим соотношением, нетрудно установить точное значение атомной массы элемента, если известны ее приближенное значение и точное значение эквивалентной массы. Для этого сначала находят стехиометрическую валентность элемента делением при-

ближнего значения молярной массы атомов элемента на эквивалентную массу. Поскольку стехиометрическая валентность всегда выражается целым числом, то полученное частное округляют до ближайшего целого числа. Умножая затем эквивалентную массу на валентность, получают точную величину молярной массы атомов элемента, численно совпадающую с атомной массой элемента.

Пример. Эквивалентная масса индия равна 38,273 г/моль; удельная теплоемкость этого металла 0,222 Дж/(г·К). Определить атомную массу индия.

Сначала на основании правила Дюлонга и Пти приблизительно определяем молярную массу атомов индия: $26 : 0,222 = 117$ г/моль.

Затем делим эту приближенную величину на эквивалентную массу, находим валентность индия: $117 : 38,273 \approx 3$.

Умножая эквивалентную массу на валентность, получаем молярную массу атомов индия: $38,273 \cdot 3 = 114,82$ г/моль.

Следовательно, атомная масса индия равна 114,82.

14. Химическая символика. Современные символы химических элементов были введены в науку в 1813 г. Берцелиусом. По его предложению элементы обозначаются начальными буквами их латинских названий. Например, кислород (Oxygenium) обозначается буквой O, сера (Sulfur) — буквой S, водород (Hydrogenium) — буквой H. В тех случаях, когда названия нескольких элементов начинаются с одной и той же буквы, к первой букве добавляется еще одна из последующих. Так, углерод (Carboneum) имеет символ C, кальций (Calcium) — Ca, медь (Cuprum) — Cu и т. д.

Химические символы — не только сокращенные названия элементов: они выражают и определенные их количества (или массы), т. е. каждый символ обозначает или один атом элемента, или один моль его атомов, или массу элемента, равную (или пропорциональную) молярной массе этого элемента. Например, C означает или один атом углерода, или один моль атомов углерода, или 12 единиц массы (обычно 12 г) углерода.

Формулы веществ также указывают не только состав вещества, но и его количество и массу. Каждая формула изображает или одну молекулу вещества, или один моль вещества, или массу вещества, равную (или пропорциональную) его молярной массе. Например, H_2O обозначает или одну молекулу воды, или один моль воды, или 18 единиц массы (обычно 18 г) воды.

Простые вещества также обозначаются формулами, показывающими, из скольких атомов состоит молекула простого вещества: например, формула водорода H_2 . Если атомный состав молекулы простого вещества точно не известен или вещество состоит из молекул, содержащих различное число атомов, а также, если оно имеет не молекулярное, а атомное или металлическое строение, простое вещество обозначают символом элемента. Например,

простое вещество фосфор обозначают формулой Р, поскольку в зависимости от условий фосфор может состоять из молекул с различным числом атомов или иметь полимерное строение.

Формулу вещества устанавливают на основании результатов анализа. Например, согласно данным анализа, глюкоза содержит 40,00 % (масс.) углерода, 6,72 % (масс.) водорода и 53,28 % (масс.) кислорода. Следовательно, массы углерода, водорода и кислорода относятся друг к другу как 40,00 : 6,72 : 53,28. Обозначим искомую формулу глюкозы $C_xH_yO_z$, где x , y и z — числа атомов углерода, водорода и кислорода в молекуле. Массы атомов этих элементов соответственно равны 12,01, 1,01 и 16,00 а. е. м. Поэтому в составе молекулы глюкозы находится $12,01x$ а. е. м. углерода, $1,01y$ а. е. м. водорода и $16,00z$ а. е. м. кислорода. Отношение этих масс равно $12,01x : 1,01y : 16,00z$. Но это отношение мы уже нашли, исходя из данных анализа глюкозы. Следовательно:

$$12,01x : 1,01y : 16,00z = 40,00 : 6,72 : 53,28$$

Согласно свойствам пропорции:

$$x : y : z = \frac{40,00}{12,01} : \frac{6,72}{1,01} : \frac{53,28}{16,00}$$

$$\text{или } x : y : z = 3,33 : 6,65 : 3,33 = 1 : 2 : 1.$$

Следовательно, в молекуле глюкозы на один атом углерода приходится два атома водорода и один атом кислорода. Этому условию удовлетворяют формулы CH_2O ; $C_2H_4O_2$; $C_3H_6O_3$ и т. д. Первая из этих формул — CH_2O — называется простейшей или эмпирической формулой; ей отвечает молекулярная масса 30,02. Для того чтобы узнать истинную или молекулярную формулу, необходимо знать молекулярную массу данного вещества. Глюкоза при нагревании разрушается, не переходя в газ. Но ее молекулярную массу можно определить методами, описанными в главе VII: она равна 180. Из сопоставления этой молекулярной массы с молекулярной массой, отвечающей простейшей формуле, ясно, что глюкозе отвечает формула $C_6H_{12}O_6$.

Познакомившись с выводом химических формул, легко понять, как устанавливают точные значения молекулярных масс. Как уже упоминалось, существующие методы определения молекулярных масс в большинстве случаев дают не вполне точные результаты. Но, зная хотя бы приближенно молекулярную массу и процентный состав вещества, можно установить его формулу, выражающую атомный состав молекулы. Поскольку молекулярная масса равняется сумме атомных масс образующих ее атомов, то, сложив атомные массы атомов, входящих в состав молекулы, определяем молекулярную массу вещества. Точность найденной молекулярной массы будет соответствовать той точности, с которой был произведен анализ вещества.

15. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ. Все вещества делятся на простые (элементарные) и сложные. Простые вещества состоят из одного элемента, в состав сложных входит два или более элементов. Простые вещества, в свою очередь, разделяются на металлы и неметаллы или металлоиды*.

Металлы отличаются характерным «металлическим» блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей теплопроводностью и электрической проводимостью. При комнатной температуре все металлы (кроме ртути) находятся в твердом состоянии.

Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электричество. Некоторые из них при обычных условиях газообразны.

Сложные вещества делят на органические и неорганические: органическими принято называть соединения углерода**; все остальные вещества называются неорганическими (иногда минеральными).

Неорганические вещества разделяются на классы либо по составу (двухэлементные, или бинарные, соединения и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотсодержащие и т. п.), либо по химическим свойствам, т. е. по функциям (кислотно-основным, окислительно-восстановительным и т. д.), которые эти вещества осуществляют в химических реакциях, — по их функциональным признакам.

К важнейшим бинарным соединениям относятся соединения элементов с кислородом (оксиды), с галогенами (галогениды или галиды), азотом (нитриды), углеродом (карбиды), а также соединения металлических элементов с водородом (гидриды). Их названия образуются из латинского корня названия более электроотрицательного³ элемента с окончанием *ид* и русского названия менее электроотрицательного элемента в родительном падеже, причем в формулах бинарных соединений первым записывается символ менее электроотрицательного элемента⁴. Например, Ag_2O — оксид серебра, OF_2 — фторид кислорода (фтор — более электроотрицательный элемент, чем кислород), KBr — бромид калия, Mg_3N_2 — нитрид магния, CaC_2 — карбид

* Название «металлоиды» было введено в химию Берцелиусом (1808 г.) для обозначения простых веществ неметаллического характера. Это название неудачно, так как «металлоид» в буквальном переводе означает «металлоподобный».

** Простейшие соединения углерода (CO , CO_2 , H_2CO_3 и карбонаты, HCN и цианиды, карбиды и некоторые другие) обычно рассматриваются в курсе неорганической химии.

³ О понятии «электроотрицательность» см. § 40.

⁴ К важнейшим исключениям из последнего правила относятся соединения азота с водородом — аммиак NH_3 и гидразин N_2H_4 , в которых первым принято записывать символ более электроотрицательного азота.

кальция (однако названия водородных соединений неметаллов, обладающих свойствами кислот, образуются по правилам, принятым для кислот, — см. ниже). Если менее электроотрицательный элемент может находиться в разных окислительных состояниях, то после его названия в скобках указывают римскими цифрами степень его окисленности. Так, Cu_2O — оксид меди (I), CuO — оксид меди (II), CO — оксид углерода (II), CO_2 — оксид углерода (IV), SF_6 — фторид серы (VI). Можно также вместо степени окисленности указывать с помощью греческих числительных приставок (моно, ди, три, тетра, пента, гекса и т. д.) число атомов более электроотрицательного элемента в формуле соединения: CO — монооксид углерода (приставку «моно» часто опускают), CO_2 — диоксид углерода, SF_6 — гексафторид серы.

По функциональным признакам оксиды подразделяются на солеобразующие и несолеобразующие (безразличные). Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называются оксиды, взаимодействующие с кислотами (или с кислотными оксидами) с образованием солей. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, основные оксиды образуют основания. Например, оксид кальция CaO реагирует с водой, образуя гидроксид кальция Ca(OH)_2 :



Оксид магния MgO — тоже основной оксид. Он малорастворим в воде, но ему соответствует основание — гидроксид магния Mg(OH)_2 , который можно получить из MgO косвенным путем.

Кислотными называются оксиды, взаимодействующие с основаниями (или с основными оксидами) с образованием солей. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, кислотные оксиды образуют кислоты. Так, триоксид серы SO_3 взаимодействует с водой, образуя серную кислоту H_2SO_4 :



Диоксид кремния SiO_2 — тоже кислотный оксид. Хотя он не взаимодействует с водой, ему соответствует кремниевая кислота H_2SiO_3 , которую можно получить из SiO_2 косвенным путем.

Один из способов получения кислотных оксидов — отнятие воды от соответствующих кислот. Поэтому кислотные оксиды иногда называют ангидридами кислот.

Амфотерными называются оксиды, образующие соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. К таким оксидам относятся, например, Al_2O_3 , ZnO , PbO_2 , Cr_2O_3 . Явление амфотерности рассматривается в § 87.

Несолеобразующие оксиды, как видно из их названия, не способны взаимодействовать с кислотами или основаниями

с образованием солей. К ним относятся N_2O , NO и некоторые другие оксиды.

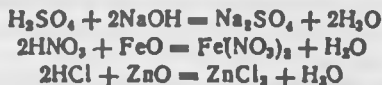
Существуют вещества — соединения элементов с кислородом, которые, относясь по составу к классу оксидов, по строению и свойствам относятся к классу солей. К таким веществам принадлежат, в частности, пероксиды металлов — например, пероксид бария BaO_2 . По своей природе пероксиды представляют собой соли очень слабой кислоты — пероксида (перекиси) водорода H_2O_2 (см. § 117). К солеобразным соединениям относятся и такие вещества, как Pb_2O_3 и Pb_2O_4 (§ 188).

Среди многоэлементных соединений важную группу составляют гидроксиды — вещества, содержащие гидроксогруппы OH . Некоторые из них (основные гидроксиды) проявляют свойства оснований — $NaOH$, $Ba(OH)_2$ и т. п.; другие (кислотные гидроксиды) проявляют свойства кислот — HNO_3 , H_3PO_4 и др.; существуют и амфотерные гидроксиды, способные в зависимости от условий проявлять как основные, так и кислотные свойства, — $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и т. п. Кислотные гидроксиды называются по правилам, установленным для кислот (см. ниже). Названия основных гидроксидов составляются из слова «гидроксид» и русского названия элемента в родительном падеже с указанием, если необходимо, степени окисленности элемента (римскими цифрами в скобках). Например, $LiOH$ — гидроксид лития, $Fe(OH)_2$ — гидроксид железа(II). Растворимые основные гидроксиды называются щелочами; важнейшие щелочи — гидроксид натрия $NaOH$, гидроксид калия KOH , гидроксид кальция $Ca(OH)_2$.

К важнейшим классам неорганических соединений, выделяемым по функциональным признакам, относятся кислоты, основания и соли.

Кислотами с позиций теории электролитической диссоциации (§ 82 и 87) называются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием ионов водорода. С точки зрения протонной теории кислот и оснований (§ 87) к кислотам относятся вещества, способные отдавать ион водорода, т. е. быть донорами протонов.

Наиболее характерное химическое свойство кислот — их способность реагировать с основаниями (а также с основными и амфотерными оксидами) с образованием солей, например:



Кислоты классифицируют по их силе, по основности и по наличию или отсутствию кислорода в составе кислоты. По силе кислоты делятся на сильные и слабые (§ 84). Важнейшие сильные кислоты — азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 и соляная HCl . По наличию кислорода различают кислородсодержащие кислоты (HNO_3 , H_3PO_4 и т. п.) и бескислородные кислоты (HCl , H_2S , HCN и т. п.).

По основности, т. е. по числу атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металла с образованием солей, кислоты подразделяют на одноосновные (например, HCl , HNO_3), двухосновные (H_2S , H_2SO_4), трехосновные (H_3PO_4) и т. д.

Названия бескислородных кислот составляют, добавляя к корню русского названия кислотообразующего элемента (или к названию группы атомов, например CN — циан) суффикс *о* и окончание *водород*: HCl — хлороводород, H_2Se — селеноводород, HCN — циановодород.

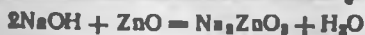
Названия кислородсодержащих кислот также образуются от русского названия соответствующего элемента с добавлением слова «кислота». При этом название кислоты, в которой элемент находится в высшей степени окисленности, оканчивается на *ная* или *овая*; например, H_2SO_4 — серная кислота, HClO_4 — хлорная кислота, H_3AsO_4 — мышьяковая кислота. С понижением степени окисленности кислотообразующего элемента окончания изменяются в следующей последовательности: *оватая* (HClO_3 — хлорноватая кислота), *истая* (HClO_2 — хлористая кислота), *оватистая* (HOCl — хлорноватистая кислота). Если элемент образует кислоты, находясь только в двух степенях окисленности, то название кислоты, отвечающее низшей степени окисленности элемента, получает окончание *истая* (HNO_3 — азотная кислота, HNO_2 — азотистая кислота).

Одному и тому же кислотному оксиду (например, P_2O_5) могут соответствовать несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле (например, HPO_3 и H_2PO_4). В подобных случаях к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода, добавляется приставка *мета*, а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода — приставка *орто* (HPO_3 — метафосфорная кислота, H_2PO_4 — ортофосфорная кислота). Если же молекула кислоты содержит несколько атомов кислотообразующего элемента, то название кислоты снабжается соответствующей русской числительной приставкой; например, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — дифосфорная кислота, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — четырехборная кислота.

Некоторые кислоты содержат в своем составе группировку атомов $-\text{O}-\text{O}-$. Такие кислоты рассматриваются как производные пероксида водорода и называются *пероксокислотами* (старое название — *надкислоты*). Названия подобных кислот снабжаются приставкой *пероксо* и, если необходимо, русской числительной приставкой, указывающей число атомов кислотообразующего элемента в молекуле кислоты; например, H_2SO_5 — пероксосерная кислота, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — пероксодисерная кислота.

Основаниями с позиций теории электролитической диссоциации являются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов, т. е. основные гидроксиды.

Наиболее характерное химическое свойство оснований — их способность взаимодействовать с кислотами (а также с кислотными и амфотерными оксидами) с образованием солей, например:



С позиций протонной теории кислот и оснований (§ 87) к основаниям относятся вещества, способные присоединять ионы водорода, т. е. быть акцепторами протонов. С этой точки зрения к основаниям относится, например, аммиак, который, присоединяя протон, образует аммоний-ион NH_4^+ . Подобно основным гидроксидам аммиак взаимодействует с кислотами, образуя соли, например:



В зависимости от числа протонов, которые может присоединить основание, различают однокислотные основания (LiOH , KOH , NH_3 и т. п.), двухкислотные [$\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$] и т. д. По силе основания делятся на сильные и слабые (§ 84); к сильным основаниям относятся все щелочи.

К солям относятся вещества, диссоциирующие в растворах с образованием положительно заряженных ионов, отличных от ионов водорода, и отрицательно заряженных ионов, отличных от гидроксид-ионов. Соли можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в кислоте атомами металлов (или группами атомов, например, группой атомов NH_4) или как продукты замещения гидроксогрупп в основном гидроксиде кислотными остатками. При полном замещении получают средние (или нормальные) соли. При неполном замещении водорода кислоты получаются кислые соли, при неполном замещении гидроксогрупп основания — основные соли. Ясно, что кислые соли могут быть образованы только кислотами, основности которых равна двум или больше, а основные соли — гидроксидами, содержащими не менее двух гидроксогрупп.

Примеры образования солей:



CaSO_4 (сульфат кальция) — нормальная соль;



KHSO_4 (гидросульфат калия) — кислая соль;



$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ (хлорид гидроксомагния) — основная соль.

Соли, образованные двумя металлами и одной кислотой, называются двойными солями; соли, образованные одним металлом и двумя кислотами, — смешанными солями. Примером двойной соли может служить сульфат калия-алюминия (алюмокалиевые квасцы) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. К смешанным солям относится, например, хлорид-гипохлорит кальция ($\text{CaCl}(\text{OCl})$ или CaOCl_2) — кальциевая соль соляной (HCl) и хлорноватистой (HOCl) кислот.

Согласно современным номенклатурным правилам, названия солей образуются из названия аниона в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже. Название аниона стоит из корня латинского наименования кислотообразующего

элемента, окончания и, если необходимо, приставки (см. ниже). Для названия катиона используется русское наименование соответствующего металла или группы атомов; при этом, если необходимо, указывают (в скобках римскими цифрами) степень окисленности металла.

Анионы бескислородных кислот называются по общему для бинарных соединений правилу, т. е. получают окончание *ид*. Так, NH_4F — фторид аммония, SnS — сульфид олова(II), NaCN — цианид натрия. Окончания названий кислородсодержащих кислот зависят от степени окисленности кислотообразующего элемента. Для высшей его степени окисленности («...ная» или «...овая» кислота) применяется окончание *ит*; например, соли азотной кислоты HNO_3 называются нитратами, серной кислоты H_2SO_4 — сульфатами, хромовой кислоты H_2CrO_4 — хроматами. Для более низкой степени окисленности («...истая» кислота) применяется окончание *ид*; так, соли азотной кислоты HNO_2 называются нитритами, сернистой кислоты H_2SO_3 — сульфитами. Если элемент образует кислоту, находясь в еще более низкой степени окисленности («...оватистая» кислота), то название аниона этой кислоты получает приставку *гипо* и окончание *ид*; например, соли хлорноватистой кислоты HOCl называются гипохлоритами.

К названиям анионов кислот, содержащих несколько атомов кислотообразующего элемента, добавляются греческие числительные приставки, указывающие число этих атомов. Так, соли двусерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ называются дисульфатами, четырехборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — тетраборатами.

Названия анионов пероксokислот образуют с помощью приставки *пероксо*; соли пероксoсерной кислоты H_2SO_5 — пероксосульфаты, соли пероксoдвусерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — пероксодисульфаты — и т. д.

Названия кислых и основных солей образуются по тем же общим правилам, что и названия средних солей. При этом название кислой соли снабжают приставкой *гидро*, указывающей на наличие незамещенных атомов водорода; если таких атомов два или больше, то их число указывают греческими числительными приставками. Так, Na_2HPO_4 — гидроортофосфат натрия, NaH_2PO_4 — дигидроортофосфат натрия. Аналогично катион основной соли получает приставку *гидроксо*, указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп. Например, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ — хлорид гидроксоалюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — хлорид дигидроксоалюминия.

По исторически сложившейся традиции для солей хлорной (HClO_4), подной (HIO_4) и марганцевой (HMnO_4) кислот принимают названия, отличающиеся от систематических: их называют соответственно перхлоратами, периодатами и пермаганатами. Поэтому отличаются от систематических и общеупотребительные названия солей хлорноватой (HClO_3), подноватой (HIO_3) и марганцевистой (H_2MnO_3) кислот (соответственно — хлораты, иодаты и марганцаты).

Ниже приведены названия солей важнейших кислот:

Кислота		
Название	Формула	Названия соответствующих нормальных солей
Азотная	HNO_3	Нитраты
Азотистая	HNO_2	Нитриты
Борная (ортоборная)	H_3BO_3	Бораты (ортобораты)
Бромоводород	HBr	Бромиды
Иодоводород	HI	Иодиды
Кремниевая	H_2SiO_3	Силикаты
Марганцовая	HMnO_4	Перманганаты
Метафосфорная	HPO_3	Метафосфаты
Мышьяковая	H_3AsO_4	Арсенаты
Мышьяковистая	H_3AsO_3	Арсениты
Ортофосфорная	H_3PO_4	Ортофосфаты (фосфаты)
Двуфосфорная (пирофосфорная)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Дифосфаты (пирофосфаты)
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихроматы
Серная	H_2SO_4	Сульфаты
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты
Угльная	H_2CO_3	Карбонаты
Фосфористая	H_3PO_3	Фосфиты
Фтороводород (плавиковая кислота)	HF	Фториды
Хлороводород (соляная кислота)	HCl	Хлориды
Хлорная	HClO_4	Перхлораты
Хлорноватая	HClO_3	Хлораты
Хлорноватистая	HClO_2	Гипохлориты
Хромовая	H_2CrO_4	Хроматы
Циановодород (синильная кислота)	HCN	Цианиды

16. Химические расчеты. Важнейшим практическим следствием атомно-молекулярного учения явилась возможность проведения химических расчетов. Эти расчеты основаны на том, что состав индивидуальных веществ можно выразить химическими формулами, а взаимодействие между веществами происходит согласно химическим уравнениям.

Расчеты по формулам. Химическая формула может дать много сведений о веществе. Прежде всего она показывает, из каких элементов состоит данное вещество и сколько атомов каждого элемента имеется в его молекуле. Затем она позволяет рассчитать ряд величин, характеризующих данное вещество. Укажем важнейшие из этих расчетов.

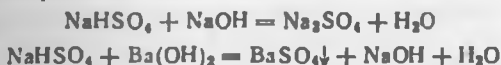
Молекулярную массу вещества вычисляют по формуле как сумму атомных масс атомов, входящих в состав молекулы вещества.

Эквивалентную массу вещества вычисляют, исходя из его молярной массы. Эквивалентная масса кислоты равна ее молярной массе, деленной на основность кислоты. Эквивалентная масса основания равна его молярной массе, деленной на валентность металла, образующего основание. Эквивалентная масса

соли равна ее молярной массе, деленной на произведение валентности металла на число его атомов в молекуле.

Примеры
 HNO_3 . Молярная масса 63 г/моль. Эквивалентная масса $63:1 = 63$ г/моль.
 H_2SO_4 . Молярная масса 98 г/моль. Эквивалентная масса $98:2 = 49$ г/моль.
 Ca(OH)_2 . Молярная масса 74 г/моль. Эквивалентная масса $74:2 = 37$ г/моль.
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Молярная масса 342 г/моль. Эквивалентная масса $342:(2 \cdot 3) = 57$ г/моль.

Подобно эквивалентной массе элемента, эквивалентная масса сложного вещества может иметь несколько значений, если вещество способно вступать в реакции различного типа. Так, кислая соль NaHSO_4 может взаимодействовать с гидроксидом натрия или с гидроксидом бария:



Одно и то же количество соли реагирует в первом случае с одним молем основания, образованного одновалентным металлом (т. е. с одним эквивалентом основания), а во втором — с одним молем основания, образованного двухвалентным металлом (т. е. с двумя эквивалентами основания). Поэтому в первом случае эквивалентная масса NaHSO_4 равна молярной массе соли (120 г/моль), а во втором — молярной массе, деленной на два (60 г/моль).

Процентный состав сложного вещества. Обычно состав вещества выражают в процентах по массе. Вычислим, например, содержание магния в карбонате магния MgCO_3 . Для этого подсчитаем молекулярную массу этого соединения. Она равна $24,3 + 12 + 3 \cdot 16 = 84,3$. Приняв эту величину за 100 %, найдем процентное содержание магния: $x = 24,3 \cdot 100/84,3 = 28,8$ % (масс.).

Масса 1 л газа при 0°C и нормальном атмосферном давлении (101,325 кПа или 760 мм рт. ст.). Один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л. Следовательно, масса 1 л газа при тех же условиях равна молярной массе этого газа, деленной на 22,4.

Объем, занимаемый данной массой газа. Если газ находится при 0°C и нормальном атмосферном давлении, то расчет можно произвести, исходя из молярного объема газа (22,4 л/моль). Если же газ находится при иных давлении и температуре, то вычисление объема производят по уравнению Клапейрона — Менделеева

$$PV = mRT/M$$

(обозначения см. § 10). По этому же уравнению нетрудно производить обратный расчет — вычислять массу данного объема газа.

Расчеты по уравнениям. Согласно атомно-молекулярному учению химическая реакция состоит в том, что частицы исходных веществ превращаются в частицы продуктов реакции. Зная состав частиц исходных веществ и продуктов реакции,

можно выразить любую реакцию химическим уравнением. Написав уравнение реакции, уравнивают числа атомов в левой и правой его частях. При этом изменять формулы веществ нельзя. Уравнивание достигается только правильным подбором коэффициентов, стоящих перед формулами исходных веществ и продуктов реакции.

Иногда вместо полного уравнения реакции дается только ее схема, указывающая, какие вещества вступают в реакцию и какие получаются в результате реакции. В таких случаях обычно заменяют знак равенства стрелкой: например, схема реакции горения сероводорода имеет следующий вид:



Химические уравнения используют для выполнения различных расчетов, связанных с реакциями. Напомним, что каждая формула в уравнении химической реакции изображает один моль соответствующего вещества. Поэтому, зная молярные массы веществ — участников реакции и коэффициенты в уравнении, можно найти количественные соотношения между веществами, вступающими в реакцию и образующимися в результате ее протекания. Например, уравнение



показывает, что два моля гидроксида натрия вступают во взаимодействие с одним молем серной кислоты и при этом образуется один моль сульфата натрия и два моля воды. Молярные массы участвующих в этой реакции веществ равны: $M_{\text{NaOH}} = 40$ г/моль; $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98$ г/моль; $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142$ г/моль; $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ г/моль. Поэтому уравнение рассматриваемой реакции можно прочесть так: 80 г гидроксида натрия взаимодействуют с 98 г серной кислоты с образованием 142 г сульфата натрия и 36 г воды*.

Если в реакции принимают участие вещества, находящиеся в газообразном состоянии, то уравнение реакции указывает также и на соотношения между объемами этих газов.

Пример. Сколько литров кислорода, взятого при нормальных условиях, израсходуется для сжигания одного грамма этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

Молекулярная масса этилового спирта равна $2 \cdot 12 + 1 \cdot 5 + 16 + 1 = 46$. Следовательно, молярная масса этилового спирта равна 46 г/моль. Согласно уравнению реакции горения спирта



при сжигании одного моля спирта расходуется три моля кислорода. Иначе говоря, при сжигании 46 г спирта расходуется $22,4 \cdot 3 = 67,2$ л кислорода. Следовательно, для сжигания одного грамма этилового спирта потребуется $67,2 \cdot 1/46 = 1,46$ л кислорода, взятого при нормальных условиях.

* Конечно, массы реагирующих веществ можно выразить не только в граммах, но и в других единицах, например, в килограммах, тоннах и т. п., но от этого количественные соотношения не изменятся.

Глава
IIПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

После утверждения атомно-молекулярной теории важнейшим событием в химии было открытие периодического закона. Это открытие, сделанное в 1869 г. гениальным русским ученым Д. И. Менделеевым, создало новую эпоху в химии, определив пути ее развития на много десятков лет вперед. Опирающаяся на периодический закон классификация химических элементов, которую Менделеев выразил в форме периодической системы, сыграла очень важную роль в изучении свойств химических элементов и дальнейшем развитии учения о строении вещества.

Попытки систематизации химических элементов предпринимались и до Менделеева. Однако они преследовали только классификационные цели и не шли дальше объединения отдельных элементов в группы на основании сходства их химических свойств. При этом каждый элемент рассматривался как нечто обособленное, не стоящее в связи с другими элементами.

17. Периодический закон Д. И. Менделеева. В отличие от своих предшественников Менделеев был глубоко убежден, что между всеми химическими элементами должна существовать закономерная связь, объединяющая их в единое целое, и пришел к заключению, что в основу систематики элементов должна быть положена их относительная атомная масса.

Действительно, расположив все элементы в порядке возрастающих атомных масс, Менделеев обнаружил, что сходные в химическом отношении элементы встречаются через правильные интервалы и что, таким образом, в ряду элементов многие их свойства периодически повторяются.

Эта замечательная закономерность получила свое выражение в периодическом законе, который Менделеев формулировал следующим образом:

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

Чтобы познакомиться с найденной Менделеевым закономерностью, выпишем подряд по возрастающей атомной массе первые 20 элементов.

Под символом каждого элемента поместим его округленную атомную массу и формулу его кислородного соединения, отвечающего наибольшей валентности элемента по кислороду:

* Напомним, что раньше вместо термина «относительная атомная масса» употреблялся термин «атомный вес».

Н водород 1 H_2O	He гелий 4 —	Li литий 6,9 Li_2O	Be бериллий 9 BeO	B бор 10,8 B_2O_3	C углерод 12 CO_2	N азот 14 N_2O_3
O кислород 16 —	F фтор 19 F_2O	Ne неон 20,2 —	Na натрий 23 Na_2O	Mg магний 24,3 MgO	Al алюминий 27 Al_2O_3	Si кремний 28,1 SiO_2
P фосфор 31 P_2O_5	S сера 32,1 SO_2	Cl хлор 35,5 Cl_2O_7	Ar аргон 39,9 —	K калий 39,1 K_2O	Ca кальций 40,1 CaO	

В этом ряду сделано исключение только для калия, который должен был бы стоять впереди аргона. Как увидим впоследствии, это исключение находит полное оправдание в современной теории строения атома.

Не останавливаясь на водороде и гелии, посмотрим, какова последовательность в изменении свойств остальных элементов.

Литий — одновалентный металл, энергично разлагающий воду с образованием щелочи. За литием идет бериллий — тоже металл, но двухвалентный, медленно разлагающий воду при обычной температуре. После бериллия стоит бор — трехвалентный элемент со слабо выраженными неметаллическими свойствами, проявляющий, однако, некоторые свойства металла. Следующее место в ряду занимает углерод — четырехвалентный неметалл. Далее идут: азот — элемент с довольно резко выраженными свойствами неметалла; кислород — типичный неметалл; наконец, седьмой элемент фтор — самый активный из неметаллов, принадлежащий к группе галогенов.

Таким образом, металлические свойства, ярко выраженные у лития, постепенно ослабевают при переходе от одного элемента к другому, уступая место неметаллическим свойствам, которые наиболее сильно проявляются у фтора. В то же время по мере увеличения атомной массы валентность элементов по отношению к кислороду, начиная с лития, увеличивается на единицу для каждого следующего элемента (единственное исключение из этой закономерности представляет фтор, валентность которого по кислороду равна единице; это связано с особенностями строения атома фтора, которые будут рассмотрены в последующих главах).

Если бы изменение свойств и дальше происходило в том же направлении, то после фтора следовал бы элемент с еще более ярко выраженными неметаллическими свойствами. В действительности же следующий за фтором элемент — неон представляет собой благородный газ, не соединяющийся с другими элементами и не проявляющий ни металлических, ни неметаллических свойств.

За неоном идет натрий — одновалентный металл, похожий на литий. С ним как бы вновь возвращаемся к уже рассмотренному ряду. Действительно, за натрием следует магний — аналог берилля; потом алюминий, хотя и металл, а не неметалл, как бор, но тоже трехвалентный, обнаруживающий некоторые неметаллические свойства. После него идут кремний — четырехвалентный неметалл, во многих отношениях сходный с углеродом; пятивалентный фосфор, но химическим свойствам похожий на азот; сера — элемент с резко выраженными неметаллическими свойствами; хлор — очень энергичный неметалл, принадлежащий к той же группе галогенов, что и фтор, и, наконец, опять благородный газ аргон.

Если проследить изменение свойств всех остальных элементов, то окажется, что в общем оно происходит в таком же порядке, как и у первых шестнадцати (не считая водорода и гелия) элементов: за аргоном опять идет одновалентный щелочной металл калий, затем двухвалентный металл кальций, сходный с магнием, и т. д.

Таким образом, *изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомной массы не совершается непрерывно в одном и том же направлении, а имеет периодический характер.* Через определенное число элементов происходит как бы возврат назад, к исходным свойствам, после чего в известной мере вновь повторяются свойства предыдущих элементов в той же последовательности, но с некоторыми качественными и количественными различиями.

18. Периодическая система элементов. Ряды элементов, в пределах которых свойства изменяются последовательно, как, например, ряд из восьми элементов от лития до неона или от натрия до аргона, Менделеев назвал периодами. Если напишем эти два периода один под другим так, чтобы под литием находился натрий, а под неоном — аргон, то получим следующее расположение элементов:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

При таком расположении в вертикальные столбцы попадают элементы, сходные по своим свойствам и обладающие одинаковой валентностью, например, литий и натрий, бериллий и магний и т. д.

Разделив все элементы на периоды и располагая один период под другим так, чтобы сходные по свойствам и типу образуемых соединений элементы приходились друг под другом, Менделеев составил таблицу, названную им периодической системой элементов по группам и рядам. Эта таблица в современном виде, дополненная открытыми уже после Менделеева элементами, приведена в начале книги. Она состоит из десяти горизонтальных рядов и восьми вертикальных столбцов, или групп,

в которых один под другим размещены сходные между собой элементы.

Обратим вначале внимание на расположение элементов в горизонтальных рядах. В первом ряду стоят только два элемента — водород и гелий. Эти два элемента составляют первый период. Второй и третий ряды состоят из рассмотренных уже нами элементов и образуют два периода по восьми элементов в каждом. Оба периода начинаются со щелочного металла и заканчиваются благородным газом. Все три периода называются малыми периодами.

Четвертый ряд также начинается со щелочного металла — калия. Судя по тому, как изменялись свойства в двух предыдущих рядах, можно было бы ожидать, что и здесь они будут изменяться в той же последовательности и седьмым элементом в ряду будет опять галоген, а восьмым — благородный газ. Однако этого не наблюдается. Вместо галогена на седьмом месте находится марганец — металл, образующий как основные, так и кислотные оксиды, из которых лишь высший Mn_2O_7 , аналогичен соответствующему оксиду хлора (Cl_2O_7). После марганца в том же ряду стоят еще три металла — железо, кобальт и никель, очень сходные друг с другом. И только следующий, пятый ряд, начинающийся с меди, заканчивается благородным газом криптоном. Шестой ряд снова начинается со щелочного металла рубидия и т. д. Таким образом, у элементов, следующих за аргоном, более или менее полное повторение свойств наблюдается только через восемнадцать элементов, а не через восемь, как было во втором и третьем рядах. Эти восемнадцать элементов образуют четвертый — так называемый большой период, состоящий из двух рядов.

Пятый большой период составляют следующие два ряда, шестой и седьмой. Этот период начинается щелочным металлом рубидием и заканчивается благородным газом ксеноном.

В восьмом ряду после лантана идут четырнадцать элементов, называемых лантаноидами (или лантанидами), которые чрезвычайно сходны с лантаном и между собой. Ввиду этого сходства, обусловленного особенностью строения их атомов (см. § 32), лантаноиды обычно помещают вне общей таблицы, отмечая лишь в клетке для лантана их положение в системе.

Поскольку следующий за ксеноном благородный газ радон находится только в конце девятого ряда, то восьмой и девятый ряды тоже образуют один большой период — шестой, содержащий тридцать два элемента.

В больших периодах не все свойства элементов изменяются так последовательно, как во втором и третьем. Здесь наблюдается еще некоторая периодичность в изменении свойств внутри самих периодов. Так, высшая валентность по кислороду вначале равномерно растет при переходе от одного элемента к другому, но затем, достигнув максимума в середине периода, падает до двух, после

чего опять, возрастает до семи к концу периода. В связи с этим большие периоды разделены каждый на две части (два ряда).

Десятый ряд, составляющий седьмой — пока незавершенный — период, содержит девятнадцать элементов, из которых первый и последние тринадцать получены лишь сравнительно недавно искусственным путем. Следующие за актинием четырнадцать элементов сходны по строению их атомов с актинием; поэтому их под названием актиноиды (или актиниды) помещают, подобно лантаноидам, вне общей таблицы.

В вертикальных столбцах таблицы, или в группах, располагаются элементы, обладающие сходными свойствами. Поэтому каждая вертикальная группа представляет собой как бы естественное семейство элементов. Всего в таблице таких групп восемь. Номера групп отмечены сверху римской цифрой.

Элементы, входящие в первую группу, образуют оксиды с общей формулой R_2O , во вторую — RO , в третью — R_2O_3 и т. д. Таким образом, наибольшая валентность элементов каждой группы по кислороду соответствует за немногими исключениями номеру группы.

Сравнивая элементы, принадлежащие к одной и той же группе, нетрудно заметить, что, начиная с пятого ряда (четвертый период), каждый элемент обнаруживает наибольшее сходство не с элементом, расположенным непосредственно под или над ним, а с элементами, отделенными от него одной клеткой. Например, в седьмой группе бром не примыкает непосредственно к хлору и йоду, а отделен от хлора марганцем, а от йода — технием; находящиеся в шестой группе сходные элементы — селен и теллур разделены молибденом, сильно отличающимся от них; находящийся в первой группе рубидий обнаруживает большое сходство с цезием, стоящим в восьмом ряду, но мало похож на расположенное непосредственно под ним серебро и т. д.

Это объясняется тем, что с четвертого ряда начинаются большие периоды, состоящие каждый из двух рядов, расположенных один над другим. Поскольку в пределах периода металлические свойства ослабевают в направлении слева направо, то понятно, что в каждом большом периоде у элементов верхнего (четного) ряда они выражены сильнее, чем у элементов нижнего (нечетного). Чтобы отметить различие между рядами, элементы первых рядов больших периодов сдвинуты в таблице влево, а элементы вторых — вправо.

Таким образом, начиная с четвертого периода, каждую группу периодической системы можно разбить на две подгруппы: «четную», состоящую из элементов верхних рядов, и «нечетную», образованную элементами нижних рядов. Что же касается элементов малых периодов, которые Менделеев называл типическими, то в первой и второй группах они ближе примыкают по своим

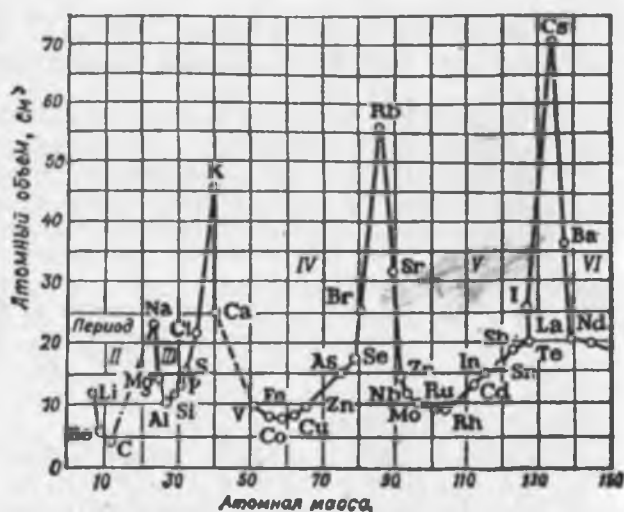


Рис. 1. Зависимость атомного объема элемента от атомной массы.

свойствам к элементам четных рядов и сдвинуты влево, в других — к элементам нечетных рядов и сдвинуты вправо. Поэтому типичные элементы обычно объединяют со сходными с ними элементами четных или нечетных рядов в одну главную подгруппу, а другая подгруппа называется побочной.

При построении периодической системы Менделеев руководствовался принципом расположения элементов по возрастающим атомным массам. Однако, как видно из таблицы, в трех случаях этот принцип оказался нарушенным. Так, аргон (атомная масса 39,948) стоит до калия (39,098), кобальт (58,9332) находится до никеля (58,70) и теллур (127,60) — до йода (126,9045). Здесь Менделеев отступил от принятого им порядка, исходя из свойств этих элементов, требовавших именно такой последовательности их расположения. Таким образом, он не придавал исключительного значения атомной массе и, устанавливая место элемента в таблице, руководствовался всей совокупностью его свойств. Позднейшие исследования показали, что произведенное Менделеевым размещение элементов в периодической системе является совершенно правильным и соответствует строению атомов (подробнее см. гл. III).

Итак, в периодической системе свойства элементов, их атомная масса, валентность, химический характер изменяются в известной последовательности как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Место элемента в таблице определяется, следовательно, его свойствами, и, наоборот, каждому месту соответствует элемент, обладающий определенной совокупностью

свойств. Поэтому, зная положение элемента в таблице, можно довольно точно указать его свойства.

Не только химические свойства элементов, но и очень многие физические свойства простых веществ изменяются периодически, если рассматривать их как функции атомной массы.

Периодичность в изменении физических свойств простых веществ ярко выявляется, например, при сопоставлении их атомных объемов*.

Изображенная на рис. 1 кривая показывает, как изменяется атомный объем элементов с возрастанием атомной массы: наибольшие атомные объемы имеют щелочные металлы.

Так же периодически изменяются и многие другие физические константы простых веществ.

Дмитрий Иванович Менделеев родился 27 января (8 февраля) 1834 г. в г. Тобольске в семье директора местной гимназии. Окончив Тобольскую гимназию, поступил в Петербургский педагогический институт, который окончил в 1855 г. с золотой медалью. В 1859 г., защитив магистерскую диссертацию на тему «Об удельных объемах», Менделеев уехал за границу в двухлетнюю научную командировку. После возвращения в Россию он был избран профессором сначала Петербургского технологического института, а два года спустя — Петербургского университета, в котором в течение 33 лет вел научную и педагогическую работу. В 1892 г. Менделеев был назначен ученым хранителем Депо образцовых мер и весов, преобразованного по его инициативе в 1893 г. в Главную палату мер и весов (ныне Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии имени Д. И. Менделеева).

Величайшим результатом творческой деятельности Менделеева было открытие им в 1869 г., т. е. в возрасте 35 лет, периодического закона и создание периодической системы элементов. Из других работ Менделеева наиболее важными являются «Исследования водных растворов по удельному весу», докторская диссертация «О соединении спирта с водой» и «Понимание растворов как ассоциаций». Основные представления разработанной Менделеевым химической или гидратной, теории растворов составляют важную часть современного учения о растворах.

Выдающимся трудом Менделеева является его книга «Основы химии», в которой впервые вся неорганическая химия была изложена с точки зрения периодического закона.

Органически сочетая теорию с практикой, Менделеев в течение всей своей жизни уделял много внимания развитию отечественной промышленности.

В 1984 г. научная общественность Советского Союза в многих странах мира торжественно отметила столетие со дня рождения Д. И. Менделеева — выдающегося ученого, открывшего периодический закон и создавшего периодическую систему элементов.

19. Значение периодической системы. Периодическая система элементов оказала большое влияние на после-



Дмитрий Иванович Менделеев
(1834—1907)

* Атомный объем — объем, занимаемый одним молем атомов простого вещества в твердом состоянии.

дующее развитие химии. Она не только была первой естественной классификацией химических элементов, показавшей, что они образуют стройную систему и находятся в тесной связи друг с другом, но и явилась могучим орудием для дальнейших исследований.

В то время, когда Менделеев на основе открытого им периодического закона составлял свою таблицу, многие элементы были еще неизвестны. Так, был неизвестен элемент четвертого периода скандий. По атомной массе вслед за кальцием шел титан, но титан нельзя было поставить сразу после кальция, так как он попал бы в третью группу, тогда как титан образует высший оксид TiO_2 , да и по другим свойствам должен быть отнесен к четвертой группе. Поэтому Менделеев пропустил одну клетку, т. е. оставил свободное место между кальцием и титаном. На том же основании в четвертом периоде между цинком и мышьяком были оставлены две свободные клетки, занятые теперь элементами галлием и германием. Свободные места остались и в других рядах. Менделеев был не только убежден, что должны существовать неизвестные еще элементы, которые заполнят эти места, но и заранее предсказал свойства таких элементов, основываясь на их положении среди других элементов периодической системы. Одному из них, которому в будущем предстояло занять место между кальцием и титаном, он дал название экабор (так как свойства его должны были напоминать бор); два других, для которых в таблице остались свободные места между цинком и мышьяком, были названы экаалюминием и экасилицием.

В течение следующих 15 лет предсказания Менделеева блестяще подтвердились: все три ожидаемых элемента были открыты. Вначале французский химик Лекок де Буабодран открыл галлий, обладающий всеми свойствами экаалюминия; вслед за тем в Швеции Л. Ф. Нильсоном был открыт скандий, имевший свойства экабора, и, наконец, спустя еще несколько лет в Германии К. А. Винклер открыл элемент, названный им германием, который оказался тождественным экасилицию.

Чтобы судить об удивительной точности предвидения Менделеева, сопоставим предсказанные им в 1871 г. свойства экасилиция со свойствами открытого в 1886 г. германия:

Свойства экасилиция

Экасилиций Es — плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться.

Атомная масса Es близка к 72

Плотность Es около $5,5 \text{ г/см}^3$

EsO_2 должен легко восстанавливаться

Свойства германия

Германий Ge — серый металл, плавящийся при 936°C , а при более высокой температуре улетучивающийся.

Атомная масса Ge равна 72,59

Плотность Ge при 20°C равна $5,35 \text{ г/см}^3$

GeO_2 легко восстанавливается углем или водородом до металла

Свойства окисляющих

Свойства германия

Плотность EsO_2 будет близка к $4,7 \text{ г/см}^3$
 EsCl_4 — жидкость, кипящая около 90°C ; плотность ее близка к $1,9 \text{ г/см}^3$

Плотность GeO_2 при 18°C равна $4,703 \text{ г/см}^3$
 GeCl_4 — жидкость, кипящая при 83°C ; плотность ее при 18°C равна $1,88 \text{ г/см}^3$

Открытие галлия, скандия и германия было величайшим триумфом периодического закона.

Большое значение имела периодическая система также при установлении валентности и атомных масс некоторых элементов. Так, элемент бериллий долгое время считался аналогом алюминия и его оксиду приписывали формулу Be_2O_3 . Исходя из процентного состава и предполагаемой формулы оксида бериллия, его атомную массу считали равной 13,5. Периодическая система показала, что для бериллия в таблице есть только одно место, а именно — над магнием, так что его оксид должен иметь формулу BeO , откуда атомная масса бериллия получается равной десяти. Этот вывод вскоре был подтвержден определениями атомной массы бериллия по плотности пара его хлорида.

Точно так же периодическая система дала толчок к исправлению атомных масс некоторых элементов. Например, цезию раньше приписывали атомную массу 123,4. Менделев же, располагая элементы в таблицу, нашел, что по своим свойствам цезий должен стоять в главной подгруппе первой группы под рубидием и потому будет иметь атомную массу около 130. Современные определения показывают, что атомная масса цезия равна 132,9054.

И в настоящее время периодический закон остается путеводной нитью и руководящим принципом химии. Именно на его основе были искусственно созданы в последние десятилетия трансурановые элементы, расположенные в периодической системе после урана. Один из них — элемент № 101, впервые полученный в 1955 г., — в честь великого русского ученого был назван *менделевием*.

Открытие периодического закона и создание системы химических элементов имело огромное значение не только для химии, но и для философии, для всего нашего миропонимания. Менделеев показал, что химические элементы составляют стройную систему, в основе которой лежит фундаментальный закон природы. В этом нашло выражение положение материалистической диалектики о взаимосвязи и взаимообусловленности явлений природы. Вскрывая зависимость между свойствами химических элементов и массой их атомов, периодический закон явился блестящим подтверждением одного из всеобщих законов развития природы — закона перехода количества в качество.

Последующее развитие науки позволило, опираясь на периодический закон, гораздо глубже познать строение вещества, чем это было возможно при жизни Менделеева. Разработанная в XX веке

теория строения атома в свою очередь дала периодическому закону и периодической системе элементов новое, более глубокое освещение. Блестящее подтверждение нашли пророческие слова Менделеева: «Периодическому закону не грозит разрушение, а обещаются только надстройка и развитие».

Глава III

СТРОЕНИЕ АТОМА. РАЗВИТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Долгое время в науке господствовало мнение, что атомы неделимы, т. е. не содержат более простых составных частей. Считалось также, что атомы неизменны: атом данного элемента ни при каких условиях не может превращаться в атом какого-либо другого элемента.

Однако в конце XIX века был установлен ряд фактов, свидетельствовавших о сложном составе атомов и о возможности их взаимопревращений. Сюда относится, прежде всего, открытие электрона английским физиком Дж. Дж. Томсоном в 1897 г.

Электрон — элементарная частица, обладающая наименьшим существующим в природе отрицательным электрическим зарядом ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл). Масса электрона равна $9,1095 \cdot 10^{-28}$ г, т. е. почти в 2000 раз меньше массы атома водорода. Было установлено, что электроны могут быть выделены из любого элемента: так, они служат переносчиками тока в металлах, обнаруживаются в пламени, испускаются многими веществами при нагревании, освещении или рентгеновском облучении. Отсюда следует, что электроны содержатся в атомах всех элементов. Но электроны заряжены отрицательно, а атомы не обладают электрическим зарядом, они электро нейтральны. Следовательно, в атомах, кроме электронов, должны содержаться какие-то другие, положительно заряженные частицы. Иначе говоря, атомы представляют собой сложные образования, построенные из более мелких структурных единиц.

Большую роль в установлении сложной природы атома и расшифровке его структуры сыграло открытие и изучение радиоактивности.

20. Радиоактивность. Радиоактивностью было названо явление испускания некоторыми элементами излучения, способного проникать через вещества, ионизировать воздух, вызывать почернение фотографических пластинок*. Впервые (в 1896 г.) это явление обнаружил у соединений урана французский физик А. Беккерель. Вскоре Мария Кюри-Склодовская установила, что радиоактивностью обладают и соединения тория. В 1898 г. она вместе со

* Более точное определение понятия радиоактивности дано в § 36.



Мария Кюри-Склодовская
(1867—1934)

своим супругом, французским физиком Пьером Кюри, открыла в составе урановых руд два новых радиоактивных элемента, названных по ее предложению *полонием* (от латинского *Po-lonia* — Польша) и *радием* (от латинского *radius* — луч). Новые элементы оказались гораздо более мощными источниками радиоактивного излучения, чем уран и торий.

Мария Кюри-Склодовская родилась в Варшаве 7 ноября 1867 г. В юности она принимала горячее участие в революционном движении, работая в кружке, организованном учениками ее отца, преподавателя математики и физики в гимназии. Окончив университет в Париже, Склодовская вместе с Пьером Кюри занялась изучением радиоактивности. За блестящие открытия в этой области ей была присвоена ученая степень доктора физических наук. После смерти мужа (в

1906 г.) Кюри-Склодовская продолжала научную деятельность по изучению радиоактивных элементов. В 1910 году ею впервые был получен металлический радий. Кюри-Склодовская дважды награждена Нобелевской премией (по химии и по физике). С 1926 г. была почетным членом Академии наук СССР.

Исследованиями супругов Кюри и английского физика Э. Резерфорда было установлено, что радиоактивное излучение неоднородно: под действием магнитного поля оно разделяется на три пучка, один из которых не изменяет своего первоначального направления, а два другие отклоняются в противоположные стороны.

Лучи, не отклоняющиеся в магнитном поле и, следовательно, не несущие электрического заряда, получили название γ -лучей. Они представляют собой электромагнитное излучение, сходное с рентгеновскими лучами и обладающее очень большой проникающей способностью.

Отклонение двух других пучков под действием магнитного поля показывает, что эти пучки состоят из электрически заряженных частиц. Противоположные же направления наблюдаемых отклонений свидетельствуют о том, что в состав одного пучка входят отрицательно заряженные частицы (этот вид излучения получил название β -лучей), а в состав другого (названного α -лучами) — частицы, обладающие положительным зарядом. β -Лучи оказались потоком быстро движущихся электронов. Это еще раз подтвердило, что электроны входят в состав атомов.

Что же касается положительно заряженных α -лучей, то, как выяснилось, они состоят из частиц, масса которых равна массе атома гелия, а абсолютная величина заряда — удвоенному заряду электрона. Прямым опытом Резерфорд доказал, что эти частицы представляют собой заряженные атомы гелия. Он поместил топ-

костенную ампулу с небольшим количеством радия внутри большой пробирки, из которой после этого был удален воздух. α -Излучение проникало через тонкие стенки внутренней ампулы, но задерживалось толстыми стенками внешней пробирки, так что α -частицы оставались в пространстве между ампулой и пробиркой. С помощью спектрального анализа в этом пространстве было обнаружено присутствие гелия.

Результаты опыта означали, что атомы радия в процессе радиоактивного излучения распадаются, превращаясь в атомы других элементов, — в частности, в атомы гелия. Впоследствии было показано, что другим продуктом распада радия является элемент радон, также обладающий радиоактивностью и принадлежащий к семейству благородных газов. Аналогичные выводы были получены при исследовании других радиоактивных элементов.



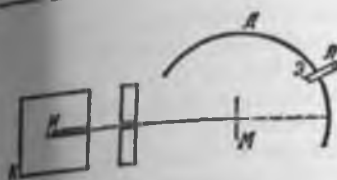
Эрнест Резерфорд
(1871—1937)

Эрнест Резерфорд, один из крупнейших ученых в области радиоактивности и строения атома, родился 30 августа 1871 г. в Нельсоне (Новая Зеландия); был профессором физики в Монреальском университете (Канада), ватем с 1907 г. в Манчестере, а с 1919 г. в Кембридже и Лондоне.

С 1900 г. Резерфорд занимался изучением явления радиоактивности. Он открыл три вида лучей, испускаемых радиоактивными веществами; предложил (вместе с Содди) теорию радиоактивного распада; доказал образование гелия при многих радиоактивных процессах, открыл ядро атома и разработал ядерную модель атома, чем заложил основы современного учения о строении атома. В 1919 г. впервые осуществил искусственное превращение некоторых стабильных элементов, бомбардируя их α -частицами. В 1908 г. награжден Нобелевской премией. Был избран почетным членом Академии наук СССР.

21. Ядерная модель атома. Изучение радиоактивности подтвердило сложность состава атомов. Встал вопрос о строении атома, о его внутренней структуре.

Согласно модели, предложенной в 1903 г. Дж. Дж. Томсоном, атом состоит из положительного заряда, равномерно распределенного по всему объему атома, и электронов, колеблющихся внутри этого заряда. Для проверки гипотезы Томсона и более точного определения внутреннего строения атома Э. Резерфорд провел серию опытов по рассеянию α -частиц тонкими металлическими пластинками. Схема такого опыта изображена на рис. 2. Источник α -излучения *И* помещали в свинцовый кубик *К* с просверленным в нем каналом, так что удавалось получить поток α -частиц, летящих в определенном направлении. Попадая на экран *Э*, покрытый сульфидом цинка, α -частицы вызывали его свечение, причем

Рис. 2. Схема опыта по рассеянию α -частиц.

в лупу $\mathcal{L}$ можно было увидеть и подсчитать отдельные вспышки, возникающие на экране при попадании на него каждой α -частицы. Между источником излучения и экраном помещали тонкую металлическую фольгу M . По вспышкам на экране можно было судить о рассеянии α -частиц, т. е. об их отклонении от первоначального направления при прохождении через слой металла.

Оказалось, что большинство α -частиц проходит через фольгу, не изменяя своего направления, хотя толщина металлического листочка соответствовала сотням тысяч атомных диаметров. Но некоторая доля α -частиц все же отклонялась на небольшие углы, а изредка α -частицы резко изменяли направление своего движения и даже отбрасывались назад, как бы натолкнувшись на массивное препятствие. Случаи такого резкого отклонения α -частиц можно было наблюдать, перемещая экран с лупой по дуге D .

Из результатов этих опытов следовало, что подавляющая часть пространства, занимаемого атомом металла, не содержит тяжелых частиц — там могут находиться только электроны. Ведь масса электрона почти в 7500 раз меньше массы α -частицы, так что столкновение с электроном практически не может повлиять на направление движения α -частицы. Случаи же резкого отклонения и даже отбрасывания α -частиц означают, что в атоме есть какое-то тяжелое ядро, в котором сосредоточена преобладающая часть всей массы атома. Это ядро занимает очень маленький объем — именно поэтому α -частицы так редко с ним сталкиваются — и должно обладать положительным зарядом, который и вызывает отталкивание одноименно заряженных α -частиц.

Исходя из этих соображений, Резерфорд в 1911 г. предложил следующую схему строения атома, получившую название ядерной модели атома. Атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена преобладающая часть массы атома, и вращающихся вокруг него электронов. Положительный заряд ядра нейтрализуется суммарным отрицательным зарядом электронов, так что атом в целом электронейтрален. Возникающая вследствие вращения электронов центробежная сила уравновешивается силой электростатического притяжения электронов к противоположно заряженному ядру. Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома в целом: диаметр атома — величина порядка 10^{-8} см, а диаметр ядра — порядка 10^{-12} — 10^{-13} см.

Чем больше заряд атомного ядра, тем сильнее будет отталкиваться от него α -частица, тем чаще будут встречаться случаи сильных отклонений α -частиц, проходящих через слой металла, от первоначального направления движения. Поэтому опыты по рассея-

нию α -частиц дают возможность не только обнаружить существование атомного ядра, но и определить его заряд. Уже из опытов Резерфорда следовало, что *заряд ядра (выраженный в единицах заряда электрона) численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе*. Это было подтверждено Г. Мозли, установившим в 1913 г. простую связь между длинами волн определенных линий рентгеновского спектра элемента и его порядковым номером, и Д. Чедвиком, с большой точностью определившим в 1920 г. заряды атомных ядер ряда элементов по рассеянию α -частиц.

Был установлен физический смысл *порядкового номера элемента в периодической системе: порядковый номер оказался важнейшей константой элемента, выражающей положительный заряд ядра его атома*. Из электронейтральности атома следует, что и число вращающихся вокруг ядра электронов равно порядковому номеру элемента.

Это открытие дало новое обоснование расположению элементов в периодической системе. Вместе с тем оно устраняло и кажущееся противоречие в системе Менделеева — положение некоторых элементов с большей атомной массой впереди элементов с меньшей атомной массой (теллур и иод, аргон и калий, кобальт и никель). Оказалось, что противоречия здесь нет, так как место элемента в системе определяется зарядом атомного ядра. Было экспериментально установлено, что заряд ядра атома теллура равен 52, а атома иода — 53; поэтому теллур, несмотря на большую атомную массу, должен стоять до иода. Точно так же заряды ядер аргона и калия, никеля и кобальта полностью отвечают последовательности расположения этих элементов в системе.

Итак, заряд атомного ядра является той основной величиной, от которой зависят свойства элемента и его положение в периодической системе. Поэтому периодический закон Менделеева в настоящее время можно сформулировать следующим образом:

Свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

Определение порядковых номеров элементов по зарядам ядер их атомов позволило установить общее число мест в периодической системе между водородом, имеющим порядковый номер 1, и ураном (порядковый номер 92), считавшимся в то время последним членом периодической системы элементов. Когда создавалась теория строения атома, оставались незанятыми места 43, 61, 72, 75, 85 и 87, что указывало на возможность существования еще неоткрытых элементов. И действительно, в 1922 г. был открыт элемент *гафний*, который занял место 72; затем в 1925 г. — *рений*, занявший место 75. Элементы, которые должны занять остальные четыре свободных места таблицы, оказались радиоактивными и в природе

не найдены, однако их удалось получить искусственным путем. Новые элементы получили названия *технеций* (порядковый номер 43), *прометий* (61), *астат* (85) и *франций* (87). В настоящее время все клетки периодической системы между водородом и ураном заполнены. Однако сама периодическая система не является завершённой, о чем свидетельствует открытие трансурановых (заурановых) элементов (подробнее см. § 37).

22. Атомные спектры. Развита Резерфордом ядерная модель была крупным шагом в познании строения атома. Основные черты этой модели — наличие в атоме положительно заряженного тяжёлого ядра, окруженного электронами — выдержали испытание временем и подтверждены большим числом экспериментов. Однако модель Резерфорда в некоторых отношениях противоречила твердо установленным фактам. Отметим два таких противоречия.

Во-первых, теория Резерфорда не могла объяснить устойчивости атома. Электрон, вращающийся вокруг положительно заряженного ядра, должен, подобно колеблющемуся электрическому заряду, испускать электромагнитную энергию в виде световых волн. Но, излучая свет, электрон теряет часть своей энергии, что приводит к нарушению равновесия между центробежной силой, связанной с вращением электрона, и силой электростатического притяжения электрона к ядру. Для восстановления равновесия электрон должен переместиться ближе к ядру. Таким образом, электрон, непрерывно излучая электромагнитную энергию и двигаясь по спирали, будет приближаться к ядру. Исчерпав всю свою энергию, он должен «упасть» на ядро, — и атом прекратит свое существование. Этот вывод противоречит реальным свойствам атомов, которые представляют собой устойчивые образования и могут существовать, не разрушаясь, чрезвычайно долго.

Во-вторых, модель Резерфорда приводила к неправильным выводам о характере атомных спектров. Напомним, что при пропускании через стеклянную или кварцевую призму света, испускаемого раскаленным твердым или жидким телом, на экране, поставленном за призмой, наблюдается так называемый сплошной спектр, видимая часть которого представляет собой цветную полосу, содержащую все цвета радуги*. Это явление объясняется тем, что излучение раскаленного твердого или жидкого тела состоит из электромагнитных волн всевозможных частот. Волны различной частоты неодинаково преломляются призмой и попадают на разные места экрана.

Для получения спектра вместо призмы можно воспользоваться дифракционной решеткой. Последняя представляет собой стеклянную пластинку, на поверхности которой на очень близком расстоянии друг от друга нанесены

* Спектр простирается и за пределы частот, соответствующих видимому свету, — в ультрафиолетовую (более высокие частоты) и инфракрасную (более низкие частоты) области.

Рис. 2. Схематическое изображение атомного спектра водорода в видимой области.

(На рисунке указаны принятые обозначения отдельных линий и длины волн).



сены тонкие параллельные штрихи (до 1500 штрихов на 1 мм). Проходя сквозь такую решетку, свет разлагается и образует спектр, аналогичный полученному при помощи призмы. Дифракция присуща всякому волновому движению и служит одним из основных доказательств волновой природы света.

Излучение, испускаемое твердыми телами или жидкостями, всегда дает сплошной спектр. Излучение, испускаемое раскаленными газами и парами, в отличие от излучения твердых тел и жидкостей, содержит только определенные длины волн. Поэтому вместо сплошной полосы на экране получается ряд отдельных цветных линий, разделенных темными промежутками. Число и расположение этих линий зависят от природы раскаленного газа или пара. Так, пары калия дают спектр, состоящий из трех линий — двух красных и одной фиолетовой; в спектре паров кальция несколько красных, желтых и зеленых линий и т. д. Такие спектры называются **линейчатыми**. На рис. 3 приведено в качестве примера изображение атомного спектра водорода в видимой и близкой ультрафиолетовой области. Тот факт, что атомы каждого элемента дают вполне определенный, присущий только этому элементу спектр, причем интенсивность соответствующих спектральных линий тем выше, чем больше содержание элемента во взятой пробе, широко применяется для определения качественного и количественного состава веществ и материалов. Этот метод исследования называется **спектральным анализом**.

Как было указано выше, электрон, вращающийся вокруг ядра, должен приближаться к ядру, непрерывно меняя скорость своего движения. Частота испускаемого им света определяется частотой его вращения и, следовательно, должна непрерывно меняться. Это означает, что спектр излучения атома должен быть непрерывным, сплошным, а это не соответствует действительности. Таким образом, теория Резерфорда не смогла объяснить ни существования устойчивых атомов, ни наличия у них линейчатых спектров.

Существенный шаг в развитии представлений о строении атома сделал в 1913 г. Нильс Бор, предложивший теорию, объединяющую ядерную модель атома с квантовой теорией света.

23. Квантовая теория света. В 1900 г. Планк* показал, что способность нагретого тела к лучеиспусканию можно правильно количественно описать, только предположив, что *лучистая энергия*

* Макс Планк (1858—1947) — крупный немецкий физик, лауреат Нобелевской премии. Основные труды Планка посвящены термодинамике и тепловому излучению. Введенное Планком представление о квантовом характере излучения и поглощения энергии сыграло весьма важную роль в развитии современного естествознания.

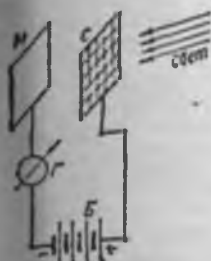


Рис. 4. Схема установки для наблюдения фотоэлектрического эффекта:
 М — пластинка испытуемого металла; С — металлическая сетка;
 В — источник постоянного электрического напряжения; Г — гальванометр.

испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно, т. е. отдельными порциями — квантами. При этом энергия E каждой такой порции связана с частотой излучения ν соотношением, получившим название уравнения Планка:

$$E = h\nu$$

Здесь коэффициент пропорциональности h , так называемая постоянная Планка, — универсальная константа, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Сам Планк долгое время полагал, что испускание и поглощение света квантами есть свойство излучающих тел, а не самого излучения, которое способно иметь любую энергию и поэтому могло бы поглощаться непрерывно. Однако в 1905 г. А. Эйнштейн, анализируя явление фотоэлектрического эффекта, пришел к выводу, что электромагнитная (лучистая) энергия существует только в форме квантов и что, следовательно, излучение представляет собой поток неделимых материальных «частиц» (фотонов), энергия которых определяется уравнением Планка.

Фотоэлектрическим эффектом называется испускание металлом электронов под действием падающего на него света. Это явление было подробно изучено в 1888—1890 гг. А. Г. Столетовым*. Схема установки для измерения фотоэффекта изображена на рис. 4. Если поместить установку в вакуум и подать на пластинку М отрицательный потенциал, то тока в цепи наблюдаться не будет, поскольку в пространстве между пластиной и сеткой нет заряженных частиц, способных переносить электрический ток. Но при освещении пластинки источником света гальванометр обнаруживает возникновение тока (называемого фототоком), носителями которого служат электроны, вырываемые светом из металла.

Оказалось, что при изменении интенсивности освещения изменяется только число испускаемых металлом электронов, т. е. сила фототока. Но максимальная кинетическая энергия каждого вылетевшего из металла электрона не зависит от интенсивности освещения, а изменяется только при изменении частоты падающего на металл света. Именно с увеличением длины волны (т. е. с уменьшением частоты**) энергия испускаемых металлом электронов уменьшается, а затем, при определенной для каждого металла длине волны, фотоэффект исчезает и не проявляется даже при очень высокой интенсивности освещения. Так, при освещении красным или оранжевым светом натрия не проявляется фотоэффекта и начинают испускаться электроны только при длине волны, меньшей

* Александр Григорьевич Столетов (1839—1898) — крупный русский физик, профессор Московского университета. Осуществил исследование магнитных свойств железа, имевшее большое теоретическое и практическое значение. Установил основные законы фотоэлектрического эффекта, показал возможность непосредственного превращения световой энергии в электрическую. В своих работах философского содержания выступал как убежденный материалист.

** Напомним, что длина волны света λ и его частота ν связаны соотношением $\lambda\nu = c$, где c — скорость света.

690 нм (желтый свет), у лития фотоэффект обнаруживается при еще меньших длинах волн, начиная с 516 нм (зеленый свет), а вырывание электронов из платины под действием видимого света вообще не происходит и начинается только при облучении платины ультрафиолетовыми лучами.

Эти свойства фотоэлектрического эффекта совершенно необъяснимы с позиций классической волновой теории света, согласно которой эффект должен определяться (для данного металла) только количеством энергии, поглощаемой поверхностью металла в единицу времени, но не должен зависеть от типа излучения, падающего на металл. Однако эти же свойства получают простое и убедительное объяснение, если считать, что излучение состоит из отдельных порций, фотонов, обладающих вполне определенной энергией.

В самом деле, электрон в металле связан с атомами металла, так что для его вырывания необходима затрата определенной энергии. Если фотон обладает нужным запасом энергии (а энергия фотона определяется частотой излучения), то электрон будет вырван, фотоэффект будет наблюдаться. В процессе взаимодействия с металлом фотон полностью отдает свою энергию электрону, ибо разделиться на части фотон не может. Энергия фотона будет частично израсходована на разрыв связи электрона с металлом, частично на сообщение электрону кинетической энергии движения. Поэтому максимальная кинетическая энергия выбитого из металла электрона не может быть больше разности между энергией фотона и энергией связи электрона с атомами металла. Следовательно, при увеличении числа фотонов, падающих на поверхность металла в единицу времени (т. е. при повышении интенсивности освещения), будет увеличиваться только число вырываемых из металла электронов, что приведет к возрастанию фототока, но энергия каждого электрона возрастать не будет. Если же энергия фотона меньше минимальной энергии, необходимой для вырывания электрона, фотоэффект не будет наблюдаться при любом числе падающих на металл фотонов, т. е. при любой интенсивности освещения.

Квантовая теория света, развитая Эйнштейном, смогла объяснить не только свойства фотоэлектрического эффекта, но и закономерности химического действия света, температурную зависимость теплоемкости твердых тел и ряд других явлений. Она оказалась чрезвычайно полезной и в развитии представлений о строении атомов и молекул.

Альберт Эйнштейн, выдающийся физик, родился 14 марта 1879 г. в Ульме (Германия), с 14 лет жил в Швейцарии. Работал преподавателем средней школы, экспертом патентного бюро, с 1909 г. был профессором Цюрихского университета (Швейцария), с 1914 до 1933 г. — профессор Берлинского университета. С 1933 г. в знак протеста против гитлеровского режима отказался от германского подданства и от звания члена Прусской Академии наук. С 1933 г. до конца жизни — профессор Института фундаментальных исследований в Принстоне (США).

С 1905 г. Эйнштейн разработал теорию, а к 1916 г. — общую теорию относительности, заложившую основы современных представлений о пространстве, тяготении и времени; осуществлял основополагающие исследования в области квантовой теории света; ряд его важных работ посвящен теории броуновского движения, магнетизму и другим вопросам теоретической физики. В 1921 г. был награжден Нобелевской премией. В 1927 г. — почетный член Академии наук СССР.



Альберт Эйнштейн
(1879—1955)

Из квантовой теории света следует что фотон неспособен делиться: он взаимо-

действует как целое с электроном металла, выбивая его из пластинки; как целое он взаимодействует и со светочувствительным веществом фотографической пленки, вызывая ее потемнение в определенной точке, и т. д. В этом смысле фотон ведет себя подобно частице, т. е. проявляет корпускулярные свойства. Однако фотон обладает и волновыми свойствами: это проявляется в волновом характере распространения света, в способности фотона к интерференции и дифракции. Фотон отличается от частицы в классическом понимании этого термина тем, что его точное положение в пространстве, как и точное положение любой волны, не может быть указано. Но он отличается и от «классической» волны — неспособностью делиться на части. Объединяя в себе корпускулярные и волновые свойства, фотон не является, строго говоря, ни частицей, ни волной — ему присуща корпускулярно-волновая двойственность.

24. Строение электронной оболочки атома по Бору. Как уже указывалось, в своей теории Нильс Бор исходил из ядерной модели атома. Основываясь на положении квантовой теории света о прерывистой, дискретной природе излучения и на линейчатом характере атомных спектров, он сделал вывод, что энергия электронов в атоме не может меняться непрерывно, а изменяется скачками, т. е. дискретно. Поэтому в атоме возможны не любые энергетические состояния электронов, а лишь определенные, «разрешенные» состояния. Иначе говоря, энергетические состояния электронов в атоме квантованы. Переход из одного разрешенного состояния в другое совершается скачкообразно и сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения.

Основные положения своей теории Бор сформулировал в виде постулатов (постулат — утверждение, принимаемое без доказательства), содержание которых сводится к следующему:

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по некоторым определенным круговым орбитам. Эти орбиты получили название стационарных.

2. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии.

3. Излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом испускается или поглощается квант электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергии атома в конечном и исходном состояниях.

Последнее утверждение требует некоторых пояснений. Энергия электрона, вращающегося вокруг ядра, зависит от радиуса орбиты. Наименьшей энергией электрон обладает, находясь на ближайшей к ядру орбите (это так называемое нормальное состояние атома). Для того чтобы перевести электрон на более удаленную от ядра орбиту, нужно преодолеть притяжение электрона к положительно заряженному ядру, что требует затраты энергии. Этот процесс осуществляется при поглощении кванта света. Соответственно, энергия атома

при таком переходе увеличится, он перейдет в возбужденное состояние. Переход электрона в обратном направлении, т. е. с более удаленной орбиты на более близкую к ядру, приведет к уменьшению энергии атома; освободившаяся энергия будет выделена в виде кванта электромагнитного излучения. Если обозначить начальную энергию атома при нахождении электрона на более удаленной от ядра орбите через E_n , а конечную энергию атома для более близкой к ядру орбиты через E_m , то энергия кванта, излучаемого при перескоке электрона, выразится разностью: $E = E_n - E_m$. Принимая во внимание уравнение Планка $E = h\nu$, получим $h\nu = E_n - E_m$, откуда

$$\nu = (E_n - E_m)/h$$

Последнее уравнение позволяет вычислить возможные частоты (или длины волн) излучения, способного испускаться или поглощаться атомом, т. е. рассчитать спектр атома.

Постулаты Бора находились в резком противоречии с положениями классической физики. С точки зрения классической механики электрон может вращаться по любым орбитам, а классическая электродинамика не допускает движения заряженной частицы по круговой орбите без излучения. Но эти постулаты нашли свое оправдание в замечательных результатах, полученных Бором при расчете спектра атома водорода.

Здесь следует отметить, что работа Бора появилась в то время (1913 г.), когда атомные спектры многих элементов были изучены и спектральный анализ нашел уже обширные применения. Так, с помощью спектрального анализа были открыты благородные газы, причем гелий был сначала обнаружен в спектре Солнца и только позже — на Земле. Было ясно, что атомные спектры представляют собой своеобразные «паспорта» элементов. Однако язык этих «паспортов» оставался непонятным; были установлены лишь некоторые эмпирические правила, которые описывали расположение линий в атомных спектрах.

Теория Бора не только объяснила физическую природу атомных спектров как результата перехода атомных электронов с одних стационарных орбит на другие, но и впервые позволила рассчитывать спектры. Расчет спектра простейшего атома — атома водорода, выполненный Бором, дал блестящие результаты: вычисленное положение спектральных линий в видимой части спектра превосходно совпало с их действительным местоположением в спектре (см. рис. 3). При этом оказалось, что эти линии соответствуют переходу электрона с более удаленных орбит на вторую от ядра орбиту.

Бор не ограничился объяснением уже известных свойств спектра водорода, но на основе своей теории предсказал существование и местоположение неизвестных в то время спектральных серий водорода, находящихся в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра и связанных с переходом электрона на ближайшую к ядру орбиту и на орбиты, более удаленные от ядра, чем вторая. Все эти спектральные серии были впоследствии экспериментально обнаружены в замечательном согласии с расчетами Бора.

Расчет спектра атома водорода был блестящим успехом теории Бора.



Нильс Бор
(1885—1962)

Нильс Бор, выдающийся датский физик, родился в 1885 г.; в 1911—1912 гг. работал в лаборатории Резерфорда; с 1916 г. профессор Копенгагенского университета, с 1920 г. до конца жизни возглавлял Институт теоретической физики этого университета.

Бор — глава крупной научной школы в области теоретической физики, автор первоначальной квантовой теории строения атома (1913—1916 гг.), послужившей исходным пунктом современной квантовой механической теории строения атома; в 1913 г. установил принцип соответствия между классическими и квантовыми представлениями; ему принадлежат также работы по теоретическому объяснению периодического закона Д. И. Менделеева и по теории атомного ядра. В 1922 г. награжден Нобелевской премией. В 1929 г. избран иностранным членом Академии наук СССР.

И все же триумф теории Бора нельзя было считать полным. Она страдала внутренней противоречивостью, которую прекрасно сознавал сам Бор: наряду с постулатами, противоречившими законам механики и электродинамики, в теории Бора эти законы использовались для расчета сил, действующих на электрон в атоме. Оставался неясным и ряд вопросов, связанных с самими постулатами Бора, например: где находится электрон в процессе перехода с одной орбиты на другую? Как вытекает из теории относительности, ни один физический процесс не может распространяться со скоростью, превышающей скорость света. Поэтому переход электрона на новую орбиту, отделенную некоторым расстоянием от исходной, не совершается мгновенно, а длится некоторое время. В течение этого времени электрон должен находиться где-то между исходной и конечной орбитами. Но как раз такие промежуточные состояния «запрещаются» теорией, поскольку постулируется возможность пребывания электрона только на стационарных орбитах.

Наконец, несмотря на усовершенствования, внесенные в теорию Бора немецким физиком А. Зоммерфельдом и другими учеными (была принята во внимание возможность движения электрона в атоме не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам, по-разному расположенным в пространстве), эта теория не смогла объяснить некоторых важных спектральных характеристик многоэлектронных атомов и даже атома водорода. Например, оставалась неясной причина различной интенсивности линий в атомном спектре водорода.

Все же теория Бора была важным этапом в развитии представлений о строении атома; как и гипотеза Планка — Эйнштейна о световых квантах (фотонах), она показала, что нельзя автоматически распространять законы природы, справедливые для боль-

ших тел — объектов макромра, на ничтожно малые объекты микромира — атомы, электроны, фотоны. Поэтому и возникла задача разработки новой физической теории, пригодной для непротиворечивого описания свойств и поведения объектов микромира. При этом в случае макроскопических тел выводы этой теории должны совпадать с выводами классической механики и электродинамики (так называемый принцип соответствия, выдвинутый Бором).

Эта задача была решена в 20-х годах XX века, после возникновения и развития новой отрасли теоретической физики — квантовой или волновой механики.

25. Исходные представления квантовой механики. Создание квантовой механики произошло на пути обобщения представления о корпускулярно-волновой двойственности фотона на все объекты микромира и, прежде всего, на электроны.

Корпускулярные свойства фотона выражаются уравнением Планка

$$E = h\nu$$

согласно которому фотон неделим и существует в виде дискретного образования. Волновые же свойства фотона находят выражение в уравнении

$$\lambda\nu = c$$

связывающем длину волны λ электромагнитного колебания с его частотой ν и скоростью распространения c . Использование здесь понятия о длине волны предполагает, что фотон обладает волновыми свойствами.

Из этих уравнений получаем соотношение, связывающее корпускулярную характеристику фотона E с его волновой характеристикой λ :

$$E = hc/\lambda$$

Но фотон с энергией E обладает и некоторой массой m в соответствии с уравнением Эйнштейна (см. § 4):

$$E = mc^2$$

Из двух последних уравнений следует, что

$$mc^2 = hc/\lambda$$

откуда

$$\lambda = h/mc$$

Произведение массы тела на его скорость называется количеством движения тела, или его импульсом. Обозначая импульс фотона через p , окончательно получаем:

$$\lambda = h/p$$

Следует еще раз подчеркнуть, что полученное уравнение выведено, исходя из того, что фотону присущи как волновые, так и корпускулярные свойства.

В 1924 г. де Бройль * предположил, что корпускулярно-волновая двойственность присуща не только фотонам, но и электронам. Поэтому электрон должен проявлять волновые свойства, и для него, как и для фотона, должно выполняться последнее уравнение, которое часто называют уравнением де Бройля. Следовательно, для электрона с массой m и скоростью v можно написать:

$$\lambda = h/mv$$

Предположение де Бройля о наличии у электрона волновых свойств получило экспериментальное подтверждение уже в 1927 г., когда К. Д. Девиссоном и Л. Х. Джермером в США, Дж. П. Томсоном в Англии и П. С. Тарковским в СССР независимо друг от друга было установлено, что при взаимодействии пучка электронов с дифракционной решеткой (в качестве которой использовались кристаллы металлов) наблюдается такая же дифракционная картина, как и при действии на кристаллическую решетку металла пучка рентгеновских лучей; в этих опытах электрон вел себя как волна, длина которой в точности совпадала с вычисленной по уравнению де Бройля. В настоящее время волновые свойства электронов подтверждены большим числом опытов и широко используются в электронографии — методе изучения структуры веществ, основанном на дифракции электронов.

Оказалось также, что уравнение де Бройля справедливо не только для электронов и фотонов, но и для любых других микрочастиц. Так, для определения структуры веществ используется явление дифракции нейтронов (об этих элементарных частицах см. § 35).

Из последнего утверждения следует, что волновыми свойствами, наряду со свойствами корпускулярными, должны обладать и макротела, поскольку все они построены из микрочастиц. В связи с этим может возникнуть вопрос: почему волновые свойства окружающих нас тел никак не проявляются? Это связано с тем, что движущимся телам большой массы соответствует чрезвычайно малая длина волны, так как в уравнении $\lambda = h/mv$ масса тела входит в знаменатель. Даже для пылинки с массой 0,01 мг, движущейся со скоростью 1 мм/с, длина волны составляет примерно 10^{-21} см. Следовательно, волновые свойства такой пылинки могли бы проявиться, например, при взаимодействии с дифракционной решеткой, ширина щелей которой имеет порядок 10^{-21} см. Но такое расстояние значительно меньше размеров атома (10^{-8} см) и даже атомного ядра (10^{-13} — 10^{-12} см), так что при взаимодействии с реальными объектами волновые свойства пылинки никак не смогут проявиться. Между тем, электрону с массой $9 \cdot 10^{-31}$ г, движущемуся со скоростью 1000 км/с, соответствует длина волны $7,3 \cdot 10^{-8}$ см; дифракция такой волны может наблюдаться при взаимодействии электронов с атомами в кристаллах.

* Луи де Бройль (род. в 1892 г.) — французский физик, автор гипотезы о волновых свойствах материи, которая легла в основу квантовой механики. Работал также в области теории электронов, строения атомного ядра, теории распространения электромагнитных волн. В 1929 г. награжден Нобелевской премией, с 1958 г. — иностранный член Академии наук СССР.

Итак, электронам, как и фотонам, присуща корпускулярно-волновая двойственность. Корпускулярные свойства электрона выражаются в его способности проявлять свое действие только как целого. Волновые свойства электрона проявляются в особенностях его движения, в дифракции и интерференции электронов.

Таким образом, электрон — весьма сложное материальное образование. Еще в 1907 г., развивая положение о бесконечности процесса познания природы, В. И. Ленин писал: «Электрон, как и атом — неисчерпаем». Время подтвердило правильность этого утверждения. Человеческий разум глубоко проник во внутреннее строение атома, необычайно расширились и наши представления о природе электрона. Нет сомнения в том, что дальнейшее развитие науки вскроет еще более глубокие и сложные свойства объектов микромира.

26. Волновая функция. Исходя из представления о наличии у электрона волновых свойств. Шредингер* в 1925 г. предположил, что состояние движущегося в атоме электрона должно описываться известным в физике уравнением стоячей электромагнитной волны. Подставив в это уравнение вместо длины волны ее значение из уравнения де Бройля ($\lambda = h/mv$), он получил новое уравнение, связывающее энергию электрона с пространственными координатами и так называемой волновой функцией ψ , соответствующей в этом уравнении амплитуде трехмерного волнового процесса**.

Особенно важное значение для характеристики состояния электрона имеет волновая функция ψ . Подобно амплитуде любого волнового процесса, она может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Однако величина ψ^2 всегда положительна. При этом она обладает замечательным свойством: чем больше значение ψ^2 в данной области пространства, тем выше вероятность того, что электрон проявит здесь свое действие, т. е. что его существование будет обнаружено в каком-либо физическом процессе.

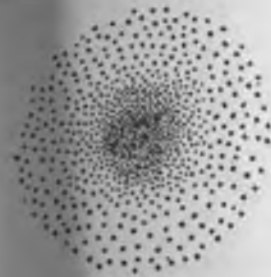
Более точным будет следующее утверждение: вероятность обнаружения электрона в некотором малом объеме ΔV выражается произведением $\psi^2 \Delta V$. Таким образом, сама величина ψ^2 выражает плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства**.

* Эрвин Шредингер (1887—1961) — австрийский физик, один из основоположников квантовой механики. В 1933 г. награжден Нобелевской премией, с 1934 г. — иностранный член Академии наук СССР.

** Мы не приводим уравнения Шредингера ввиду его математической сложности. Это уравнение и способы его решения рассматриваются в курсах физики и физической химии.

** Уяснению понятия «плотность вероятности» может помочь следующая аналогия: вероятность связана с плотностью вероятности ψ^2 так же, как масса тела m , занимающего объем ΔV , связана с плотностью тела ρ ($m = \rho \Delta V$).

Рис. 5. Электронное облако атома водорода.



Для уяснения физического смысла квадрата волновой функции рассмотрим рис. 5, на котором изображен некоторый объем вблизи ядра атома водорода. Плотность размещения точек на рис. 5 пропорциональна значению ψ^2 в соответствующем месте: чем больше величина ψ^2 , тем гуще расположены точки. Если бы электрон обладал свойствами материальной точки, то рис. 5 можно было бы получить, многократно наблюдая атом водорода и каждый раз отмечая местонахождение электрона: плотность размещения точек на рисунке была бы тем больше, чем чаще обнаруживается электрон в соответствующей области пространства или, иначе говоря, чем больше вероятность обнаружения его в этой области.

Мы знаем, однако, что представление об электроне как о материальной точке не соответствует его истинной физической природе. Поэтому рис. 5 правильнее рассматривать как схематическое изображение электрона, «размазанного» по всему объему атома в виде так называемого *электронного облака*: чем плотнее расположены точки в том или ином месте, тем больше здесь плотность электронного облака. Иначе говоря, *плотность электронного облака пропорциональна квадрату волновой функции*.

Представление о состоянии электрона как о некотором облаке электрического заряда оказывается очень удобным, хорошо передает основные особенности поведения электрона в атомах и молекулах и будет часто использоваться в последующем изложении. При этом, однако, следует иметь в виду, что электронное облако не имеет определенных, резко очерченных границ: даже на большом расстоянии от ядра существует некоторая, хотя и очень малая, вероятность обнаружения электрона. Поэтому под электронным облаком условно будем понимать область пространства вблизи ядра атома, в которой сосредоточена преобладающая часть (например, 90 %) заряда и массы электрона. Более точное определение этой области пространства дано на стр. 75.

27. Энергетическое состояние электрона в атоме. Для электрона, находящегося под действием сил притяжения к ядру, уравнение Шредингера имеет решения не при любых, а только при определенных значениях энергии. Таким образом, квантованность энергетических состояний электрона в атоме (т. е. первый постулат Бора) оказывается следствием присущих электрону волновых свойств и не требует введения особых постулатов.

Для лучшего понимания последнего утверждения рассмотрим упрощенную модель атома, «одномерный атом», в котором электрон может совершать лишь колебательные движения между

крайними точками. Будем считать также, что границы атома непроницаемы для электрона, так что он может находиться только внутри атома. Мы уже знаем, что состояние электрона в атоме характеризуется некоторой волной («волна де Бройля»). Но было бы неправильно представлять себе распространение этой волны как нечто подобное движению волны, образовавшейся на поверхности воды от брошенного камня: водяная волна неограниченно удаляется от места своего образования и постепенно расплывается, она не обладает устойчивостью во времени, тогда как электрон в атоме устойчив. Поэтому более правильной будет аналогия между состоянием электрона в атоме и состоянием звучащей струны, на которой образуются так называемые стоячие волны.

На рис. 6 схематически изображены стоячие волны, возникающие на колеблющейся струне, крайние точки которой закреплены. В точках, обозначенных буквой $л$, возникают пучности — здесь амплитуда колебания максимальна, в точках $у$ струна не колеблется — это узлы, в которых амплитуда колебания равна нулю; в точках, расположенных между узлами и пучностями, амплитуда колебания имеет промежуточные значения. Поскольку концы струны закреплены, здесь обязательно возникают узлы. В отличие от обычной «бегущей» волны, стоячая волна не перемещается в пространстве и не переносит энергии, которая лишь передается от одних точек струны к другим. Нетрудно видеть (рис. 6), что на струне с закрепленными концами длина стоячей волны может быть не любой, а только такой, чтобы на всей струне укладывалось целое число полуволн: одна (рис. 6, а), две (рис. 6, б), три (рис. 6, в) и т. д.

В рассматриваемой одномерной модели атома волна де Бройля тоже должна быть стоячей: это следует из того, что выйти за границы атома электрон не может и, следовательно, на границах атома волновая функция ψ (т. е. амплитуда волны) должна обращаться в нуль. Поэтому рис. 6 может рассматриваться как модель одномерного атома со стоячими волнами де Бройля, которые могут в этом атоме образоваться.

Если длина одномерного атома равна l , то для случаев а, б и в на рис. 6 длина волны де Бройля будет выражаться следующим образом:

$$\lambda_1 = 2l = 2l/1$$

$$\lambda_2 = l = 2l/2$$

$$\lambda_3 = 2l/3$$

Следовательно, стоячая волна может образоваться только при условии

$$\lambda = 2l/n$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, т. е. целое число.



Рис. 6. Стоячие волны на струне.

С другой стороны, согласно уравнению де Бройля

$$\lambda = h/mv$$

Приравнявая правые части двух последних уравнений, получим для скорости электрона v выражение:

$$v = hn/2m\lambda$$

Теперь, зная скорость электрона v , можно найти его кинетическую энергию E :

$$E = mv^2/2 = h^2 n^2 / 8m\lambda^2$$

Поскольку n — целое число, то последнее выражение показывает, что энергия электрона в одномерном атоме не может иметь произвольные значения: при $n=1$ она равна величине дроби $h^2/8m\lambda^2$, при $n=2$ она в 4 раза больше, при $n=3$ — в 9 раз больше и т. д. Таким образом, в случае одномерного атома волновые свойства электрона, выражаемые уравнением де Бройля, действительно имеют следствием квантованность энергетических состояний электрона. При этом допустимые уровни энергии электрона определяются значением целого числа n , получившего название квантового числа.

Разумеется, найденное выражение для энергии электрона относится к упрощенной модели атома. Но и для реального атома решение уравнения Шредингера также приводит к выводу о квантованности энергетических состояний электрона в атоме.

Модель одномерного атома позволяет понять, почему электрон, находящийся в атоме в стационарном состоянии, не излучает электромагнитной энергии (второй постулат теории Бора). Согласно модели Бора — Резерфорда, электрон в атоме совершал непрерывное движение с ускорением, т. е. все время менял свое состояние; в соответствии с требованиями электродинамики, он должен при этом излучать энергию. В одномерной модели атома стационарное состояние характеризуется образованием стоячей волны де Бройля; пока длина этой волны сохраняется постоянной, остается неизменным и состояние электрона, так что никакого излучения происходить не должно.

Становится ясным и вопрос о состоянии электрона при переходе из одного стационарного состояния в другое (в терминологии Бора — с одной стационарной орбиты на другую). Если, например, электрон из состояния, отвечающего рис. 6, а, переходит в состояние, соответствующее рис. 6, б, то во время этого перехода длина волны де Бройля будет иметь переменное значение, не отвечающее условию образования стоячей волны. Именно поэтому состояние электрона в этот промежуток времени будет неустойчивым; оно будет меняться до тех пор, пока длина волны де Бройля не будет вновь соответствовать условию образования стоячей волны, т. е. пока электрон не окажется в новом стационарном состоянии.

В упрощенной одномерной модели атома положение электрона относительно ядра определяется одной координатой, а его состояние — значением одного квантового числа. В двумерной (плоской) модели атома положение электрона определяется двумя координатами; в соответствии с этим, его состояние характеризуется значениями двух квантовых чисел. Аналогично в трехмерной (объемной) модели атома состояние электрона определяется значениями трех квантовых чисел. Наконец, изучение свойств электронов, входящих в состав реальных атомов, показало, что электрон обладает еще одной квантованной физической характеристикой (так называемый спин, см. § 30), не связанной с пространственным положением электрона. Таким образом, для полного описания состояния электрона в реальном атоме необходимо указать значения четырех квантовых чисел.

28. Главное квантовое число. Итак, в одномерной модели атома энергия электрона может принимать только определенные значения, иначе говоря — она *квантована*. Энергия электрона в реальном атоме также величина квантованная. Возможные энергетические состояния электрона в атоме определяются величиной главного квантового числа n , которое может принимать положительные целочисленные значения: 1, 2, 3 ... и т. д. Наименьшей энергией электрон обладает при $n = 1$; с увеличением n энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определенным значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме: при $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, при $n = 2$ — на втором и т. д.

Главное квантовое число определяет и *размеры электронного облака*. Для того чтобы увеличить размеры электронного облака, нужно часть его удалить на большее расстояние от ядра. Этому препятствуют силы электростатического притяжения электрона к ядру, преодоление которых требует затраты энергии. Поэтому большим размерам электронного облака соответствует более высокая энергия электрона в атоме и, следовательно, большее значение главного квантового числа n . Электроны же, характеризующиеся одним и тем же значением главного квантового числа, образуют в атоме электронные облака приблизительно одинаковых размеров; поэтому можно говорить о существовании в атоме электронных слоев или электронных оболочек, отвечающих определенным значениям главного квантового числа.

Для энергетических уровней электрона в атоме (т. е. для электронных слоев, или оболочек), соответствующих различным значениям n , приняты следующие буквенные обозначения:

Главное квантовое число n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического уровня	K	L	M	N	O	P	Q

29. Орбитальное квантовое число. Формы электронных облаков. Не только энергия электрона в атоме (n связанный с ней размер электронного облака) может принимать лишь определенные значения. Произвольной не может быть и форма электронного облака. Она определяется орбитальным квантовым числом l (его называют также побочным, или азимутальным), которое может принимать целочисленные значения от 0 до $(n-1)$, где n — главное квантовое число. Различным значениям l отвечает разное число возможных значений l . Так, при $n=1$ возможно только одно значение орбитального квантового числа — нуль ($l=0$), при $n=2$ l может быть равным 0 или 1, при $n=3$ возможны значения l , равные 0, 1 и 2, вообще, данному значению главного квантового числа n соответствуют n различных возможных значений орбитального квантового числа.

Вывод о том, что формы атомных электронных облаков не могут быть произвольными, вытекает из физического смысла квантового числа l . Именно, оно определяет значение орбитального момента количества движения электрона; эта величина, как и энергия, является квантованной физической характеристикой состояния электрона в атоме.

Напомним, что орбитальным моментом количества движения $\vec{M}$ частицы, движущейся вокруг центра вращения по некоторой орбите, называется произведение $m\vec{v}r$, где m — масса частицы, $\vec{v}$ — ее скорость, r — радиус-вектор, соединяющий центр вращения с частицей (рис. 7). Важно отметить, что $\vec{M}$ — векторная величина; направление этого вектора перпендикулярно плоскости, в которой расположены векторы $\vec{v}$ и $\vec{r}$.

Определенной форме электронного облака соответствует вполне определенное значение орбитального момента количества движения электрона $\vec{M}$. Но поскольку $\vec{M}$ может принимать только дискретные значения, задаваемые орбитальным квантовым числом l , то формы электронных облаков не могут быть произвольными: каждому возможному значению l соответствует вполне определенная форма электронного облака.

Мы уже знаем, что энергия электрона в атоме зависит от главного квантового числа n . В атоме водорода энергия электрона полностью определяется значением n . Однако в многоэлектронных

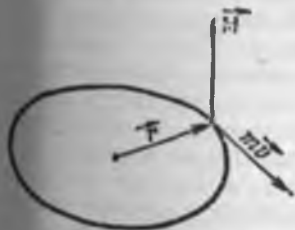


Рис. 7. К понятию об орбитальном моменте количества движения.

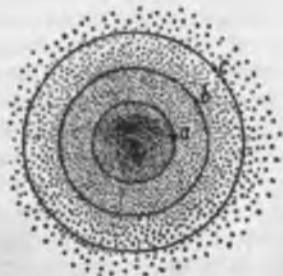


Рис. 8. К понятию о размерах и форме электронного облака.

атомах энергия электрона зависит и от значения орбитального квантового числа l ; причины этой зависимости будут рассмотрены в § 31. Поэтому состояния электрона, характеризующиеся различными значениями l , принято называть энергетическими подуровнями электрона в атоме. Этим подуровням присвоены следующие буквенные обозначения:

Орбитальное квантовое число	0	1	2	3
Обозначение энергетического подуровня	s	p	d	f

В соответствии с этими обозначениями говорят об s -подуровне, p -подуровне и т. д. Электроны, характеризующиеся значениями побочного квантового числа 0, 1, 2 и 3, называют соответственно s -электронами, p -электронами, d -электронами и f -электронами. При данном значении главного квантового числа n наименьшей энергией обладают s -электроны, затем p -, d - и f -электроны.

Состояние электрона в атоме, отвечающее определенным значениям n и l , записывается следующим образом: сначала цифрой указывается значение главного квантового числа, а затем буквой — орбитального квантового числа. Так, обозначение $2p$ относится к электрону, у которого $n=2$ и $l=1$, обозначение $3d$ — к электрону, у которого $n=3$ и $l=2$.

Электронное облако не имеет резко очерченных в пространстве границ. Поэтому понятие о его размерах и форме требует уточнения. Рассмотрим в качестве примера электронное облако $1s$ -электрона в атоме водорода (рис. 8). В точке a , находящейся на некотором расстоянии от ядра, плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции ψ_a^2 . Проведем через точку a поверхность равной электронной плотности, соединяющую точки, в которых плотность электронного облака характеризуется тем же значением ψ_a^2 . В случае $1s$ -электрона такая поверхность окажется сферой, внутри которой заключена некоторая часть электронного облака (на рис. 8 сечение этой сферы плоскостью рисунка изображено окружностью, проходящей через точку a). Выберем теперь точку b , находящуюся на большем расстоянии от ядра, и также проведем через нее поверхность равной электронной плотности. Эта поверхность тоже будет обладать сферической формой, но внутри ее будет заключена большая часть электронного облака, чем внутри сферы a . Пусть, наконец, внутри поверхности равной электронной плотности, проведенной через некоторую точку c , заключена преобладающая часть электронного облака; обычно эту поверхность проводят так, чтобы она заключала 90% заряда и массы электрона. Такая поверхность называется граничной поверхностью, и именно ее форму и размеры принято считать формой и размерами электронного облака. Граничная поверхность $1s$ -электрона представляет собой сферу, однако граничные поверхности p - и d -электронов имеют более сложную форму (см. ниже).

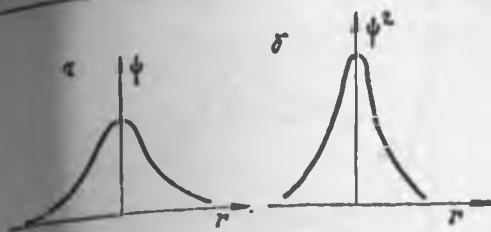
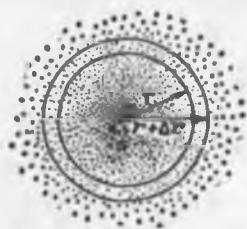


Рис. 9. Графики функций ψ и ψ^2 для 1s-электрона.

Рис. 10. Электронное облако 1s-электрона.



На рис. 9 изображены значения волновой функции ψ (рис. 9, а) и ее квадрата (рис. 9, б) для 1s-электрона в зависимости от расстояния от ядра r . Изображенные кривые не зависят от направления, в котором откладывается измеряемое расстояние r ; это означает, что электронное облако 1s-электрона обладает сферической симметрией, т. е. имеет форму шара. Кривая на рис. 9, а расположена по одну сторону от оси расстояний (ось абсцисс). Отсюда следует, что волновая функция 1s-электрона обладает постоянным знаком; будем считать его положительным.

Рис. 9, б показывает также, что при увеличении расстояния от ядра величина ψ^2 монотонно убывает. Это означает, что по мере удаления от ядра плотность электронного облака 1s-электрона уменьшается; иллюстрацией этого вывода может служить рис. 5.

Это не означает, однако, что с ростом r вероятность обнаружить 1s-электрон тоже монотонно убывает. На рис. 10 выделен тонкий слой, заключенный между сферами с радиусами r и $(r + \Delta r)$, где Δr — некоторая малая величина. С ростом r плотность электронного облака в рассматриваемом сферическом слое уменьшается; но одновременно возрастает объем этого слоя, равный $4\pi r^2 \Delta r$. Как указывалось в § 26, вероятность обнаружить электрон в малом объеме ΔV выражается произведением $\psi^2 \Delta V$. В данном случае $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$; следовательно, вероятность обнаружения электрона в сферическом слое, заключенном между r и $(r + \Delta r)$, пропорциональна величине $4\pi r^2 \psi^2$. В этом произведении с увеличением r множитель $4\pi r^2$ возрастает, а множитель ψ^2 убывает. При малых значениях r величина $4\pi r^2$ возрастает быстрее, чем убывает ψ^2 , при больших — наоборот. Поэтому произведение $4\pi r^2 \psi^2$, характеризующее вероятность обнаружения электрона на расстоянии r от ядра, с увеличением r проходит через максимум.

Зависимость величины $4\pi r^2 \psi^2$ от r изображена для 1s-электрона на рис. 11 (подобные графики называются графиками радиального распределения вероятности нахождения электрона). Как показывает рис. 11, вероятность обнаружить 1s-электрон на малых расстояниях от ядра близка к нулю, так как r мало. Ничтожно мала и вероятность обнаружения электрона на очень большом расстоянии от ядра: здесь близок к нулю мно-

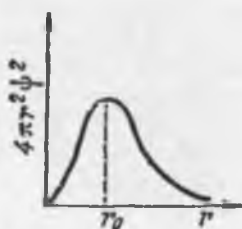


Рис. 11. График радиального распределения вероятности для 1s-электрона.

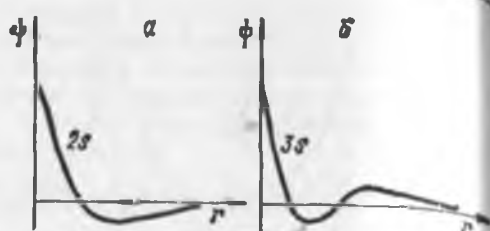


Рис. 12. Графики волновой функции для 2s-(а) и 3s-электронов (б).

житель ψ^2 (см. рис. 9, б). На некотором расстоянии от ядра r_0 вероятность обнаружения электрона имеет максимальное значение. Для атома водорода это расстояние равно 0,053 нм, что совпадает с вычисленным Бором значением радиуса ближайшей к ядру орбиты электрона. Однако трактовка этой величины в теории Бора и с точки зрения квантовой механики различна: согласно Бору электрон в атоме водорода находится на расстоянии 0,053 нм от ядра, а с позиций квантовой механики этому расстоянию соответствует лишь *максимальная вероятность* обнаружения электрона.

Электронные облака s-электронов второго, третьего и последующих слоев обладают, как и в случае 1s-электронов, сферической симметрией, т. е. характеризуются шарообразной формой. Однако здесь волновая функция при увеличении расстояния от ядра меняется более сложным образом. Как показывает рис. 12, зависимость ψ от r для 2s- и 3s-электронов не является монотонной, на разных расстояниях от ядра волновая функция имеет различный знак, а на соответствующих кривых есть узловые точки (или узлы), в которых значение волновой функции равно нулю. В случае 2s-электрона имеется один узел, в случае 3s-электрона — 2 узла и т. д. В соответствии с этим, структура электронного облака здесь также сложнее, чем у 1s-электрона. На рис. 13 в качестве примера схематически изображено электронное облако 2s-электрона.

Более сложный вид имеют и графики радиального распределения вероятности для 2s- и 3s-электронов (рис. 14). Здесь



Рис. 13. Схематическое изображение электронного облака 2s-электрона.

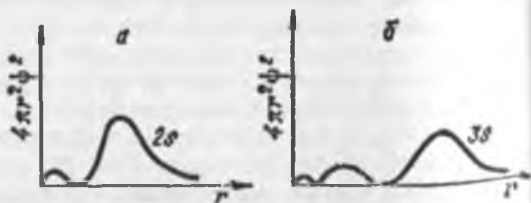


Рис. 14. Графики радиального распределения вероятности для 2s-(а) и 3s-электронов (б).

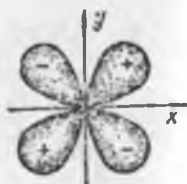
Рис. 15. График волновой функции $2p$ -электрона.Рис. 16. График радиального распределения вероятности для $2p$ -электрона.

появляется уже не один максимум, как в случае $1s$ -электрона, а соответственно два или три максимума. При этом главный максимум располагается тем дальше от ядра, чем больше значение главного квантового числа n .

Рассмотрим теперь структуру электронного облака $2p$ -электрона. При удалении от ядра по некоторому направлению волновая функция $2p$ -электрона изменяется в соответствии с кривой, изображенной на рис. 15, а. По одну сторону от ядра (на рисунке — справа) волновая функция положительна, и здесь на рисунке имеется максимум, по другую сторону от ядра (на рисунке — слева) волновая функция отрицательна, на кривой имеется минимум; в начале координат значение ψ обращается в нуль. В отличие от s -электронов, волновая функция $2p$ -электрона не обладает сферической симметрией. Это выражается в том, что высота максимума (и соответственно глубина минимума) на рис. 15 зависит от выбранного направления радиуса-вектора r . В некотором направлении (для определенности будем считать его направлением оси координат x) высота максимума наибольшая (рис. 15, а). В направлениях, составляющих угол с осью x , высота максимума тем меньше, чем больше этот угол (рис. 15, б, в); если он равен 90° , то значение ψ в соответствующем направлении равно нулю при любом расстоянии от ядра.

График радиального распределения вероятности для $2p$ -электрона (рис. 16) имеет вид, сходный с рис. 15, с той разницей, что вероятность обнаружения электрона на некотором расстоянии от ядра всегда положительна. Положение максимума на кривой распределения вероятности не зависит от выбора направления. Однако высота этого максимума зависит от направления: она наибольшая, когда радиус-вектор совпадает с направлением оси x , и убывает по мере отклонения радиуса-вектора от этого направления.

Такому распределению вероятности обнаружения $2p$ -электрона соответствует форма электронного облака, напоминающая двойную грушу или гантель (рис. 17). Как видно, электронное облако сосредоточено вблизи оси x , а в плоскости yz , перпендикулярной этой оси, электронного облака нет: вероятность обнаружить здесь $2p$ -электрон равна нулю. Знаки «+» и «-» на рис. 17 относятся

Рис. 17. Схематическое изображение электронного облака $2p$ -электрона.Рис. 18. Схематическое изображение электронного облака $3d$ -электрона.

не к вероятности обнаружения электрона (она всегда положительна!), а к волновой функции ψ , которая в разных частях электронного облака имеет различный знак.

Рис. 17 приближенно передает форму электронного облака не только $2p$ -электронов, но также и p -электронов третьего и последующих слоев. Но графики радиального распределения вероятности имеют здесь более сложный характер: вместо одного максимума, изображенного в правой части рис. 16, на соответствующих кривых появляются два максимума ($3p$ -электрон), три максимума ($4p$ -электрон) и т. д. При этом наибольший максимум располагается все дальше от ядра.

Еще более сложную форму имеют электронные облака d -электронов ($l = 2$). Каждое из них представляет собой «четырехлепестковую» фигуру, причем знаки волновой функции в «лепестках» чередуются (рис. 18).

30. Магнитное и спиновое квантовые числа. В предыдущих параграфах мы выяснили, что размеры и формы электронных облаков в атоме могут быть не любыми, а только такими, которые соответствуют возможным значениям квантовых чисел n и l . Из уравнения Шредингера следует, что и ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной: она определяется значением третьего, так называемого магнитного квантового числа m .

Магнитное квантовое число может принимать любые целочисленные значения — как положительные, так и отрицательные — в пределах от $+l$ до $-l$. Таким образом, для разных значений l число возможных значений m различно. Так, для s -электронов ($l = 0$) возможно только одно значение m ($m = 0$); для p -электронов ($l = 1$) возможны три различных значения m ($-1, 0, +1$); при $l = 2$ (d -электроны) m может принимать пять различных значений ($-2, -1, 0, +1, +2$). Вообще, некоторому значению l соответствует $(2l + 1)$ возможных значений магнитного квантового числа, т. е. $(2l + 1)$ возможных расположений электронного облака в пространстве.

Мы уже знаем, что орбитальный момент количества движения электрона представляет собой вектор $\vec{M}$, величина которого квантована и определяется значением орбитального квантового числа l . Из уравнения Шредингера



Рис. 19. К возможному набору значений магнитного квантового числа.

Стрелками показаны допустимые направления орбитального момента количества движения.

вытекает, что не только величина, но и направление этого вектора, характеризующее пространственную ориентацию электронного облака, не может быть произвольным, т. е. квантовано. Допустимые направления вектора $\vec{M}$ и определяются значениями магнитного квантового числа m .

Набор возможных значений m можно пояснить следующим образом. Выберем некоторое направление в пространстве, например, ось z (рис. 19). Каждому направлению вектора заданной длины (в рассматриваемом случае — орбитального квантового числа l) соответствует определенное значение его проекции на ось z . Из уравнения Шредингера следует, что эти направления могут быть только такими, при которых проекция вектора l на ось z равна целому числу (положительному или отрицательному) или нулю; значение этой проекции и есть магнитное квантовое число m . На рис. 19 представлен случай, когда $l = 2$. Здесь $m = 2$, если направления оси z и вектора l совпадают; $m = -2$, когда эти направления противоположны; $m = 0$, когда вектор l перпендикулярен оси z ; возможны и такие направления вектора l , когда m принимает значения ± 1 . Таким образом, магнитное квантовое число может принимать значения $2l + 1$.

Квантовое число m получило название магнитного, поскольку от его значения зависит взаимодействие магнитного поля, создаваемого электроном, с внешним магнитным полем. В отсутствие внешнего магнитного поля энергия электрона в атоме не зависит от значения m . В этом случае электроны с одинаковыми значениями n и l , но с разными значениями m обладают одинаковой энергией.

Однако при действии на электрон внешнего магнитного поля энергия электрона в атоме изменяется, так что состояния электрона, различающиеся значением m , различаются и по энергии. Это происходит потому, что энергия взаимодействия магнитного поля электрона с внешним магнитным полем зависит от величины магнитного квантового числа. Именно поэтому в магнитном поле происходит расщепление некоторых атомных спектральных линий; вместо одной линии в спектре атома появляются несколько (так называемый эффект Зеемана).

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел n , l и m , т. е. определенными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, получило название атомной электронной орбитали.

На рис. 20 приведены формы и расположение в пространстве электронных облаков, соответствующих $1s$ -, $2p$ - и $3d$ -орбиталям. Поскольку s -состоянию ($l = 0$) соответствует единственное значение магнитного квантового числа ($m = 0$), то любые возможные расположения s -электронного облака в пространстве идентичны. Электронные облака, отвечающие p -орбиталям ($l = 1$), могут характеризоваться тремя различными значениями m ; в соответствии с этим они могут располагаться в пространстве тремя способами

* В более строго следует рассматривать проекцию на ось z не орбитального квантового числа l , а определяемого им орбитального момента количества движения $\vec{M}$.

(рис. 20). При этом три p -электронных облака ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, которые обычно принимают за направления координатных осей (x , y или z); соответствующие состояния электронов принято обозначать p_x , p_y и p_z . Для d -орбиталей ($l=2$) возможно уже пять значений магнитного квантового числа и соответственно пять различных ориентаций d -электронных облаков в пространстве.

Исследования атомных спектров привели к выводу, что, помимо квантовых чисел n , l и m , электрон характеризуется еще одной квантованной величиной, не связанной с движением электрона вокруг ядра, а определяющей его собственное состояние. Эта величина получила название спинового квантового числа или просто спина (от английского spin — кручение, вращение); спин обычно обозначают буквой s . Спин электрона может иметь только два значения: $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$; таким образом, как и в случае остальных квантовых чисел, возможные значения спинового квантового числа различаются на единицу.

Кроме орбитального момента количества движения, определяемого значением l , электрон обладает и собственным моментом количества движения, что можно упрощенно рассматривать как результат вращения электрона вокруг своей оси. Проекция собственного момента количества движения электрона на избранное направление (например, на ось z) и называется спином.

Четыре квантовых числа — n , l , m и s — полностью определяют состояние электрона в атоме.

31. Многоэлектронные атомы. В атоме водорода электрон находится в силовом поле, которое создается только ядром. В многоэлектронных атомах на каждый электрон действует не только ядро, но и все остальные электроны. При этом электронные облака отдельных электронов как бы сливаются в одно общее

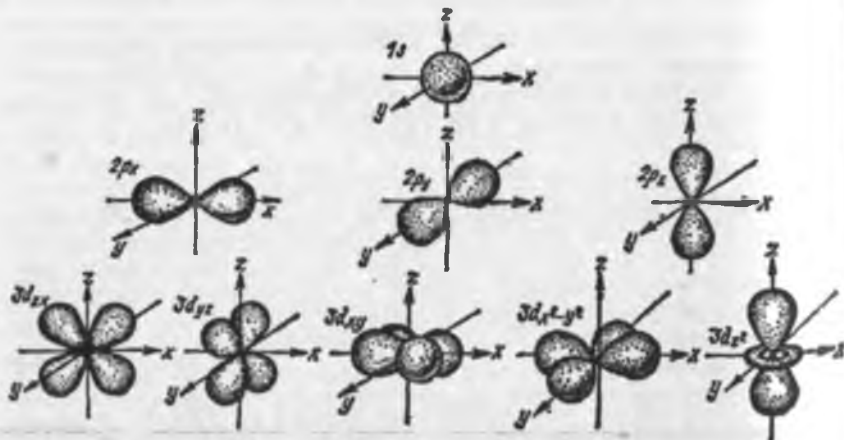


Рис. 20. Формы и пространственная ориентация электронных облаков $1s$, $2p$ - и $3d$ -электронов

многоэлектронное облако. Точное решение уравнения Шредингера для таких сложных систем связано с большими затруднениями и, как правило, недостижимо. Поэтому состояние электронов в сложных атомах и в молекулах определяют путем приближенного решения уравнения Шредингера.

Общим для всех приближенных методов решения этого уравнения является так называемое одноэлектронное приближение, т. е. предположение, что волновая функция многоэлектронной системы может быть представлена в виде суммы волновых функций отдельных электронов. Тогда уравнение Шредингера может решаться отдельно для каждого находящегося в атоме электрона, состояние которого, как и в атоме водорода, будет определяться значениями квантовых чисел n , l , m и s . Однако и при этом упрощении решение уравнения Шредингера для многоэлектронных атомов и молекул представляет весьма сложную задачу и требует большого объема трудоемких вычислений. В последние годы подобные вычисления выполняются, как правило, с помощью быстродействующих электронных вычислительных машин, что позволило произвести необходимые расчеты для атомов всех элементов и для многих молекул.

Исследование спектров многоэлектронных атомов показало, что здесь энергетическое состояние электронов зависит не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l . Это связано с тем, что электрон в атоме не только притягивается ядром, но и испытывает отталкивание со стороны электронов, расположенных между данным электроном и ядром. Внутренние электронные слои как бы образуют своеобразный экран, ослабляющий притяжение электрона к ядру, или, как принято говорить, экранируют внешний электрон от ядерного заряда. При этом для электронов, различающихся значением орбитального квантового числа l , экранирование оказывается неодинаковым.

Так, в атоме натрия (порядковый номер $Z = 11$) ближайшие к ядру K - или L -слои заняты десятью электронами; одиннадцатый электрон принадлежит к M -слою ($n = 3$). На рис. 21 кривая 1 изображает радиальное распределение вероятности для суммарного электронного облака десяти «внутренних» электронов атома натрия: ближайший к ядру максимум электронной плотности со-

ответствует K -слою, второй максимум — L -слою. Преобладающая часть внешнего электронного облака атома натрия расположена вне области, занятой внутренними



Рис. 21. График радиального распределения вероятности в атоме натрия.

1 — для десяти электронов K и L -слоев; 2 — для $3s$ -электрона; 3 — для $3p$ -электрона.

электронами, и потому сильно экранируется. Однако часть этого электронного облака проникает в пространство, занятое внутренними электронами, и потому экранируется слабее.

Какое же из возможных состояний внешнего электрона атома натрия — $3s$, $3p$ или $3d$ — отвечает более слабому экранированию и, следовательно, более сильному притяжению к ядру и более низкой энергии электрона? Как показывает рис. 21, электронное облако $3s$ -электрона в большей степени проникает в область, занятую электронами K - и L -слоев, и потому экранируется слабее, чем электронное облако $3p$ -электрона. Следовательно, электрон в состоянии $3s$ будет сильнее притягиваться к ядру и обладать меньшей энергией, чем электрон в состоянии $3p$. Электронное облако $3d$ -орбитали практически полностью находится вне области, занятой внутренними электронами, экранируется в наибольшей степени и наиболее слабо притягивается к ядру. Именно поэтому устойчивое состояние атома натрия соответствует размещению внешнего электрона на орбитали $3s$.

Таким образом, в многоэлектронных атомах энергия электрона зависит не только от главного, но и от орбитального квантового числа. Главное квантовое число определяет здесь лишь некоторую энергетическую зону, в пределах которой точное значение энергии электрона определяется величиной l . В результате возрастание энергии по энергетическим подуровням происходит примерно в следующем порядке (см. также рис. 22 на стр. 90):

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

32. Принцип Паули. Электронная структура атомов и периодическая система элементов. Для определения состояния электрона в многоэлектронном атоме важное значение имеет сформулированное В. Паули положение (принцип Паули), согласно которому *в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми*. Из этого следует, что каждая атомная орбиталь, характеризующаяся определенными значениями n , l и m , может быть занята не более чем двумя электронами, спины которых имеют противоположные знаки. Два таких электрона, находящиеся на одной орбитали и обладающие противоположно направленными спинами, называются спаренными, в отличие от одиночного (т. е. неспаренного) электрона, занимающего какую-либо орбиталь.

Пользуясь принципом Паули, подсчитаем, какое максимальное число электронов может находиться на различных энергетических уровнях и подуровнях в атоме.

При $l = 0$, т. е. на s -подуровне, магнитное квантовое число тоже равно нулю. Следовательно, на s -подуровне имеется всего одна орбиталь, которую принято условно обозначать в виде клетки («квантовая ячейка»): $\square$. Как указывалось выше, на каждой

атомной орбитали размещается не более двух электронов, спины которых противоположно направлены. Это можно символически

представить следующей схемой:



Итак, максимальное число электронов на s -подуровне каждого электронного слоя равно 2. При $l=1$ (p -подуровень) возможны уже три различных значения магнитного квантового числа ($-1, 0, +1$). Следовательно, на p -подуровне имеется три орбитали, каждая из которых может быть занята не более чем двумя электронами. Всего на p -подуровне может разместиться 6 электронов:



Подуровень d ($l=2$) состоит из пяти орбиталей, соответствующих пяти разным значениям m ; здесь максимальное число электронов равно 10:



Наконец, на f -подуровне ($l=3$) может размещаться 14 электронов; вообще, максимальное число электронов на подуровне с орбитальным квантовым числом l равно $2(2l+1)$.

Первый энергетический уровень (K -слой, $n=1$) содержит только s -подуровень, второй энергетический уровень (L -слой, $n=2$) состоит из s - и p -подуровней и т. д. Учитывая это, составим таблицу максимального числа электронов, размещающихся в различных электронных слоях (табл. 2).

Как показывают приведенные в табл. 2 данные, максимальное число электронов на каждом энергетическом уровне равно $2n^2$, где n — соответствующее значение главного квантового числа. Так, в K -слое может находиться максимум 2 электрона ($2 \cdot 1^2 = 2$), в L -слое — 8 электронов ($2 \cdot 2^2 = 8$), в M -слое — 18 электронов ($2 \cdot 3^2 = 18$) и т. д. Отметим, что полученные числа совпадают с числами элементов в периодах периодической системы.

Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимальному возможному значению его энергии. Любое другое его состояние является возбужденным, неустойчивым: из него электрон самопроизвольно переходит в состояние с более низкой энергией. Поэтому в невозбужденном атоме водорода (заряд ядра $Z=1$) единственный электрон находится в самом низком из возможных энергетических состояний, т. е. на $1s$ -подуровне. Электронную структуру атома водорода можно представить схемой



или записать так: $1s^1$ (читается «один эс один»).

32. Принцип Паули. Электронная структура атомов

Т а б л и ц а 2. Максимальное число электронов на атомных энергетических уровнях и подуровнях

Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Возможные значения магнитного квантового числа m	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне	в подуровне	в уровне
$K (n = 1)$	$s (l = 0)$	0	1	1	2	2
$L (n = 2)$	$s (l = 0)$	0	1	} 4	2	} 8
	$p (l = 1)$	-1, 0, +1	3		6	
$M (n = 3)$	$s (l = 0)$	0	1	} 9	2	} 18
	$p (l = 1)$	-1, 0, +1	3		6	
	$d (l = 2)$	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
$N (n = 4)$	$s (l = 0)$	0	1	} 16	2	} 32
	$p (l = 1)$	-1, 0, +1	3		6	
	$d (l = 2)$	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
	$f (l = 3)$	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14	

В атоме гелия ($Z = 2$) второй электрон также находится в состоянии $1s$. Его электронная структура ($1s^2$ — читается «один эс два») изображается схемой:



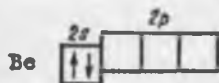
У этого элемента заканчивается заполнение ближайшего к ядру K -слоя и тем самым завершается построение первого периода системы элементов.

У следующего за гелием элемента — лития ($Z = 3$) третий электрон уже не может разместиться на орбитали K -слоя: это противоречило бы принципу Паули. Поэтому он занимает s -состояние второго энергетического уровня (L -слой, $n = 2$). Его электронная структура записывается формулой $1s^2 2s^1$, что соответствует схеме:



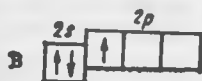
Число и взаимное расположение квантовых ячеек на последней схеме показывает, что: 1) электроны в атоме лития расположены на двух энергетических уровнях, причем первый из них состоит из одного подуровня ($1s$) и целиком заполнен; 2) второй — внешний — энергетический уровень соответствует более высокой энергии и состоит из двух подуровней ($2s$ и $2p$); 3) $2s$ -подуровень включает одну орбиталь, на которой в атоме лития находится один электрон; 4) $2p$ -подуровень включает три энергетически равноценные орбитали, которым соответствует более высокая энергия, чем энергия, отвечающая $2s$ -орбитали; в невозбужденном атоме лития $2p$ -орбитали остаются незанятыми.

В дальнейшем на электронных схемах мы для упрощения будем указывать только неполностью занятые энергетические уровни. В соответствии с этим, строение электронной оболочки атома следующего элемента второго периода — бериллия ($Z = 4$) — выражается схемой



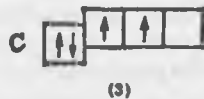
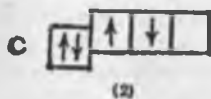
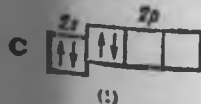
или формулой $1s^2 2s^2$. Таким образом, как и в первом периоде, построение второго периода начинается с элементов, у которых впервые появляются s -электроны нового электронного слоя. Вследствие сходства в структуре внешнего электронного слоя, такие элементы проявляют много общего и в своих химических свойствах. Поэтому их принято относить к общему семейству s -элементов.

Электронная структура атома следующего за бериллием элемента — бора ($Z = 5$) изобразится схемой



и может быть выражена формулой $1s^2 2s^2 2p^1$.

При увеличении заряда ядра еще на единицу, т. е. при переходе к углероду ($Z = 6$), число электронов на $2p$ -подуровне возрастает до 2: электронное строение атома углерода выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^2$. Однако этой формуле могла бы соответствовать любая из трех схем:



Согласно схеме (1), оба $2p$ -электрона в атоме углерода занимают одну и ту же орбиталь, т. е. их магнитные квантовые числа одинаковы, а направления спинов противоположны; схема (2) означает, что $2p$ -электроны занимают разные орбитали (т. е. обладают различными значениями m) и имеют противоположно на-

правленные спины; наконец, из схемы (3) следует, что двум $2p$ -электронам соответствуют разные орбитали, а спины этих электронов направлены одинаково.

Анализ атомного спектра углерода показывает, что для невозбужденного атома углерода правильна именно последняя схема, соответствующая наибольшему возможному значению суммарного спина атома (так называется сумма спинов всех входящих в состав атома электронов; для схем атома углерода (1) и (2) эта сумма равна нулю, а для схемы (3) равна единице).

Такой порядок размещения электронов в атоме углерода представляет собой частный случай общей закономерности, выражаемой правилом Хунда: *устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально.*

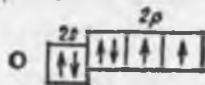
Отметим, что правило Хунда не запрещает другого распределения электронов в пределах подуровня. Оно лишь утверждает, что максимальное значение суммарного спина атома соответствует устойчивому, т. е. *невозбужденному* состоянию, в котором атом обладает наименьшей возможной энергией; при любом другом распределении электронов энергия атома будет иметь большее значение, так что он будет находиться в *возбужденном*, неустойчивом состоянии.

Пользуясь правилом Хунда, нетрудно составить схему электронного строения для атома следующего за углеродом элемента — азота ($Z = 7$):



Этой схеме соответствует формула $1s^2 2s^2 2p^3$.

Теперь, когда каждая из $2p$ -орбиталей занята одним электроном, начинается попарное размещение электронов на $2p$ -орбиталях. Атому кислорода ($Z = 8$) соответствует формула электронного строения $1s^2 2s^2 2p^4$ и следующая схема:



У атома фтора ($Z = 9$) появляется еще один $2p$ -электрон. Его электронная структура выражается, следовательно, формулой $1s^2 2s^2 2p^5$ и схемой:

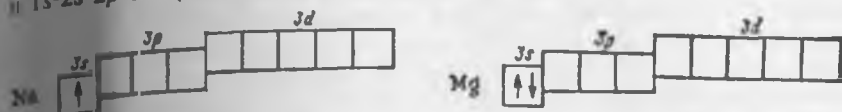


Наконец, у атома неона ($Z = 10$) заканчивается заполнение $2p$ -подуровня, а тем самым заполнение второго энергетического

уровня (L -слоя) и построение второго периода системы элементов.

Таким образом, начиная с бора ($Z = 5$) и заканчивая неом ($Z = 10$), происходит заполнение p -подуровня внешнего электронного слоя; элементы этой части второго периода относятся, следовательно, к семейству p -элементов.

Атомы натрия ($Z = 11$) и магния ($Z = 12$) подобно первым элементам второго периода — литию и бериллию — содержат во внешнем слое соответственно один или два s -электрона. Их строению отвечают электронные формулы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (натрий) и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ (магний) и следующие схемы:



Далее, начиная с алюминия ($Z = 13$), происходит заполнение подуровня $3p$. Оно заканчивается у благородного газа аргона ($Z = 18$), электронное строение которого выражается схемой

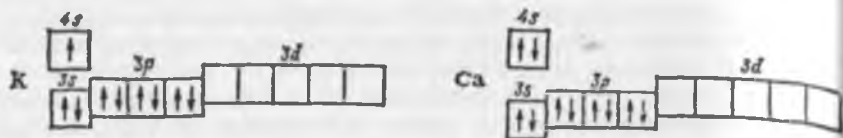


и формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Таким образом, третий период, подобно второму, начинается с двух s -элементов, за которыми следует шесть p -элементов. Структура внешнего электронного слоя соответствующих элементов второго и третьего периодов оказывается, следовательно, аналогичной. Так, у атомов лития и натрия во внешнем электронном слое находится по одному s -электрону, у атомов азота и фосфора — по два s - и по три p -электрона и т. д. Иначе говоря, с увеличением заряда ядра электронная структура внешних электронных слоев атомов периодически повторяется. Ниже мы увидим, что это справедливо и для элементов последующих периодов. Отсюда следует, что расположение элементов в периодической системе соответствует электронному строению их атомов. Но электронное строение атомов определяется зарядом их ядер и, в свою очередь, определяет свойства элементов и их соединений. В этом и состоит сущность периодической зависимости свойств элементов от заряда ядра их атомов, выражаемой периодическим законом.

Продолжим рассмотрение электронного строения атомов. Мы остановились на атоме аргона, у которого целиком заполнены $3s$ - и $3p$ -подуровни, но остаются незанятыми все орбитали $3d$ -подуровня. Однако у следующих за аргоном элементов — калия ($Z = 19$) и кальция ($Z = 20$) — заполнение третьего электронного слоя временно прекращается и начинает формироваться 4 -подуровень четвертого слоя: электронное строение атома ка-

лия выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$, атома кальция — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2$ и следующими схемами:



Причина такой последовательности заполнения электронных энергетических подуровней заключается в следующем. Как указывалось в § 31, энергия электрона в многоэлектронном атоме определяется значениями не только главного, но и орбитального квантового числа. Там же была указана последовательность расположения энергетических подуровней, отвечающая возрастанию энергии электрона. Эта же последовательность представлена на рис. 22.

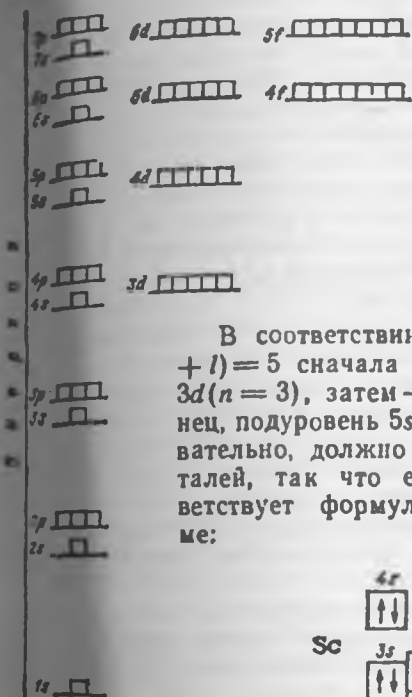
Как показывает рис. 22, подуровень $4s$ характеризуется более низкой энергией, чем подуровень $3d$, что связано с более сильным экранированием d -электронов в сравнении с s -электронами. В соответствии с этим размещение внешних электронов в атомах калия и кальция на $4s$ -подуровне соответствует наиболее устойчивому состоянию этих атомов.

Последовательность заполнения атомных электронных орбиталей в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел была исследована советским ученым В. М. Клечковским, который установил, что энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы этих двух квантовых чисел, т. е. величины $(n + l)$. В соответствии с этим, им было сформулировано следующее положение (первое правило Клечковского): *при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n + l)$ к орбиталям с большим значением этой суммы.*

Электронное строение атомов калия и кальция соответствует этому правилу. Действительно, для $3d$ -орбиталей ($n = 3$, $l = 2$) сумма $(n + l)$ равна 5, а для $4s$ -орбитали ($n = 4$, $l = 0$) — равна 4. Следовательно, $4s$ -подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень $3d$, что в действительности и происходит.

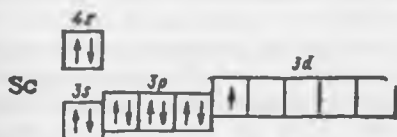
Итак, у атома кальция завершается построение $4s$ -подуровня. Однако при переходе к следующему элементу — скандию ($Z = 21$) — возникает вопрос: какой из подуровней с одинаковой суммой $(n + l)$ — $3d$ ($n = 3$, $l = 2$), $4p$ ($n = 4$, $l = 1$) или $5s$ ($n = 5$, $l = 0$) — должен заполняться? Оказывается, при одинаковых величинах суммы $(n + l)$ энергия электрона тем выше, чем больше значение главного квантового числа n . Поэтому в подобных случаях порядок заполнения электронами энергетических подуровней

Рис. 22. Последовательность заполнения электронных энергетических подуровней в атоме.

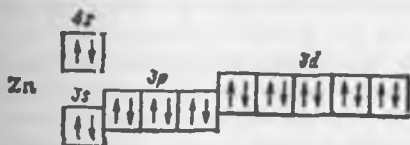


определяется вторым правилом Клечковского, согласно которому при одинаковых значениях суммы $(n+l)$ заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа n .

В соответствии с этим правилом в случае $(n+l)=5$ сначала должен заполняться подуровень $3d$ ($n=3$), затем — подуровень $4p$ ($n=4$) и, наконец, подуровень $5s$ ($n=5$). У атома скандия, следовательно, должно начинаться заполнение $3d$ -орбиталей, так что его электронное строение соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ * и схеме:



Заполнение $3d$ -подуровня продолжается и у следующих за скандием элементов — титана, ванадия и т. д. — и полностью заканчивается у цинка ($Z=30$), строение атома которого выражается схемой



что соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Десять d -элементов, начиная со скандия и кончая цинком, принадлежат к переходным элементам. Особенность построения электронных оболочек этих элементов по сравнению с предшествующими (s - и p -элементами) заключается в том, что

*В формулах электронного строения принято сначала последовательно записывать все состояния с данным значением n , а затем уже переходить к состояниям с более высоким значением n . Поэтому порядок записи не всегда совпадает с порядком заполнения энергетических подуровней. Так, в записи электронной формулы атома скандия подуровень $3d$ помещен раньше подуровня $4s$, хотя заполняются эти подуровни в обратной последовательности.

при переходе к каждому последующему d -элементу новый электрон появляется не во внешнем ($n = 4$), а во втором снаружи ($n = 3$) электронном слое. В связи с этим важно отметить, что химические свойства элементов в первую очередь определяются структурой внешнего электронного слоя их атомов и лишь в меньшей степени зависят от строения предшествующих (внутренних) электронных слоев. У атомов всех переходных элементов внешний электронный слой образован двумя s -электронами*; поэтому химические свойства d -элементов с увеличением атомного номера изменяются не так резко, как свойства s - и p -элементов. Все d -элементы принадлежат к металлам, тогда как заполнение внешнего p -подуровня приводит к переходу от металла к типичному неметаллу и, наконец, к благородному газу.

После заполнения $3d$ -подуровня ($n = 3, l = 2$) электроны, в соответствии со вторым правилом Клечковского, занимают подуровень $4p$ ($n = 4, l = 1$), возобновляя тем самым построение N -слоя. Этот процесс начинается у атома галлия ($Z = 31$) и заканчивается у атома криптона ($Z = 36$), электронное строение которого выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 4s^2 4p^6$. Как и атомы предшествующих благородных газов — неона и аргона, — атом криптона характеризуется структурой внешнего электронного слоя $ns^2 np^6$, где n — главное квантовое число (неон — $2s^2 2p^6$, аргон — $3s^2 3p^6$, криптон — $4s^2 4p^6$).

Начиная с рубидия, заполняется $5s$ -подуровень; это тоже соответствует второму правилу Клечковского. У атома рубидия ($Z = 37$) появляется характерная для щелочных металлов структура с одним s -электроном во внешнем электронном слое. Тем самым начинается построение нового — пятого — периода системы элементов. При этом, как и при построении четвертого периода, остается незаполненным d -подуровень предвнешнего электронного слоя. Напомним, что в четвертом электронном слое имеется уже и f -подуровень, заполнения которого в пятом периоде тоже не происходит.

У атома стронция ($Z = 38$) подуровень $5s$ занят двумя электронами, после чего происходит заполнение $4d$ -подуровня, так что следующие десять элементов — от иттрия ($Z = 39$) до кадмия ($Z = 48$) — принадлежат к переходным d -элементам. Затем от индия до благородного газа ксенона расположены шесть p -элементов, которыми и завершается пятый период. Таким образом, четвертый и пятый периоды по своей структуре оказываются вполне аналогичными.

Шестой период, как и предыдущие, начинается с двух s -элементов (цезий и барий), которыми завершается заполнение орбиталей

* Существуют d -элементы (например, хром, молибден, элементы подгруппы меди), у атомов которых во внешнем электронном слое имеется только один s -электрон. Причиной этих отклонений от «нормального» порядка заполнения электронных энергетических подуровней рассмотрим в конце параграфа.

с суммой $(n + l)$, равной 6. Теперь, в соответствии с правилами Клечковского, должен заполняться подуровень $4f$ ($n = 4$, $l = 3$) с суммой $(n + l)$, равной 7, и с наименьшим возможным при этом значением главного квантового числа. На самом же деле у лантана ($Z = 57$), расположенного непосредственно после бария, появляется не $4f$ -, а $5d$ -электрон, так что его электронная структура соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Однако уже у следующего за лантаном элемента церия ($Z = 58$) действительно начинается застройка подуровня $4f$, на который переходит и единственный $5d$ -электрон, имевшийся в атоме лантана; в соответствии с этим электронная структура атома церия выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$. Таким образом, отступление от второго правила Клечковского, имеющее место у лантана, носит временный характер: начиная с церия, происходит последовательное заполнение всех орбиталей $4f$ -подуровня. Расположенные в этой части шестого периода четырнадцать лантаноидов относятся к f -элементам и близки по свойствам к лантану. Характерной особенностью построения электронных оболочек их атомов является то, что при переходе к последующему f -элементу новый электрон занимает место не во внешнем ($n = 6$) и не в предшествующем ($n = 5$), а в еще более глубоко расположенном, третьем снаружи электронном слое ($n = 4$).

Благодаря отсутствию у атомов лантаноидов существенных различий в структуре внешнего и предвнешнего электронных слоев, все лантаноиды проявляют большое сходство в химических свойствах.

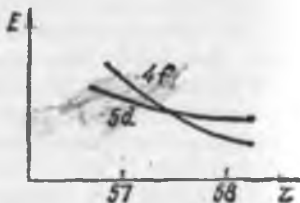
Заполнение $5d$ -подуровня, начатое у лантана, возобновляется у гафния ($Z = 72$) и заканчивается у ртути ($Z = 80$). После этого, как и в предыдущих периодах, располагаются шесть p -элементов. Здесь происходит построение $6p$ -подуровня: оно начинается у таллия ($Z = 81$) и заканчивается у благородного газа радона ($Z = 86$), которым и завершается шестой период.

Седьмой, пока незавершенный период системы элементов построен аналогично шестому. После двух s -элементов (франций и радий) и одного d -элемента (актиний) здесь расположено 14 f -элементов, свойства которых проявляют известную близость к свойствам актиния. Эти элементы, начиная с тория ($Z = 90$) и кончая элементом 103, обычно объединяют под общим названием актиноидов. Среди них — менделевий ($Z = 101$), искусственно полученный американскими физиками в 1955 г. и названный в честь Д. И. Менделеева. Непосредственно за актиноидами расположено курчатовий ($Z = 104$) и элемент 105. Оба эти элемента искусственно получены группой ученых во главе с академиком Г. Н. Флеровым; они принадлежат к d -элементам и завершают известную пока часть периодической системы элементов.

Распределение электронов по энергетическим уровням (слоям) в атомах всех известных химических элементов приведено в пе-

	Орбитальное квантовое число l				
	0	1	2	3	
Главное квантовое число n	1	1s	2s	2p	Сумма $(n+l)$
	2	2s	2p	3s	
3	3s	3p	3d	4s	4
	4	4s	4p	4d	
5	5s	5p	5d	5f	5
	6	6s	6p	6d	
7	7s	7p	7d	7f	6

Рис. 23. Схема последовательности заполнения электронных энергетических подуровней в атоме.

Рис. 24. Зависимость энергии $4f$ - в $6d$ -электронах от заряда ядра Z .

риодической системе элементов, помещенной в начале книги. Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атомах схематически представлена на рис. 23, графически выражающем правила Клечковского. Заполнение происходит от меньших значений суммы $(n + l)$ к большим в порядке, указанном стрелками. Нетрудно заметить, что эта последовательность совпадает с последовательностью заполнения атомных орбиталей, показанной на рис. 22.

Следует иметь в виду, что последняя схема (как и сами правила Клечковского) не отражает частных особенностей электронной структуры атомов некоторых элементов. Например, при переходе от атома никеля ($Z = 28$) к атому меди ($Z = 29$) число $3d$ -электронов увеличивается не на один, а сразу на два за счет «проскока» одного из $4s$ -электронов на подуровень $3d$. Таким образом, электронное строение атома меди выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Аналогичный «проскок» электрона с внешнего s - на d -подуровень предыдущего слоя происходит и в атомах аналогов меди — серебра и золота. Это явление связано с повышенной энергетической устойчивостью электронных структур, отвечающих полностью занятым энергетическим подуровням (см. § 34). Переход электрона в атоме меди с подуровня $4s$ на подуровень $3d$ (и аналогичные переходы в атомах серебра и золота) приводит к образованию целиком заполненного d -подуровня и поэтому оказывается энергетически выгодным.

Как будет показано в § 34, повышенной энергетической устойчивостью обладают и электронные конфигурации с ровно наполовину заполненным подуровнем (например, структуры, содержащие три p -электрона во внешнем слое, пять d -электронов в предвнешнем слое или семь f -электронов в еще более глубоко расположенном слое). Этим объясняется «проскок» одного $4s$ -электрона в атоме хрома ($Z = 24$) на $3d$ -подуровень, в результате которого атом хрома приобретает устойчивую электронную структуру $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^5 4s^1)$ с ровно наполовину заполненным $3d$ -подуровнем; аналогичный переход $5s$ -электрона на $4d$ -подуровень происходит и в атоме молибдена ($Z = 42$).

Упомянутые выше нарушения «нормального» порядка заполнения энергетических состояний в атомах лантана (появление $5d$ -, а не $4f$ -электрона) и цезия (появление сразу двух $4f$ -электронов) и аналогичные особенности в построении электронных структур атомов элементов седьмого периода объясняются следующим. При увеличении заряда ядра электростатическое притяжение к ядру электрона, находящегося на данном энергетическом подуровне, становится более сильным, и энергия электрона уменьшается. При этом энергия

электронов, находящихся на разных подуровнях, изменяется неодинаково, поскольку по отношению к этим электронам заряд ядра экранируется в разной степени. В частности, энергия $4f$ -электронов уменьшается с ростом заряда ядра более резко, чем энергия $5d$ -электронов (см. рис. 24). Поэтому оказывается, что у лантана ($Z = 57$) энергия $5d$ -электронов ниже, а у церия ($Z = 58$) выше, чем энергия $4f$ -электронов. В соответствии с этим, электрон, находившийся у лантана на подуровне $5d$, переходит у церия на подуровень $4f$.

33. Размеры атомов и ионов. Рассмотрим зависимость некоторых свойств атомов от строения их электронных оболочек. Остановимся, прежде всего, на закономерностях изменения атомных и ионных радиусов.

Электронные облака не имеют резко очерченных границ. Поэтому понятие о размере атома не является строгим. Но если представить себе атомы в кристаллах простого вещества в виде соприкасающихся друг с другом шаров, то расстояние между центрами соседних шаров (т. е. между ядрами соседних атомов) можно принять равным удвоенному радиусу атома. Так, наименьшее межъядерное расстояние в кристаллах меди равно $0,256$ нм; это позволяет считать, что радиус атома меди равен половине этой величины, т. е. $0,128$ нм.

Зависимость атомных радиусов от заряда ядра атома Z имеет периодический характер. В пределах одного периода с увеличением Z проявляется тенденция к уменьшению размеров атома, что особенно четко наблюдается в коротких периодах (радиусы атомов приведены в нм):

Li	Be	B	C	N	O	F
0,155	0,113	0,091	0,077	0,071	0,066	0,064
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,189	0,160	0,143	0,134	0,130	0,104	0,099

Это объясняется увеличивающимся притяжением электронов внешнего слоя к ядру по мере возрастания его заряда.

С началом застройки нового электронного слоя, более удаленного от ядра, т. е. при переходе к следующему периоду, атомные радиусы возрастают (сравните, например, радиусы атомов фтора и натрия). В результате в пределах подгруппы с возрастанием заряда ядра размеры атомов увеличиваются. Приведем в качестве примера значения атомных радиусов (в нм) элементов некоторых главных подгрупп:

I группа		II группа		V группа	
Li	0,155	Be	0,113	N	0,071
Na	0,189	Mg	0,160	P	0,130
K	0,236	Ca	0,197	As	0,148
Rb	0,248	Sr	0,215	Sb	0,161
Cs	0,268	Ba	0,221	Bi	0,182

Электроны наружного слоя, наименее прочно связанные с ядром, могут отрываться от атома и присоединяться к другим ато-

мам, входя в состав наружного слоя последних. Атомы, лишившиеся одного или нескольких электронов, становятся заряженными *положительно*, так как заряд ядра атома превышает сумму зарядов оставшихся электронов. Наоборот, атомы, присоединившие к себе лишние электроны, заряжаются *отрицательно*. Образующиеся заряженные частицы называются *ионами*.

Ионы обозначают теми же символами, что и атомы, указывая справа вверху их заряд: например, положительный трехзарядный ион алюминия обозначают Al^{3+} , отрицательный однозарядный ион хлора — Cl^{-} .

Потеря атомов электронов приводит к уменьшению его эффективных размеров, а присоединение избыточных электронов — к увеличению. Поэтому радиус положительно заряженного иона (катиона) всегда меньше, а радиус отрицательно заряженного иона (аниона) всегда больше радиуса соответствующего нейтрального атома. Так, радиус атома калия составляет 0,236 нм, а радиус иона K^{+} — 0,133 нм; радиусы атома хлора и иона Cl^{-} соответственно равны 0,099 и 0,181 нм. При этом радиус иона тем сильнее отличается от радиуса атома, чем больше заряд иона. Например, радиусы атома хрома и ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} составляют соответственно 0,127, 0,083 и 0,064 нм.

В пределах одной подгруппы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением заряда ядра. Это иллюстрируется следующими примерами (радиусы ионов даны в нм):

I группа		II группа		VI группа		VII группа	
Li^{+}	0,068	Be^{2+}	0,034	O^{2-}	0,136	F^{-}	0,133
Na^{+}	0,098	Mg^{2+}	0,074	S^{2-}	0,182	Cl^{-}	0,181
K^{+}	0,133	Ca^{2+}	0,104	Se^{2-}	0,193	Br^{-}	0,195
Rb^{+}	0,149	Sr^{2+}	0,120	Te^{2-}	0,211	I^{-}	0,220

Такая закономерность объясняется увеличением числа электронных слоев и растущим удалением внешних электронов от ядра.

34. Энергия ионизации и сродство к электроду. Наиболее характерным химическим свойством металлов является способность их атомов легко отдавать внешние электроны и превращаться в положительно заряженные ионы, а неметаллы, наоборот, характеризуются способностью присоединять электроны с образованием отрицательных ионов. Для отрыва электрона от атома с превращением последнего в положительный ион нужно затратить некоторую энергию, называемую *энергией ионизации*.

Энергию ионизации можно определить путем бомбардировки атомов электронами, ускоренными в электрическом поле. То наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов становится достаточной для ионизации атомов, называется *потенциалом ионизации* атомов данного элемента и выражается в вольтах.

Энергию электрона часто выражают в электронвольтах (эВ). 1 эВ — энергия, которую приобретает электрон в ускоряющем электрическом поле с разностью потенциалов 1 В ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$; в расчете на 1 моль это соответствует энергии 96,5 кДж/моль).

Энергия ионизации, выраженная в электронвольтах, численно равна потенциалу ионизации, выраженному в вольтах.

При затрате достаточной энергии можно оторвать от атома два, три и более электронов. Поэтому говорят о первом потенциале ионизации (энергия отрыва от атома первого электрона), втором потенциале ионизации (энергия отрыва второго электрона) и т. д. По мере последовательного удаления электронов от атома положительный заряд образующегося иона возрастает. Поэтому для отрыва каждого следующего электрона требуется большая затрата энергии, иначе говоря, последовательные потенциалы ионизации атома возрастают (табл. 3).

Таблица 3. Последовательные потенциалы ионизации атомов некоторых элементов второго периода

Элемент	Потенциал ионизации, В				
	первый	второй	третий	четвертый	пятый
Литий	5,39	75,6	122,4	—	—
Бериллий	9,32	18,2	153,8	217,7	—
Бор	8,30	25,2	37,9	259,3	340,1
Углерод	11,26	24,4	47,9	64,5	392,0

Данные табл. 3 показывают, что от атома лития сравнительно легко отрывается один электрон, от атома бериллия — два, от атома бора — три, от атома углерода — четыре. Отрыв же последующих электронов требует гораздо большей затраты энергии. Это соответствует нашим представлениям о строении рассматриваемых атомов. Действительно, у атома лития во внешнем электронном слое размещается один электрон, у атома бериллия — 2, бора — 3, углерода — 4. Эти электроны обладают более высокой энергией, чем электроны предшествующего слоя, и поэтому их отрыв от атома требует сравнительно небольших энергетических затрат. При переходе же к следующему электронному слою энергия ионизации резко возрастает.

Величина потенциала ионизации может служить мерой большей или меньшей «металличности» элемента: чем меньше потенциал ионизации, чем легче оторвать электрон от атома, тем сильнее должны быть выражены металлические свойства элемента.

Рассмотрим с этой точки зрения, как изменяются первые потенциалы ионизации с увеличением атомного номера у атомов одной и той же подгруппы периодической системы (табл. 4). Как видно, с увеличением порядкового номера элемента потенциалы

ионизации уменьшаются, что свидетельствует об усилении металлических и соответственно ослаблении неметаллических свойств.

Таблица 4. Первые потенциалы ионизации (в В) атомов элементов некоторых главных подгрупп

I группа	II группа	VI группа	VII группа
Li 5,39 Na 5,14 K 4,34 Rb 4,18 Cs 3,89	Be 9,32 Mg 7,65 Ca 6,11 Sr 5,69 Ba 5,21	O 13,62 S 10,36 Se 9,75 Te 9,01	F 17,42 Cl 12,97 Br 11,84 I 10,45

Эта закономерность связана с возрастанием радиусов атомов, о котором говорилось в § 33. Кроме того, увеличение числа промежуточных электронных слоев, расположенных между ядром атома и внешними электронами, приводит к более сильному экранированию ядра, т. е. к уменьшению его эффективного заряда. Оба эти фактора (растущее удаление внешних электронов от ядра и уменьшение его эффективного заряда) приводят к ослаблению связи внешних электронов с ядром и, следовательно, к уменьшению потенциала ионизации.

У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к благородному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому потенциал ионизации постепенно увеличивается, а металлические свойства ослабевают. Иллюстрацией этой закономерности могут служить первые потенциалы ионизации элементов второго и третьего периодов (табл. 5).

Таблица 5. Первые потенциалы ионизации (в В) атомов элементов второго и третьего периодов

Второй период	Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	Потенциал ионизации, В	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
Третий период	Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Потенциал ионизации, В	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,97	15,76

Из данных табл. 5 видно, что общая тенденция к возрастанию энергии ионизации в пределах периода в некоторых случаях нарушается. Так, потенциалы ионизации атомов бериллия и азота

выше, чем атомов следующих за ними элементов Бора и кислорода; аналогичное явление наблюдается и в третьем периоде при переходе от магния к алюминию и от фосфора к сере. При этом повышенные значения потенциалов ионизации наблюдаются либо у атомов с целиком заполненным внешним энергетическим подуровнем (бериллий и магний)



либо у атомов, у которых внешний энергетический подуровень заполнен ровно наполовину, так что каждая орбиталь этого подуровня занята одним электроном (азот и фосфор):



Эти и подобные факты служат экспериментальным основанием уже упоминавшегося в § 32 положения, согласно которому электронные конфигурации, соответствующие полностью или ровно наполовину занятым подуровням, обладают повышенной энергетической устойчивостью.

Как отмечалось выше, атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к свободному атому, называется сродством атома к электрону. Сродство к электрону, как и энергия ионизации, обычно выражается в электронвольтах. Так, сродство к электрону атома водорода равно 0,75 эВ, кислорода — 1,47 эВ, фтора — 3,52 эВ.

Сродство к электрону атомов металлов, как правило, близко к нулю или отрицательно; из этого следует, что для атомов большинства металлов присоединение электронов энергетически невыгодно. Сродство же к электрону атомов неметаллов всегда положительно и тем больше, чем ближе к благородному газу расположен неметалл в периодической системе; это свидетельствует об усилении неметаллических свойств по мере приближения к концу периода.

35. Строение атомных ядер. Изотопы. Согласно современным представлениям, атомные ядра состоят из протонов и нейтронов. Протон (от греч. «протос» — первый) — элементарная частица, обладающая массой 1,00728 а.е.м. и положительным зарядом, равным по абсолютной величине заряду электрона. Нейтрон также представляет собой элементарную частицу, но не обладающую электрическим зарядом; масса нейтрона составляет 1,00867 а.е.м. Протон принято обозначать символом, p , нейтрон — n .

Сумма числа протонов и числа нейтронов, содержащихся в ядре атома, называется массовым числом атома (ядра). Поскольку и протон, и нейтрон имеют массу, очень близкую к атомной единице массы, то массовое число атома приблизительно выражает его атомную массу. Но число протонов равно числу положительных зарядов, т. е. порядковому номеру элемента; следовательно, число нейтронов равняется разности между массовым числом и порядковым номером элемента.

Между образующими ядро частицами действуют два вида сил: электростатические силы взаимного отталкивания положительно заряженных протонов и силы притяжения между всеми частицами, входящими в состав ядра, называемые ядерными силами. С возрастанием расстояния между взаимодействующими частицами ядерные силы убывают гораздо более резко, чем силы электростатического взаимодействия. Поэтому их действие заметно проявляется только между очень близко расположенными частицами. Но при ничтожных расстояниях между частицами, составляющими атомное ядро, ядерные силы притяжения превышают силы отталкивания, вызываемые присутствием одноименных зарядов, и обеспечивают устойчивость ядер.

Не всякое сочетание протонов с нейтронами устойчиво. Ядра атомов более легких элементов устойчивы, когда число нейтронов примерно равно числу протонов. По мере увеличения заряда ядра относительное число нейтронов, необходимых для устойчивости, растет, достигая в последних рядах периодической системы значительного перевеса над числом протонов. Так, у висмута (ат. масса 209) на 83 протона приходится уже 126 нейтронов; ядра более тяжелых элементов вообще неустойчивы.

Масса ядра атома лишь приблизительно равна сумме масс протонов и нейтронов, образующих ядро. Если, приняв во внимание точные величины масс протона и нейтрона, подсчитать, чему должны равняться массы различных ядер, то получается некоторое расхождение с величинами, найденными экспериментальным путем.

Вычислим, например, массу ядра гелия, состоящего из двух протонов и двух нейтронов. Сумма масс протонов и нейтронов, образующих ядро гелия, равна

$$2 \cdot 1,00728 + 2 \cdot 1,00857 = 4,03190$$

тогда как в действительности масса ядра гелия равна 4,0026, т. е. примерно на 0,03 а. е. м. меньше.

Аналогичные результаты получаются при подсчете масс других ядер. Оказывается, что масса ядра всегда меньше суммы масс всех составляющих ядро частиц, т. е. всех протонов и нейтронов, рассматриваемых отделенными друг от друга. Это явление получило название дефекта массы.

Чем же объяснить уменьшение массы при образовании атомных ядер? Как уже говорилось в § 4, из теории относительности вытекает связь между массой и энергией, выражаемая уравнением Эйнштейна $E = mc^2$. Из этого уравнения следует, что каждому изменению массы должно отвечать и соответствующее изменение энергии. Если при образовании атомных ядер происходит заметное уменьшение массы, это значит, что одновременно выделяется огромное количество энергии.

Дефект массы при образовании ядра атома гелия составляет 0,03 а. е. м., а при образовании 1 моля атомов гелия — 0,03 г = $3 \cdot 10^{-5}$ кг. Согласно уравнению Эйнштейна, это соответствует выделению $3 \cdot 10^{-5} (3 \cdot 10^8)^2 = 2,7 \cdot 10^{12}$ Дж энергии. Чтобы составить себе представление о колоссальной величине этой энергии, достаточно указать, что она примерно равна той энергии, которую может дать в течение часа электростанция, равная по мощности Днепрогэсу.

Величина энергии, выделяющейся при образовании данного ядра из протонов и нейтронов, называется энергией связи ядра и характеризует его устойчивость: чем больше величина выделившейся энергии, тем устойчивее ядро.

Ядра всех атомов данного элемента имеют одинаковый заряд, т. е. содержат одинаковое число протонов. Но число нейтронов в ядрах этих атомов может быть различным. Атомы, обладающие одинаковым зарядом ядра (и, следовательно, тождественными химическими свойствами), но разным числом нейтронов (а значит, и разным массовым числом), называют изотопами*. Так, природный хлор состоит из двух изотопов с массовыми числами 35 и 37, магний — из трех изотопов с массовыми числами 24, 25 и 26.

Для обозначения изотопов пользуются обычными символами соответствующих элементов, добавляя к ним слева сверху индекс, указывающий массовое число изотопа. Так, изотопы хлора обозначают ^{35}Cl и ^{37}Cl , изотопы магния — ^{24}Mg , ^{25}Mg и ^{26}Mg и т. д. При необходимости слева внизу ставят индекс, указывающий порядковый номер (заряд ядра) изотопа, например $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{24}_{12}\text{Mg}$ и т. д.

В настоящее время изучен состав всех изотопов природных химических элементов. Установлено, что, как правило, каждый элемент представляет собой совокупность нескольких изотопов. Именно этим объясняются значительные отклонения атомных масс многих элементов от целочисленных величин. Так, природный хлор на 75,53 % состоит из изотопа ^{35}Cl и на 24,47 % из изотопа ^{37}Cl ; в результате средняя атомная масса хлора равна 35,453.

Выше говорилось, что химические свойства изотопов тождественны. Это значит, что если и существует некоторое различие между изотопами в отношении их химических свойств, то оно так

* От греческих слов «изос» — одинаковый и «топос» — место.

мало, что практически не обнаруживается. Исключение составляют изотопы водорода ^1H и ^2H . Вследствие огромной относительной разницы в их атомных массах (масса атома одного изотопа вдвое больше массы атома другого изотопа) свойства этих изотопов заметно различаются. Изотоп водорода с массовым числом 2 называют дейтерием и обозначают символом D. Дейтерий содержится в обычном водороде в количестве около 0,017%. Известен также радиоактивный изотоп водорода ^3H — тритий (период полураспада около 12 лет), получаемый только искусственным путем; его обозначают символом T.

Открытие изотопов потребовало пересмотра понятия химический элемент. Поэтому Международная комиссия по атомным весам в 1923 г. постановила считать, что химический элемент определяется атомным порядковым номером и может состоять как из одних атомов, так и из различных по массе атомов.

Таким образом, *химический элемент — это вид атомов, характеризующийся определенной величиной положительного заряда ядра.*

Изотопные индикаторы. При изучении механизма химических и биологических процессов широко используют так называемые изотопные индикаторы, или «меченые атомы». Применение их основано на том, что при химических превращениях можно проследить пути перехода интересующего нас элемента, измерив концентрацию одного из его изотопов в каком-либо из веществ для реакции веществ. Так как все изотопы одного и того же элемента ведут себя при химических реакциях практически тождественно, то по изменению состава изотопов данного элемента в тех или иных продуктах реакции можно проследить, куда именно он перешел.

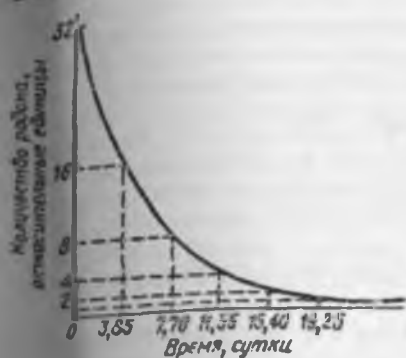
Так, применение тяжелого изотопа кислорода ^{18}O при изучении процесса усвоения диоксида углерода растениями (для опытов пользовались диоксидом углерода и водой, обогащенными ^{18}O) показало, что процесс идет согласно схемам, в которых изотоп ^{18}O отмечен звездочкой:



Таким образом было установлено, что возвращаемый растениями в атмосферу кислород целиком берется из воды, а не из диоксида углерода.

36. Радиоактивные элементы и их распад. Явление радиоактивности уже было кратко рассмотрено в § 20. Используя понятие об изотопах, можно дать более строгое определение этому явлению: *радиоактивностью называется самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер (например, α -частиц).* Радиоактивность, проявляемая природными изотопами элементов, называется естественной радиоактивностью.

Процессы радиоактивных превращений протекают у разных изотопов с различной скоростью. Эта скорость характеризуется постоянной радиоактивного распада, показывающей,

Рис. 25. Зависимость количества n , оставшегося радона от времени.

какая часть общего числа атомов радиоактивного изотопа распадется в 1 с. Чем больше радиоактивная постоянная, тем быстрее распадается изотоп.

Изучение процессов радиоактивного распада показало, что количество атомов радиоактивного изотопа, распадающихся в единицу времени, пропорционально имеющемуся в данный момент

общему количеству атомов этого изотопа. Другими словами, всегда распадается одна и та же часть имеющегося числа атомов. Таким образом, если в течение некоторого времени разложилась половина имевшегося радиоактивного изотопа, то в следующий такой же промежуток времени разложится половина остатка, т. е. вдвое меньше, еще в следующий — вдвое меньше, чем в предыдущий, и т. д.

Наблюдая, например, за изменением количества радона, установили, что через 3,85 суток остается половина первоначального количества, еще через 3,85 суток — только $\frac{1}{4}$, затем $\frac{1}{8}$ и т. д.

Зависимость количества нераспавшегося радона от времени показана на рис. 25.

Промежуток времени, в течение которого разлагается половина первоначального количества радиоактивного элемента, называется периодом полураспада. Эта величина характеризует продолжительность жизни элемента.

Для различных радиоактивных элементов она колеблется от долей секунды до миллиардов лет. Так, период полураспада радона составляет 3,85 суток, радия 1620 лет, урана 4,5 миллиарда лет.

К основным видам радиоактивного распада относятся α -распад, β -распад, электронный захват и спонтанное деление. Часто эти виды радиоактивного распада сопровождаются испусканием γ -лучей, т. е. жесткого (с малой длиной волны) электромагнитного излучения.

При α -распаде ядро атома испускает два протона и два нейтрона, связанные в ядро атома гелия ${}^4_2\text{He}$; это приводит к уменьшению заряда исходного радиоактивного ядра на 2, а его массового числа на 4. Таким образом, в результате α -распада образуется атом элемента, смещенного на два места от исходного радиоактивного элемента к началу периодической системы.

Возможность β -распада связана с тем, что, по современным представлениям, протон и нейтрон представляют собой два состояния одной и той же элементарной частицы — нуклона

(от латинского *nucleus* — ядро). При известных условиях (например, когда избыток нейтронов в ядре приводит к его неустойчивости) нейтрон может превращаться в протон, одновременно «рождая» электрон. Этот процесс можно изобразить схемой:



Таким образом, при β -распаде один из нейтронов, входящих в состав ядра, превращается в протон; возникающий при этом электрон вылетает из ядра, положительный заряд которого на единицу возрастает.

Возможно также превращение протона в нейтрон в соответствии со схемой:



Позитрон, обозначенный e^+ , — элементарная частица с массой, равной массе электрона, но несущая положительный электрический заряд; по абсолютной величине заряды электрона и позитрона одинаковы.

Процесс превращения протона в нейтрон с образованием позитрона может происходить в тех случаях, когда неустойчивость ядра вызвана избыточным содержанием в нем протонов. При этом один из протонов, входящих в состав ядра, превращается в нейтрон, возникающий позитрон вылетает за пределы ядра, а заряд ядра на единицу уменьшается. Такой вид радиоактивного распада называется позитронным β -распадом (или β^+ -распадом) в отличие от ранее рассмотренного электронного β -распада (β^- -распада). Этот вид радиоактивного превращения наблюдается у некоторых искусственно полученных радиоактивных изотопов.

Изменение заряда ядра при β -распаде приводит к тому, что в результате β -распада образуется атом элемента, смещенного на одно место от исходного радиоактивного элемента к концу периодической системы (в случае β^- -распада) или к ее началу (в случае β^+ -распада).

К уменьшению заряда ядра на единицу при сохранении массового числа атома приводит не только β^+ -распад, но и электронный захват, при котором один из электронов атомной электронной оболочки захватывается ядром; взаимодействие этого электрона с одним из содержащихся в ядре протонов приводит к образованию нейтрона:



Электрон чаще всего захватывается из ближайшего к ядру K -слоя (K -захват), реже из L - или M -слоев.

* При взаимопревращениях протона и нейтрона образуются также другие элементарные частицы (нейтрино и антинейтрино). Поскольку масса покоя и электрический заряд этих частиц равны нулю, их участие в радиоактивных превращениях не отражено в приводимых здесь схемах.

Спонтанным делением называется самопроизвольный распад ядер тяжелых элементов на два (иногда на три или на четыре) ядра элементов середины периодической системы. Варианты такого деления очень разнообразны, так что общих правил смещения по периодической системе не существует; чаще всего происходит распад исходного ядра на тяжелый и легкий осколки, несущие соответственно около 60 и 40 % заряда и массы исходного ядра. Относительное содержание нейтронов в ядрах изотопов тяжелых элементов выше, чем в ядрах устойчивых изотопов середины периодической системы. Поэтому при спонтанном делении распадающееся ядро испускает 2—4 нейтрона; образующиеся ядра все еще содержат избыток нейтронов, оказываются неустойчивыми и поэтому претерпевают последовательный ряд β^- -распадов.

Элементы, расположенные в конце периодической системы (после висмута), не имеют стабильных изотопов. Подвергаясь радиоактивному распаду, они превращаются в другие элементы. Если вновь образовавшийся элемент радиоактивен, он тоже распадается, превращаясь в третий элемент, и так далее до тех пор, пока не получают атомы устойчивого изотопа. Ряд элементов, образующихся подобным образом один из другого, называется радиоактивным рядом. Примером может служить приводимый ниже ряд урана — последовательность продуктов превращения изотопа ^{238}U , составляющего преобладающую часть природного урана; для каждого превращения указан тип радиоактивного распада (над стрелкой) и период полураспада (под стрелкой):



Таким образом, конечным продуктом распада является устойчивый изотоп свинца.

При β^- -распаде массовое число изотопа не меняется, а при α -распаде уменьшается на 4. Поэтому возможно существование четырех радиоактивных рядов: один из них включает изотопы, массовые числа которых выражаются общей формулой $4n$ (n — целое число), второму отвечает общая формула массового числа $4n + 1$, третьему — $4n + 2$ (это и есть радиоактивный ряд урана)

и четвертому — $4l + 3$. Действительно, помимо ряда урана, известны еще два естественных радиоактивных ряда: ряд тория, начинающийся с изотопа ^{232}Th и соответствующий общей формуле массового числа $4l$, и ряд актиния, начинающийся с изотопа ^{235}U («актиноуран») и отвечающий общей формуле массового числа $4l + 3$. Устойчивые продукты превращений в этих рядах тоже представляют собой изотопы свинца (^{208}Pb и ^{207}Pb). Родоначальником четвертого радиоактивного ряда (ряда нептуния) с общей формулой массового числа $4l + 1$ служит изотоп искусственно полученного элемента нептуния ^{237}Np ; здесь конечным продуктом распада является устойчивый изотоп висмута ^{209}Bi .

Накопление свинца в результате распада содержащихся в минералах радиоактивных элементов позволяет определить возраст соответствующих горных пород. Зная скорость распада ^{238}U , ^{235}Th и ^{235}U и определив их содержание, а также содержание и изотопный состав свинца в минерале, можно вычислить возраст минерала, т. е. время, прошедшее с момента его образования (так называемый свинцовый метод определения возраста). Для минералов с плотной кристаллической упаковкой, хорошо сохраняющей содержащиеся в кристаллах газы, возраст радиоактивного минерала можно установить по количеству гелия, накопившегося в нем в результате радиоактивных превращений (гелиевый метод). Для определения возраста сравнительно молодых образований (до 70 тыс. лет) применяется радиоуглеродный метод, основанный на радиоактивном распаде изотопа углерода ^{14}C (период полураспада около 5600 лет). Этот изотоп образуется в атмосфере под действием космического излучения и усваивается организмами, после гибели которых его содержание убывает по закону радиоактивного распада. Возраст органических остатков (ископаемые организмы, торф, осадочные карбонатные породы) может быть определен путем сравнения радиоактивности содержащегося в них углерода с радиоактивностью углерода атмосферы.

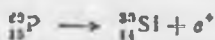
37. Искусственная радиоактивность. Ядерные реакции. В 1934 г. Ирен Кюри и Фредерик Жолио-Кюри обнаружили, что некоторые легкие элементы — бор, магний, алюминий — при бомбардировке их α -частицами испускают позитроны. Они же установили, что если убрать источник α -частиц, то испускание позитронов прекращается не сразу, а продолжается еще некоторое время. Это значит, что при бомбардировке α -частицами образуются какие-то радиоактивные атомы, обладающие определенной продолжительностью жизни, но испускающие не α -частицы и не электроны, а позитроны. Таким образом была открыта искусственная радиоактивность.

Наблюдавшиеся явления Ирен Кюри и Фредерик Жолио-Кюри объяснили тем, что под влиянием бомбардировки ядер α -частицами сперва образуются новые неустойчивые ядра, которые затем распадаются с испусканием позитронов. Например, в случае алюминия процесс протекает в две стадии



где $^{30}_{15}\text{P}$ — искусственно полученный изотоп фосфора — радиофосфор. Последний неустойчив (период полураспада 3 мин 15 с) и

распадается с образованием устойчивого ядра:



Аналогичные процессы происходят при бомбардировке α -частицами ядер бора и магния, причем в первом случае получается радиоизотоп $^{13}_{7}\text{N}$ с периодом полураспада 14 мин, во втором — радиокремний $^{27}_{11}\text{Si}$ с периодом полураспада 3 мин 30 с.

Результаты, полученные Ирен Кюри и Фредериком Жоллио-Кюри, открыли новую обширную область для исследований.

В настоящее время искусственно получены сотни радиоактивных изотопов химических элементов. Раздел химии, изучающий радиоактивные элементы и их поведение, называется радиохимией^{*}.

Получение изотопа $^{30}_{13}\text{P}$ путем бомбардировки атомов алюминия α -частицами служит примером ядерных реакций, под которыми понимают взаимодействие ядер с элементарными частицами (нейтронами n , протонами p , γ -фотонами) или с другими ядрами (например, с α -частицами или дейтронами ^2_1H). Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена в 1919 г. Резерфордом. Воздействуя на атомы потоком α -частиц, ему удалось осуществить следующий процесс:



Тем самым впервые была экспериментально доказана возможность искусственного взаимопревращения элементов.

Для проникновения в ядро-мишень и осуществления ядерной реакции бомбардирующая частица должна обладать большой энергией. Разработаны и созданы специальные установки (циклотроны, синхрофазотроны и другие ускорители), позволяющие сообщать заряженным частицам огромную энергию. Для проведения ядерных реакций используются также потоки нейтронов, образующиеся при работе атомных реакторов. Применение этих мощных средств воздействия на атомы позволило осуществить большое число ядерных превращений.

Так, в 1937 г. впервые был искусственно получен неизвестный до этого элемент с порядковым номером 43, заполнивший соответствующее место в периодической системе и получивший название технеция (Tc). Его получение было осуществлено путем бомбардировки молибдена дейтронами:

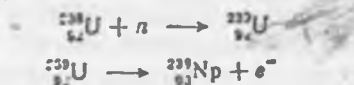


Особый интерес представил синтез ряда трансурановых элементов, расположенных в периодической системе после

* Следует различать радиохимию и радиационную химию, предметом которой являются химические процессы, протекающие под действием ионизирующих излучений.

урана. Первый из них был получен в 1940 г. действием нейтронов на изотоп урана ^{238}U . При поглощении нейтронов ядрами этого изотопа образуется β -радиоактивный изотоп урана ^{239}U с периодом полураспада 23 мин. Испуская β -частицы, ^{239}U превращается в новый элемент с порядковым номером 93. Этот элемент по аналогии с планетой Нептун, следующей в солнечной системе за планетой Уран, был назван *нептунием* (Np).

Образование нептуния можно изобразить схематично:



Было установлено, что ^{239}Np тоже радиоактивен. Подвергаясь β -распаду, он превращается в элемент с порядковым номером 94, которому присвоено название *плутоний* (Pu):



Таким образом, в результате облучения урана нейтронами были получены два трансурановых элемента — нептуний и плутоний.

В последующие годы, главным образом группой ученых, работавшей под руководством американского физика Г. Сиборга, были получены изотопы трансурановых элементов с порядковыми номерами 95—103. В частности, элемент *менделевий* (Md) с порядковым номером 101 был синтезирован в 1955 г. путем бомбардировки *эйнштейния* (Es) α -частицами:



В 1964 г. группа ученых, возглавлявшаяся академиком Г. Н. Флеровым, бомбардируя изотоп плутония $^{242}_{94}\text{Pu}$ ядрами неона $^{22}_{10}\text{Ne}$, получила изотоп элемента 104, названного *курчатовием* (Ku) *:



В 1970 г. в лаборатории Г. Н. Флерова синтезирован элемент с порядковым номером 105. Продолжаются работы и по синтезу более тяжелых элементов.

Изучение ядерных реакций открыло путь к практическому использованию внутриядерной энергии. Оказалось, что наибольшая энергия связи нуклонов в ядре (в расчете на один нуклон) отвечает элементам средней части периодической системы. Это

* Элемент 104 получил свое название в честь выдающегося советского физика, академика Игоря Васильевича Курчатова (1903—1960). Важнейшие работы И. В. Курчатова посвящены поглощению нейтронов ядрами и делению тяжелых ядер. И. В. Курчатов был крупным организатором в области исследования атомного ядра и внес большой вклад в создание и развитие в СССР необходимой для этих исследований технической базы.

означает, что как при распаде ядер тяжелых элементов на более легкие (реакции деления), так и при соединении ядер легких элементов в более тяжелые ядра (реакции термоядерного синтеза) должно выделяться большое количество энергии.

Первая ядерная реакция, которую применили для получения энергии, представляет собой реакцию деления ядра ^{235}U под действием проникающего в ядро нейтрона. При этом образуются два ядра-осколка близкой массы, испускается несколько нейтронов (так называемые вторичные нейтроны) и освобождается огромная энергия: при распаде 1 г ^{235}U выделяется $7.5 \cdot 10^7$ кДж, т. е. больше, чем при сгорании 2 т каменного угля. Вторичные нейтроны могут захватываться другими ядрами ^{235}U , в свою очередь, вызывая их деление. Таким образом число отдельных актов распада прогрессивно увеличивается, возникает цепная реакция деления ядер урана.

Не все вторичные нейтроны участвуют в развитии этого цепного процесса: некоторые из них успевают вылететь за пределы куска урана, не успев столкнуться с ядром способного к делению изотопа. Поэтому в небольшом куске урана начавшаяся цепная реакция может оборваться: для ее непрерывного продолжения масса куска урана должна быть достаточно велика, не меньше так называемой критической массы. При делении урана цепной процесс может приобрести характер взрыва: именно это и происходит при взрыве атомной бомбы. Для получения же управляемой реакции деления необходимо регулировать скорость процесса, меняя число нейтронов, способных продолжать реакцию. Это достигается введением в реакционный объем стержней, содержащих элементы, ядра которых интенсивно поглощают нейтроны (к подобным элементам принадлежит, например, кадмий).

Кроме ^{235}U для получения ядерной энергии используют плутоний ^{239}Pu , синтезируемый из ^{238}U , и изотоп урана ^{233}U , получаемый из природного изотопа тория ^{232}Th :



Изотопы ^{239}Pu и ^{233}U , подобно изотопу ^{235}U , захватывая нейтрон, подвергаются делению.

Реакция ядерного синтеза также может служить источником энергии. Так, при образовании ядра атома гелия из ядер дейтерия и трития



на каждый грамм реакционной смеси выделяется $35 \cdot 10^7$ кДж, т. е. почти в 5 раз больше, чем при распаде 1 г ^{235}U . Превращение имеющихся на Земле запасов дейтерия (около $4 \cdot 10^{13}$ т) в гелий могло бы поэтому стать практически неисчерпаемым источником энергии для человечества. Однако для проведения реакций ядер-

ного синтеза подобного типа (термоядерных реакций) необходима очень высокая температура (свыше 1 млн. градусов). Пока удалось осуществить только неуправляемую термоядерную реакцию, приводящую к взрыву огромной мощности: на этом процессе основано действие водородной бомбы. В настоящее время в ряде стран проводятся интенсивные исследования, ставящие целью овладение управляемым процессом термоядерного синтеза.

Глава IV

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

При взаимодействии атомов между ними может возникать химическая связь, приводящая к образованию устойчивой многоатомной системы — молекулы, молекулярного иона, кристалла. Чем прочнее химическая связь, тем больше энергии нужно затратить для ее разрыва; поэтому энергия разрыва связи служит мерой ее прочности. Энергия разрыва связи всегда положительна: в противном случае химическая связь самопроизвольно разрывалась бы с выделением энергии. Из этого следует, что при образовании химической связи энергия всегда выделяется за счет уменьшения потенциальной энергии системы взаимодействующих электронов и ядер*. Поэтому потенциальная энергия образующейся частицы (молекулы, кристалла) всегда меньше, чем суммарная потенциальная энергия исходных свободных атомов. Таким образом, *условием образования химической связи является уменьшение потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов.*

Химическая связь возникает благодаря взаимодействию электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов, участвующих в образовании молекулы или кристалла. Познание характера этого взаимодействия оказалось возможным на основе представлений о строении атома и о корпускулярно-волновых свойствах электрона.

Идея об электрической природе химической связи была высказана в 1897 г. выдающимся английским физиком Г. Дэви, который предположил, что молекулы образуются благодаря электростатическому притяжению разноименно заряженных атомов. Эта идея была развита известным шведским химиком И. Я. Берцелиусом, разработавшим в 1812—1818 гг. электрохимическую теорию химической связи. Согласно этой теории, все атомы обладают положительным и отрицательным полюсами, причем у одних атомов преобладает положительный полюс («электроположительные» атомы), а у других — отрицательный («электроотрицательные» атомы). Атомы, у которых преобладают противоположные полюса, притягиваются друг к другу: например, электроположительные атомы кальция притягиваются к электроотрицательным атомам кислорода, образуя молекулу оксида кальция CaO . В молекуле CaO электро-

* Здесь и ниже системой будем называть совокупность взаимодействующих частиц (атомов, атомных ядер, электронов).

ческие заряды атомов скомпенсированы неполностью: молекула обладает частичным положительным зарядом и при взаимодействии с другой молекулой, имеющей нескомпенсированный отрицательный заряд (например, с молекулой CO_2), будет притягиваться к ней. В результате образуется более сложная молекула $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ (т. е. CaCO_3).

Удочно объясняя некоторые химические явления, электрохимическая теория противоречила, однако, ряду фактов. Так, с точки зрения этой теории было необъяснимым существование молекул, образованных одинаковыми атомами (H_2 , O_2 , Cl_2 и т. п.), обладающими, согласно Берцелиусу, односторонними зарядами. С развитием химии обнаруживалось все большее число подобных противоречий; поэтому теория Берцелиуса вскоре перестала пользоваться признанием.

При всей своей незрелости теория Дэви — Берцелиуса содержала рациональную мысль об электрическом происхождении сил, обуславливающих образование химической связи.

Крупным шагом в развитии представлений о строении молекул явилась теория химического строения, выдвинутая в 1861 г. выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым.

38. Теория химического строения. Основу теории, разработанной А. М. Бутлеровым, составляют следующие положения:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.

2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.

3. Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их «химического строения», т. е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

Александр Михайлович Бутлеров родился 25 августа 1828 г. в г. Чистополе Казанской губернии. В 1849 г. он окончил Казанский университет, где его учителями были выдающиеся русские химики К. К. Клаус и Н. Н. Зинин.



Александр Михайлович
Бутлеров
(1828—1886)

После окончания университета Бутлеров был оставлен при нем для подготовки к профессорскому званию. В 1851 г. Бутлеров защитил диссертацию на тему «Об окислении органических соединений» и получил степень магистра, а в 1854 г., после защиты диссертации «Об эфирных маслах», он был утвержден в степени доктора и избран профессором Казанского университета.

В 1868 г. совет Петербургского университета по предложению Менделеева избрал Бутлерова ординарным профессором по кафедре органической химии, после чего вся его научная и педагогическая деятельность протекала в Петербурге.

С первых же шагов своей научной деятельности Бутлеров проявил себя блестящим экспериментатором и осуществил ряд замечательных синтезов. Экспериментаторский та-

лант Бутлерова сочетается с широкими теоретическими обобщениями и научным предвидением. Бутлеров был убежден в возможности выразить формулами строение молекул химических соединений и притом сделать это путем изучения химических превращений.

В 1861 г. Бутлеров выступает на съезде немецких естествоиспытателей и врачей с докладом «О химическом строении веществ». Этот доклад открыл целую эпоху в химии. Вернувшись в Казань, Бутлеров детально развивает новое учение.

В 1862—1863 гг. Бутлеров пишет «Введение к полному изучению органической химии», в котором располагает весь фактический материал органической химии на основе строго научной классификации, вытекающей из теории химического строения. Принятая в этой книге классификация органических соединений сохранилась в своих главных чертах до наших дней.

Бутлеров воспитал блестящую плеяду учеников, продолжавших развивать его идеи. Из его школы вышли такие выдающиеся ученые, как В. В. Марковников, А. Е. Фаворский и многие другие.

Таким образом, согласно теории Бутлерова свойства веществ определяются не только их качественным и количественным составом, как считали раньше, но и внутренней структурой молекул, определенным порядком соединения между собой атомов, образующих молекулу. Эту внутреннюю структуру Бутлеров называл «химическим строением».

Особенно важной была идея Бутлерова о том, что атомы, соединяясь в определенной последовательности в соответствии с их валентностью, взаимно влияют друг на друга таким образом, что частично изменяется их собственная природа, их «химическое содержание». Так, свойства атома водорода существенно меняются в зависимости от того, соединен ли он с атомом хлора (в молекуле HCl), кислорода (в молекуле H_2O) или азота (в молекуле NH_3). В первом случае в водных растворах атом водорода сравнительно легко отщепляется от молекулы HCl в виде иона H^+ , что и обуславливает кислотные свойства хлороводорода; от молекулы воды ион водорода отщепляется с гораздо большим трудом, так что кислотные свойства выражены у воды весьма слабо; наконец, для молекулы аммиака отщепление иона водорода еще менее характерно — аммиак ведет себя как основание. Особенно многообразно проявляется взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений (стр. 448, 449).

Учение Бутлерова позволило ориентироваться в огромном разнообразии веществ, дало возможность определять строение молекул на основании изучения их химических свойств, предугадывать свойства веществ по строению их молекул, намечать пути синтеза различных соединений.

Из теории Бутлерова вытекает возможность изображать строение молекул в виде структурных формул, в которых указана последовательность соединения атомов друг с другом, а каждая черточка, соединяющая атомы, обозначает единицу валентности. Так, строение молекул хлороводорода (HCl), хлорноватистой (HClO) и хлорноватой (HClO_2) кислот выражается следующими

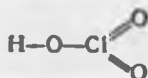
структурными формулами:



хлор-
водород



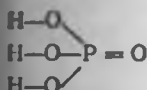
хлорноватистая
кислота



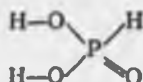
хлорноватая
кислота

Эти формулы прежде всего показывают, что только в молекуле HCl атом водорода непосредственно связан с атомом хлора, тогда как в молекулах HClO и HClO_2 он соединен не с хлором, а с атомом кислорода. Кроме того, структурная формула хлорноватой кислоты указывает на неравноценность атомов кислорода; в ее молекуле каждый из двух атомов кислорода соединен с атомом хлора двумя валентными связями, а третий связан одновременно с атомами хлора и водорода.

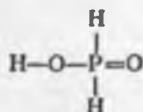
Структурные формулы позволяют, например, понять причину различий в некоторых свойствах ортофосфорной (H_3PO_4), фосфористой (H_3PO_3) и фосфорноватистой (H_3PO_2) кислот. Молекулы каждой из этих кислот содержат по три атома водорода. Приведем их структурные формулы:



ортофосфорная
кислота



фосфористая
кислота



фосфорноватистая
кислота

Как видно, в молекуле ортофосфорной кислоты каждый атом водорода соединен с атомом кислорода. Все эти атомы водорода способны замещаться атомами металлов: поэтому H_3PO_4 трехосновна. В молекуле фосфористой кислоты только два атома водорода непосредственно связаны с атомами кислорода и способны замещаться атомами металлов: эта кислота двухосновна. В молекуле же фосфорноватистой кислоты с атомом кислорода связан лишь один атом водорода, что и обуславливает ее одноосновность. Изображение химического строения молекул с помощью структурных формул особенно важно при изучении органических веществ (см. § 163).

Структурные формулы отражают лишь последовательность соединения атомов друг с другом, а не взаимное расположение атомов в пространстве. Изображение химического строения с помощью структурных формул допустимо только для веществ, состоящих из молекул. Между тем многие вещества состоят не из молекул, а из атомов (например, карбид кремния SiC) или имеют ионное строение (например, хлорид натрия NaCl). Структура подобных веществ определяется типом их кристаллической решетки и будет подробнее рассмотрена в гл. V.

Теория химического строения объяснила явление изомерии, которое заключается в существовании соединений, обладающих одним и тем же качественным и количественным составом, но разными свойствами. Такие соединения были названы изомерами.

Явление изомерии будет подробно рассмотрено при изучении органических соединений (см. § 162), среди которых оно очень распространено. Следует, однако, иметь в виду, что изомерия присуща и неорганическим веществам. Так, еще в 1824 г. Либих установил, что серебряные соли гремучей кислоты AgONC и циановой кислоты AgNCO имеют одинаковый состав, тогда как свойства этих веществ сильно различаются. С примерами изомерии мы встретимся и при изучении комплексных соединений (см. § 205).

Разрабатывая теорию химического строения, Бутлеров не ставил перед собой задачу выяснения природы химической связи, справедливо считая, что химия в то время еще не была готова к решению этой задачи. Действительно, необходимой предпосылкой создания теории химической связи было выяснение строения атома. Лишь после того, как стали известны основные черты электронной структуры атомов, появилась возможность для разработки такой теории. В 1916 г. американский физико-химик Дж. Льюис высказал предположение, что химическая связь возникает путем образования электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам; эта идея послужила исходным пунктом для разработки современной теории ковалентной связи. В том же 1916 г. немецкий ученый В. Коссель предположил, что при взаимодействии двух атомов один из них отдает, а другой принимает электроны; при этом первый атом превращается в положительно заряженный, а второй — в отрицательно заряженный ион; взаимное электростатическое притяжение образовавшихся ионов и приводит к образованию устойчивого соединения. Дальнейшее развитие идей Косселя привело к созданию современных представлений о ионной связи.

39. Ковалентная связь. Метод валентных связей. Мы уже знаем, что устойчивая молекула может образоваться только при условии уменьшения потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов. Для описания состояния электронов в молекуле следовало бы составить уравнение Шредингера для соответствующей системы электронов и атомных ядер и найти его решение, отвечающее минимальной энергии системы. Но, как указывалось в § 31, для многоэлектронных систем точное решение уравнения Шредингера получить не удалось. Поэтому квантово-механическое описание строения молекул получают, как и в случае многоэлектронных атомов, лишь на основе приближенных решений уравнения Шредингера.

Впервые подобный приближенный расчет был произведен в 1927 г. В. Гейтлером и Ф. Лондоном для молекулы водорода. Эти авторы сначала рассмотрели систему из двух атомов водорода,

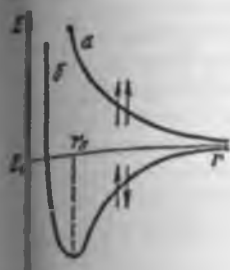


Рис. 26. Векторная система, состоящая из двух атомов водорода: а — при одинаково направленных спинах электронов; б — при противоположно направленных спинах; E_0 — энергия системы из двух не взаимодействующих атомов водорода; r_0 — межъядерное расстояние в молекуле водорода.

находящихся на большем расстоянии друг от друга. При этом условия можно учитывать только взаимодействие каждого электрона со «своим» ядром, а всеми остальными взаимодействиями (взаимное отталкивание ядер, притяжение каждого электрона к «чужому» ядру, взаимодействие между электронами) можно пренебречь. Тогда оказывается возможным выразить зависимость волновой функции рассматриваемой системы от координат и тем самым определить плотность общего электронного облака в любой точке пространства. (Напомним, что плотность электронного облака пропорциональна квадрату волновой функции — см. § 26).

Далее Гейтлер и Лондон предположили, что найденная ими зависимость волновой функции от координат сохраняется и при сближении атомов водорода. При этом, однако, необходимо уже учитывать и те взаимодействия (между ядрами, между электронами и т. д.), которыми при значительном удалении атомов друг от друга можно было пренебрегать. Эти дополнительные взаимодействия рассматриваются как некоторые поправки («возмущения») к исходному состоянию электронов в свободных атомах водорода.

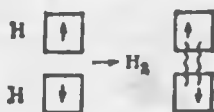
В результате Гейтлер и Лондон получили уравнения, позволяющие найти зависимость потенциальной энергии E системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния r между ядрами этих атомов. При этом оказалось, что результаты расчета зависят от того, одинаковы или противоположны по знаку спины взаимодействующих электронов. При совпадающем направлении спинов (рис. 26, кривая а) сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы. В этом случае для сближения атомов требуется затрата энергии, так что такой процесс оказывается энергетически невыгодным и химическая связь между атомами не возникает. При противоположно направленных спинах (рис. 26, кривая б) сближение атомов до некоторого расстояния r_0 сопровождается уменьшением энергии системы. При $r = r_0$ система обладает наименьшей потенциальной энергией, т. е. находится в наиболее устойчивом состоянии; дальнейшее сближение атомов вновь приводит к возрастанию энергии. Но это и означает, что в случае противоположно направленных спинов атомных электронов образуется молекула H_2 — устойчивая система из двух атомов водорода, находящихся на определенном расстоянии друг от друга.



Рис. 27. Схема перекрывания атомных электронных облаков в молекуле водорода.

Образование химической связи между атомами водорода является результатом взаимопроникновения («перекрывания») электронных облаков, происходящего при сближении взаимодействующих атомов (рис. 27). Вследствие такого взаимопроникновения плотность отрицательного электрического заряда в межъядерном пространстве возрастает. Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков. Это притяжение преобладает над взаимным отталкиванием одноименно заряженных электронов, так что в результате образуется устойчивая молекула.

Полученные Гейтлером и Лондоном (и впоследствии уточненные другими исследователями) расчетные значения межъядерного расстояния и энергии связи в молекуле водорода оказались близки к экспериментально найденным значениям. Это означало, что приближения, использованные Гейтлером и Лондоном при решении уравнения Шредингера, не вносят существенных ошибок и могут считаться оправданными. Таким образом, исследование Гейтлера и Лондона позволяло сделать вывод, что химическая связь в молекуле водорода осуществляется путем образования пары электронов с противоположно направленными спинами, принадлежащей обоим атомам. Процесс «спаривания» электронов при образовании молекулы водорода может быть изображен следующей схемой:



Волнистые линии на схеме показывают, что в молекуле водорода каждый электрон занимает место в квантовых ячейках обоих атомов, т. е. движется в силовом поле, образованном двумя силовыми центрами — ядрами атомов водорода.

Такая двухэлектронная двухцентровая связь называется ковалентной связью.

Представления о механизме образования химической связи, развитые Гейтлером и Лондоном на примере молекулы водорода, были распространены и на более сложные молекулы. Разработанная на этой основе теория химической связи получила название метода валентных связей (метод ВС). Метод ВС дает теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи, позволил понять строение большого числа молекул. Хотя, как мы увидим ниже, этот метод не оказался универсальным и в ряде случаев не в состоянии правильно описать структуру и свойства молекул (см. § 45), все же он сыграл большую роль в разработке квантово-механической теории химической связи и не потерял своего значения до настоящего времени.

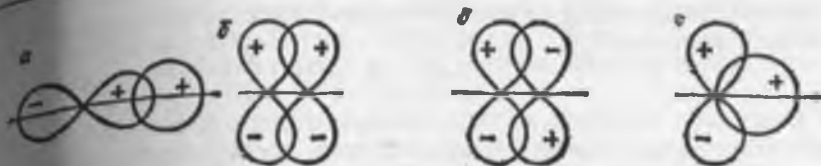


рис. 26. Схема различных случаев перекрывания электронных облаков:
 а и б — положительное перекрывание; в — отрицательное перекрывание; г — суммарное перекрывание, равное нулю.

В основе метода ВС лежат следующие положения:

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам.

Комбинации таких двухэлектронных двухцентровых связей, отражающие электронную структуру молекулы, получили название валентных схем.

2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

При оценке степени перекрывания электронных облаков следует учитывать знаки волновых функций электронов. Поскольку электронам присущи волновые свойства, то при взаимодействии двух электронов образуется общая «электронная волна». Там, где амплитуды исходных волн имеют одинаковые знаки, при их сложении возникает суммарная волна с амплитудой, имеющей большее абсолютное значение, чем исходные амплитуды. Напротив, там, где амплитуды исходных волн имеют различные знаки, при их сложении возникает суммарная волна с амплитудой, имеющей меньшее абсолютное значение, — волны будут «гасить» друг друга. Но, как уже указывалось, роль амплитуды электронной волны играет волновая функция ψ (см. § 26). Поэтому в тех областях пространства, где волновые функции взаимодействующих электронов имеют одинаковые знаки, абсолютное значение волновой функции образующегося общего электронного облака будет больше, чем значения функции ψ у изолированных атомов. При этом будет возрастать и величина ψ^2 , т. е. плотность электронного облака. Здесь происходит *положительное перекрывание* электронных облаков, которое приводит к взаимному притяжению ядер. В тех же областях пространства, где знаки волновых функций взаимодействующих электронов противоположны, абсолютное значение суммарной волновой функции будет меньше, чем у изолированных атомов. Здесь величина ψ^2 , а значит и плотность электронного облака, будет уменьшаться. В этом случае имеет место *отрицательное перекрывание*, приводящее к взаимному отталкиванию ядер.

Некоторые возможные варианты перекрывания электронных облаков с указанием знаков соответствующих волновых функций изображены на рис. 28.

Для наглядного изображения валентных схем обычно пользуются следующим способом. Электроны, находящиеся во внешнем электронном слое, обозначают точками, располагаемыми вокруг химического символа атома. Общие для двух атомов электроны показывают точками, помещаемыми между их химическими символами; двойная или тройная связь обозначается соответственно двумя или тремя парами общих точек. Применяя эти обо-

значения, образование молекулы водорода можно представить следующим образом:



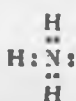
Эта схема показывает, что при соединении двух атомов водорода в молекулу каждый из атомов приобретает устойчивую двух-электронную оболочку, подобную электронной оболочке атома гелия.

Аналогичными схемами можно представить образование молекулы азота:



При соединении двух атомов азота в молекулу общими становятся три пары электронов (тройная связь); благодаря этому наружная оболочка каждого атома дополняется до устойчивой восьмиэлектронной конфигурации атома неона.

Строение молекул некоторых сложных веществ — аммиака, воды, диоксида углерода и метана — можно изобразить схемами:



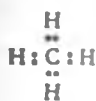
аммиак



вода



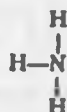
диоксид углерода



метан

В молекуле аммиака каждый из трех атомов водорода связан с атомом азота парой общих электронов (один электрон от атома водорода, другой — от атома азота). Таким образом, азот имеет восьмиэлектронную внешнюю оболочку, а ядро каждого атома водорода окружено двумя электронами, образующими устойчивую «гелиевую» оболочку. Такие же оболочки имеют атомы водорода в молекулах воды и метана. В молекуле диоксида углерода, где атом углерода связан с каждым из атомов кислорода двумя парами электронов (двойная связь), все три атома имеют восьмиэлектронные внешние оболочки.

Из приведенных схем видно, что каждая пара электронов, связывающих два атома, соответствует одной черточке, изображающей ковалентную связь в структурных формулах:



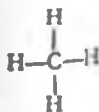
аммиак



вода



диоксид углерода



метан

Число таких общих электронных пар, связывающих атом данного элемента с другими атомами, или, иначе говоря, число образуемых атомом ковалентных связей, называется ковалентностью

элемента в соответствующем соединении. Так, ковалентность азота в молекулах N_2 и NH_3 равна трем, ковалентность кислорода в молекулах H_2O и CO_2 — двум, ковалентность углерода в молекулах CH_4 и CO_2 — четырем.

40. **Неполярная и полярная ковалентная связь.** Если двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента, как, например, молекулы H_2 , N_2 , Cl_2 и т. п., то каждое электронное облако, образованное общей парой электронов и осуществляющее ковалентную связь, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. В подобном случае ковалентная связь называется неполярной или гомеопольярной. Если же двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, то общее электронное облако смещено в сторону одного из атомов, так что возникает асимметрия в распределении заряда. В таких случаях ковалентная связь называется полярной или гетерополярной.

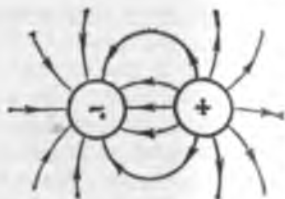
Для оценки способности атома данного элемента оттягивать к себе общую электронную пару пользуются величиной относительной электроотрицательности. Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее притягивает он общую электронную пару. Иначе говоря, при образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому, и в тем большей степени, чем больше различаются электроотрицательности взаимодействующих атомов. Значения электроотрицательности атомов некоторых элементов по отношению к электроотрицательности фтора, которая принята равной 4, приведены в табл. 6*.

Таблица 6. Относительная электроотрицательность атомов

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,8	P 2,2	S 2,5	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 1,8	As 2,1	Se 2,3	Br 2,8
Rb 0,80	Sr 0,99	In 1,6	Sn 1,8	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

* Относительная электроотрицательность атома не является строго постоянной величиной: она зависит как от валентности, проявляемой атомом в соответствующем соединении, так и от того, с атомами каких других элементов соединен данный атом. Поэтому числа, приведенные в табл. 6, могут служить лишь для оценки направления смещения электронов при образовании молекул.

Рис. 29. Электрическое поле диполя.
Стрелками показаны направления силовых линий.



Как показывает табл. 6, электроотрицательность закономерно изменяется в зависимости от положения элемента в периодической системе. В начале каждого периода находятся элементы с наиболее низкой электроотрицательностью — типичные металлы, в конце периода (перед благородными газами) — элементы с наивысшей электроотрицательностью, т. е. типичные неметаллы. У элементов одной и той же подгруппы электроотрицательность с ростом заряда ядра проявляет тенденцию к уменьшению. Таким образом, чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его электроотрицательность; чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его электроотрицательность.

Смещение общего электронного облака при образовании полярной ковалентной связи приводит к тому, что средняя плотность отрицательного электрического заряда оказывается выше вблизи более электроотрицательного атома и ниже — вблизи менее электроотрицательного. В результате первый атом приобретает избыточный отрицательный, а второй — избыточный положительный заряд; эти заряды принято называть эффективными зарядами атомов в молекуле.

Так, в молекуле хлороводорода общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома хлора, что приводит к появлению у атома хлора эффективного отрицательного заряда, равного 0,17 заряда электрона, а у атома водорода такого же по абсолютной величине эффективного положительного заряда. Следовательно, молекула HCl является полярной молекулой. Ее можно рассматривать как систему из двух равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Такие системы называются электрическими диполями. Хотя суммарный заряд диполя равен нулю, в окружающем его пространстве образуется электрическое поле, изображенное на рис. 29. Напряженность этого поля пропорциональна дипольному моменту молекулы μ , представляющему собой произведение абсолютного значения заряда электрона q на расстояние l между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле:

$$\mu = ql$$

Дипольный момент молекулы служит количественной мерой ее полярности. Дипольные моменты молекул обычно измеряют в дебаях (D): $1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

* Эта единица названа в честь голландского физика П. Дебая, известного своими работами в области физики твердого тела, рентгеноструктурного анализа и теории полярных жидкостей.

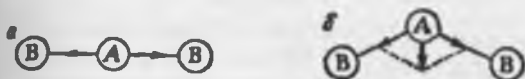


Рис. 30. Дипольные моменты отдельных связей в молекулах типа АВ, различного строения: а — линейное строение; б — угловое строение; жирной средней стрелкой показан вектор суммарного дипольного момента молекулы.

Молекула тем более полярна, чем больше смещена общая электронная пара к одному из атомов, т. е. чем выше эффективные заряды атомов и чем больше длина диполя l . Поэтому в ряду сходно построенных молекул дипольный момент возрастает по мере увеличения разности электроотрицательностей атомов, образующих молекулу. Например, дипольные моменты HCl , HBr и HI равны соответственно 1,04; 0,79 и 0,38 D, что связано с уменьшением разности электроотрицательностей атомов при переходе от HCl к HBr и HI (см. табл. 6).

Многоатомные молекулы также могут быть неполярными — при симметричном распределении зарядов или полярными — при асимметричном распределении зарядов. В последнем случае дипольный момент молекулы будет отличаться от нуля. Каждой связи в многоатомной молекуле можно приписать определенный дипольный момент, характеризующий ее полярность; при этом следует принимать во внимание не только величину дипольного момента, но и его направление, т. е. рассматривать дипольный момент каждой связи как вектор. Тогда суммарный дипольный момент молекулы в целом можно считать равным векторной сумме дипольных моментов отдельных связей. Дипольный момент обычно принято считать направленным от положительного конца диполя к отрицательному.

Дипольные моменты молекул можно экспериментально определять путем измерения некоторых макроскопических свойств соответствующего вещества, например, его диэлектрической проницаемости*. Найденные таким образом значения дипольных моментов содержат важную информацию о геометрической структуре молекул.

Так, на рис. 30 изображены схемы возможного строения молекул типа АВ; векторы дипольных моментов отдельных связей А—В показаны стрелками, направленными от А к В. При линейном строении (рис. 30, а) равные по величине дипольные моменты двух связей А—В противоположны по направлению. Следовательно, дипольный момент такой молекулы будет равен нулю. В случае углового строения (рис. 30, б) векторная сумма дипольных моментов двух связей А—В отличается от нуля; такая моле-

* Диэлектрической проницаемостью (или диэлектрической постоянной) вещества называется число, доказывающее, во сколько раз взаимодействие между зарядами в среде данного вещества слабее, чем в вакууме.

кула обладает дипольным моментом и является поларной. Поэтому наличие или отсутствие дипольного момента у молекулы типа AB_3 позволяет сделать вывод о ее геометрическом строении. Например, то, что молекула CO_2 неполярна, а молекула SO_2 обладает дипольным моментом ($\mu = 1,61 \text{ D}$), свидетельствует о линейном строении первой молекулы и об угловом строении второй.

На рис. 31 изображены схемы возможного строения молекулы типа AB_3 . Если молекула построена в форме плоского треугольника (рис. 31, а), то векторная сумма дипольных моментов отдельных связей равна нулю — молекула неполярна. Если молекула имеет пирамидальное строение (рис. 31, б), то ее суммарный дипольный момент отличается от нуля — молекула поларна. Таким образом, можно сделать вывод, что молекула BF_3 , дипольный момент которой равен нулю, имеет плоское строение, а поларная молекула NH_3 ($\mu = 1,46 \text{ D}$) построена в форме пирамиды*.

Полярность молекул оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими веществ. Полярные молекулы стремятся ориентироваться по отношению друг к другу разноименно заряженными концами. Следствием такого диполь-дипольного взаимодействия является взаимное притяжение полярных молекул и упрочнение связи между ними. Поэтому вещества, образованные полярными молекулами, обладают, как правило, более высокими температурами плавления и кипения, чем вещества, молекулы которых неполярны.

При растворении вещества, состоящего из полярных молекул или имеющего ионное строение, в жидкости, также составленной из полярных молекул, между молекулярными диполями растворителя и молекулами или кристаллами растворимого вещества возникают электростатические силы диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия, способствующие распаду растворимого вещества на ионы (см. § 83). Поэтому жидкости, состоящие из полярных молекул, проявляют свойства ионизирующих растворителей, т.е. способствуют электролитической диссо-



Рис. 31. Дипольные моменты отдельных связей в молекулах типа AB_3 :

а — плоский треугольник; б — пирамида; жирной стрелкой показан вектор суммарного дипольного момента молекулы.

* Следует иметь в виду, что на величину дипольного момента молекулы влияет не только полярность отдельных связей и геометрическая структура молекулы, но и наличие неподеленных электронных пар на гибридных орбиталях (см. стр. 132—133).

растворенных в них веществ. Так, хлороподород растворяется и в воде, и в бензоле, но его растворы в воде хорошо проводят электрический ток, что свидетельствует о практически полной диссоциации молекул HCl на ионы, тогда как растворы HCl в бензоле не обладают заметной электрической проводимостью.

41. Способы образования ковалентной связи. Как уже говорилось, общая электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, может образоваться за счет неспаренных электронов, имеющихся в невозбужденных взаимодействующих атомах. Это происходит, например, при образовании таких молекул, как H_2 , HCl , Cl_2 . Здесь каждый из атомов обладает одним неспаренным электроном; при взаимодействии двух таких атомов создается общая электронная пара — возникает ковалентная связь.

В невозбужденном атоме азота имеются три неспаренных электрона:

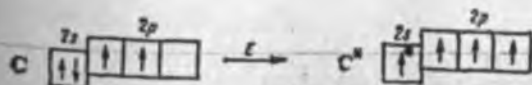


Следовательно, за счет неспаренных электронов атом азота может участвовать в образовании трех ковалентных связей. Это и происходит, например, в молекулах N_2 или NH_3 , в которых ковалентность азота равна 3.

Однако число ковалентных связей может быть и больше числа имеющихся у невозбужденного атома неспаренных электронов. Так, в нормальном состоянии внешний электронный слой атома углерода имеет структуру, которая изображается схемой:

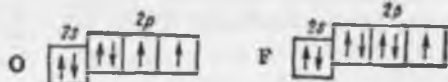


За счет имеющихся неспаренных электронов атом углерода может образовать две ковалентные связи. Между тем для углерода характерны соединения, в которых каждый его атом связан с соседними атомами четырьмя ковалентными связями (например, CO_2 , CH_4 и т. д.). Это оказывается возможным благодаря тому, что при затрате некоторой энергии можно один из имеющихся в атоме $2s$ -электронов перевести на подуровень $2p$; в результате атом переходит в возбужденное состояние, а число неспаренных электронов возрастает. Такой процесс возбуждения, сопровождающийся «распариванием» электронов, может быть представлен следующей схемой, в которой возбужденное состояние отмечено звездочкой у символа элемента:



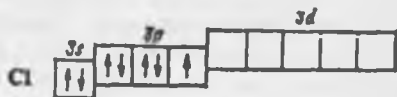
Теперь во внешнем электронном слое атома углерода находятся четыре неспаренных электрона; следовательно, возбужденный атом углерода может участвовать в образовании четырех ковалентных связей. При этом увеличение числа создаваемых ковалентных связей сопровождается выделением большего количества энергии, чем затрачивается на перевод атома в возбужденное состояние.

Если возбуждение атома, приводящее к увеличению числа неспаренных электронов, связано с очень большими затратами энергии, то эти затраты не компенсируются энергией образования новых связей; тогда такой процесс в целом оказывается энергетически невыгодным. Так, атомы кислорода и фтора не имеют свободных орбиталей во внешнем электронном слое:

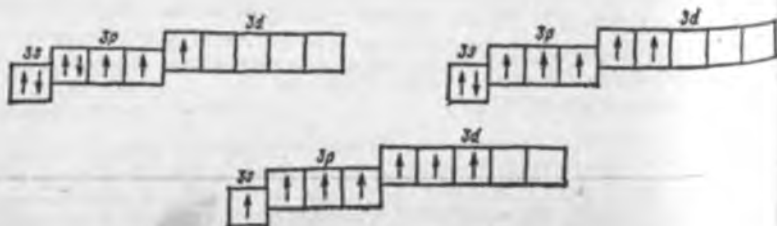


Здесь возрастание числа неспаренных электронов возможно только путем перевода одного из электронов на следующий энергетический уровень, т. е. в состояние 3s. Однако такой переход сопряжен с очень большой затратой энергии, которая не покрывается энергией, выделяющейся при возникновении новых связей. Поэтому за счет неспаренных электронов атом кислорода может образовать не больше двух ковалентных связей, а атом фтора — только одну. Действительно, для этих элементов характерна постоянная ковалентность, равная двум для кислорода и единице — для фтора.

Атомы элементов третьего и последующих периодов имеют во внешнем электронном слое *d*-подуровень, на который при возбуждении могут переходить *s*- и *p*-электроны внешнего слоя. Поэтому здесь появляются дополнительные возможности увеличения числа неспаренных электронов. Так, атом хлора, обладающий в невозбужденном состоянии одним неспаренным электроном,

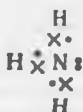


может быть переведен, при затрате некоторой энергии, в возбужденные состояния (Cl^*), характеризующиеся тремя, пятью или семью неспаренными электронами;

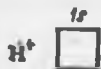


Поэтому, в отличие от атома фтора, атом хлора может участвовать в образовании не только одной, но также трех, пяти или семи ковалентных связей. Так, в хлористой кислоте HClO_2 ковалентность хлора равна трем, в хлорноватой кислоте HClO_3 — пяти, а в хлорной кислоте HClO_4 — семи. Аналогично атом серы, также обладающий незанятым $3d$ -подуровнем, может переходить в возбужденные состояния с четырьмя или шестью неспаренными электронами и участвовать, следовательно, в образовании не только двух, как у кислорода, но также четырех или шести ковалентных связей. Этим можно объяснить существование соединений, в которых сера проявляет ковалентность, равную четырем (SO_2 , SCl_4) или шести (SF_6).

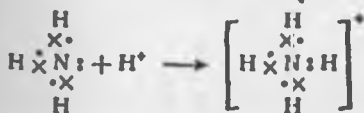
Во многих случаях ковалентные связи возникают и за счет спаренных электронов, имеющихся во внешнем электронном поле атома. Рассмотрим, например, электронную структуру молекулы аммиака:



Здесь точками обозначены электроны, первоначально принадлежавшие атому азота, а крестиками — принадлежавшие атомам водорода. Из восьми внешних электронов атома азота шесть образуют три ковалентные связи и являются общими для атома азота и атомов водорода. Но два электрона принадлежат только азоту и образуют неподеленную электронную пару. Такая пара электронов тоже может участвовать в образовании ковалентной связи с другим атомом, если во внешнем электронном слое этого атома есть свободная орбиталь. Незаполненная $1s$ -орбиталь имеется, например, у иона водорода H^+ , вообще лишенного электронов:



Поэтому при взаимодействии молекулы NH_3 с ионом водорода между ними возникает ковалентная связь; неподеленная пара электронов атома азота становится общей для двух атомов, в результате чего образуется ион аммония NH_4^+ :



Здесь ковалентная связь возникла за счет пары электронов, тронной пары), и свободной орбитали другого атома (акцеп- первоначально принадлежавшей одному атому (донору элек-

тора электронной пары). Такой способ образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным. В рассмотренном примере донором электронной пары служит атом азота, а акцептором — атом водорода.

Опытом установлено, что четыре связи N—H в ионе аммония во всех отношениях равноценны. Из этого следует, что связь, образованная донорно-акцепторным способом, не отличается своим свойством от ковалентной связи, создаваемой за счет переноса электронов взаимодействующих атомов.

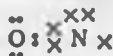
Другим примером молекулы, в которой имеются связи, образованные донорно-акцепторным способом, может служить молекула оксида азота (I) N_2O .

Раньше структурную формулу этого соединения изображали следующим образом:

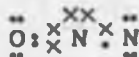


Согласно этой формуле центральный атом азота соединен с соседними атомами пятью ковалентными связями, так что в его внешнем электронном слое находится десять электронов (пять электронных пар). Но такой вывод противоречит электронной структуре атома азота, поскольку его наружный L -слой содержит всего четыре орбитали (одну s - и три p -орбитали) и не может вместить более восьми электронов. Поэтому приведенную структурную формулу нельзя признать правильной.

Рассмотрим электронную структуру оксида азота (I), причем электроны отдельных атомов будем попеременно обозначать точками или крестиками. Атом кислорода, имеющий два неспаренных электрона, образует две ковалентных связи с центральным атомом азота:



За счет неспаренного электрона, оставшегося у центрального атома азота, последний образует ковалентную связь со вторым атомом азота:



Таким образом, внешние электронные слои атома кислорода и центрального атома азота оказываются заполненными: здесь образуются устойчивые восьмиэлектронные конфигурации. Но во внешнем электронном слое крайнего атома азота размещено только шесть электронов; этот атом может, следовательно, быть акцептором еще одной электронной пары. Соседний же с ним центральный атом азота обладает неподеленной электронной парой

* Ковалентную связь, образованную донорно-акцепторным способом, иногда кратко называют донорно-акцепторной связью. Под этим термином, однако, понимать не особый вид связи, а лишь определенный способ образования ковалентной связи.

и может выступать в качестве донора. Это приводит к образованию по донорно-акцепторному способу еще одной ковалентной связи между атомами азота:



Теперь каждый из трех атомов, составляющих молекулу N_2O , обладает устойчивой восьмизлектронной структурой внешнего слоя. Если ковалентную связь, образованную донорно-акцепторным способом, обозначить, как это принято, стрелкой, направленной от атома-донора к атому-акцептору, то структурную формулу оксида азота (I) можно представить следующим образом:



Таким образом, в оксиде азота (I) ковалентность центрального атома азота равна четырем, а крайнего — двум.

Рассмотренные примеры показывают, что атомы обладают разнообразными возможностями для образования ковалентных связей. Последние могут создаваться и за счет неспаренных электронов невозбужденного атома, и за счет неспаренных электронов, появляющихся в результате возбуждения атома («распаривания» электронных пар), и, наконец, по донорно-акцепторному способу. Тем не менее, общее число ковалентных связей, которые способен образовать данный атом, ограничено. Оно определяется общим числом валентных орбиталей, т. е. тех орбиталей, использование которых для образования ковалентных связей оказывается энергетически выгодным. Квантово-механический расчет показывает, что к подобным орбиталям принадлежат s - и p -орбитали внешнего электронного слоя и d -орбитали предшествующего слоя; в некоторых случаях, как мы видели на примерах атомов хлора и серы, в качестве валентных орбиталей могут использоваться и d -орбитали внешнего слоя.

Атомы всех элементов второго периода имеют во внешнем электронном слое четыре орбитали при отсутствии d -орбиталей в предшествующем слое. Следовательно, на валентных орбиталях этих атомов может разместиться не более восьми электронов. Это означает, что максимальная ковалентность элементов второго периода равна четырем.

Атомы элементов третьего и последующих периодов могут использовать для образования ковалентных связей не только s - и p -, но также и d -орбитали. Известны соединения d -элементов, в которых в образовании ковалентных связей участвуют s - и p -орбитали внешнего электронного слоя и все пять d -орбиталей предшествующего слоя; в подобных случаях ковалентность соответствующего элемента достигает девяти.

Способность атомов участвовать в образовании ограниченного числа ковалентных связей получила название *насыщаемости* ковалентной связи.

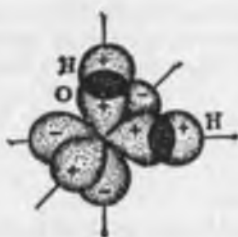


Рис. 26. Схема образования химических связей в молекуле воды.

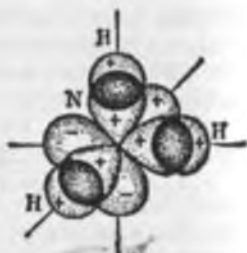


Рис. 27. Схема образования химических связей в молекуле аммиака.

лярность молекул воды ($\mu = 1,84$ D) и аммиака ($\mu = 1,48$ D), а также данные структурных исследований свидетельствуют о том, что молекула H_2O имеет угловое строение, а молекула NH_3 построена в форме пирамиды. Однако углы между связями (валентные углы) отличаются от 90° : в молекуле воды угол HOH составляет $104,5^\circ$, а в молекуле аммиака угол HNN равен $107,3^\circ$.

Для объяснения отличия валентных углов в молекулах H_2O и NH_3 от 90° следует принять во внимание, что устойчивому состоянию молекулы отвечает такая ее геометрическая структура и такое пространственное расположение электронных облаков внешних оболочек атомов, которым отвечает наименьшая потенциальная энергия молекулы. Это приводит к тому, что при образовании молекулы формы и взаимное расположение атомных электронных облаков изменяются по сравнению с их формами и взаимным расположением в свободных атомах. В результате достигается более полное перекрывание валентных электронных облаков и, следовательно, образование более прочных ковалентных связей. В рамках метода валентных связей такая перестройка электронной структуры атома рассматривается на основе представления о гибридизации атомных орбиталей.

43. Гибридизация атомных электронных орбиталей. Метод гибридизации атомных орбиталей исходит из предположения, что при образовании молекулы вместо исходных s -, p - и d -электронных облаков образуются такие равноценные «смешанные» или гибридные электронные облака, которые вытянуты по направлению к соседним атомам, благодаря чему достигается их более полное перекрывание с электронными облаками этих атомов. Такая деформация электронных облаков требует затраты энергии. Но более полное перекрывание валентных электронных облаков приводит к образованию более прочной химической связи и, следовательно, к дополнительному выигрышу энергии. Если этот выигрыш энергии достаточен, чтобы с избытком скомпенсировать затраты энергии на деформацию исходных атомных электронных облаков, такая гибридизация приводит, в конечном счете,

к уменьшению потенциальной энергии образующейся молекулы и, следовательно, к повышению ее устойчивости.

Рассмотрим в качестве примера гибридизации образование молекулы фторида бериллия BeF_2 . Каждый атом фтора, входящий в состав этой молекулы, обладает одним неспаренным электроном,



который и участвует в образовании ковалентной связи. Атом бериллия в невозбужденном состоянии ($1s^2 2s^2$) неспаренных электронов не имеет:



Поэтому для участия в образовании химических связей атом бериллия должен перейти в возбужденное состояние ($1s^2 2s^1 2p^1$):



Образовавшийся возбужденный атом Be^* обладает двумя неспаренными электронами: электронное облако одного из них соответствует состоянию $2s$, другого — $2p$. При перекрывании этих электронных облаков с p -электронными облаками двух атомов фтора могут образоваться ковалентные связи (рис. 38).

Однако, как уже было сказано, при затрате некоторой энергии вместо исходных s - и p -орбиталей атома бериллия могут образоваться две равноценные гибридные орбитали (sp -орбитали). Форма и расположение этих орбиталей показаны на рис. 39, из которого видно, что гибридные sp -орбитали вытянуты в противоположных направлениях.

Перекрытие гибридных sp -электронных облаков атома бериллия с p -электронными облаками атомов фтора изображено на

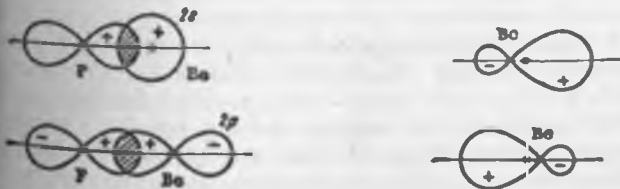


Рис. 38. Схема перекрывания $2p$ -электронных облаков атомов фтора с $2s$ - и $2p$ -электронными облаками атома бериллия (для каждой связи отдельно). Область перекрывания электронных облаков заштрихована.

Рис. 39. Форма (схематическое изображение) и взаимное расположение гибридных sp -электронных облаков атома бериллия (для каждой гибридной орбитали отдельно).

Рис. 40. Схема образования химических связей в молекуле BeF_2 .

В целях упрощения рисунка гибридные sp -электронные облака атома бериллия изображены неполностью.

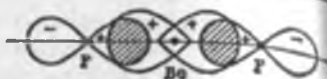


рис. 40. Благодаря вытянутой форме гибридных орбиталей достигается более полное перекрывание взаимодействующих электронных облаков, а значит, образуются более прочные химические связи. Энергия, выделяющаяся при образовании этих связей, больше, чем суммарные затраты энергии на возбуждение атома бериллия и гибридизацию его атомных орбиталей. Поэтому процесс образования молекулы BeF_2 энергетически выгоден.

Рассмотренный случай гибридизации одной s - и одной p -орбитали, приводящий к образованию двух sp -орбиталей, называется sp -гибридизацией. Как показывает рис. 39, sp -орбитали ориентированы в противоположных направлениях, что приводит к линейному строению молекулы. Действительно, молекула BeF_2 линейна, а обе связи $\text{Be}-\text{F}$ в этой молекуле во всех отношениях равноценны.

Возможны и другие случаи гибридизации атомных орбиталей, однако число образующихся гибридных орбиталей всегда равно общему числу исходных атомных орбиталей, участвующих в гибридизации. Так, при гибридизации одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация — читается «эс-пэ-два») образуются три равноценные sp^2 -орбитали. В этом случае гибридные электронные облака располагаются в направлениях, лежащих в одной плоскости и ориентированных под углами 120° друг к другу (рис. 41). Очевидно, что этому типу гибридизации соответствует образование плоской треугольной молекулы.

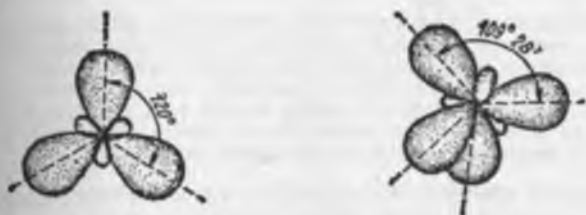
Примером молекулы, в которой осуществляется sp^2 -гибридизация, может служить молекула фторида бора BF_3 . Здесь вместо исходных одной s - и двух p -орбиталей возбужденного атома бора



образуются три равноценные sp^2 -орбитали. Поэтому молекула BF_3 построена в форме правильного треугольника, в центре которого расположен атом бора, а в вершинах — атомы фтора. Все три связи $\text{B}-\text{F}$ в молекуле BF_3 равноценны.

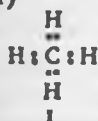
Если в гибридизации участвуют одна s - и три p -орбитали (sp^3 -гибридизация), то в результате образуются четыре гибридные sp^3 -орбитали, вытянутые в направлениях к вершинам тетраэдра, т. е. ориентированные под углами $109^\circ 28'$ друг к другу (рис. 42). Такая гибридизация осуществляется, например, в возбужденном атоме углерода при образовании молекулы метана



Рис. 41. Взаимное расположение гибридных sp^3 -электронных облаков.Рис. 42. Взаимное расположение гибридных sp^3 -электронных облаков.

CH_4 . Поэтому молекула метана имеет форму тетраэдра, причем все четыре связи $C-H$ в этой молекуле равноценны.

Вернемся к рассмотрению структуры молекулы воды. При ее образовании происходит sp^3 -гибридизация атомных орбиталей кислорода. Именно поэтому валентный угол HOH в молекуле H_2O ($104,5^\circ$) близок не к 90° , а к тетраэдрическому углу ($109,5^\circ$). Небольшое отличие этого угла от $109,5^\circ$ можно понять, если принять во внимание неравноценность состояния электронных облаков, окружающих атом кислорода в молекуле воды. В самом деле, в молекуле метана (I)



все восемь электронов, занимающие в атоме углерода гибридные sp^3 -орбитали, участвуют в образовании ковалентных связей $C-H$. Это обуславливает симметричное распределение электронных облаков по отношению к ядру атома углерода. Между тем, в молекуле воды (II) только четыре из восьми электронов, занимающих гибридные sp^3 -орбитали атома кислорода, образуют связи $O-H$, а две электронные пары остаются неподеленными, т. е. принадлежат только атому кислорода. Это приводит к некоторой асимметрии в распределении электронных облаков, окружающих атом кислорода, и, как следствие, к отклонению угла между связями $O-H$ от $109,5^\circ$.

При образовании молекулы аммиака также происходит sp^3 -гибридизация атомных орбиталей центрального атома (азота). Именно поэтому валентный угол HNH ($107,3^\circ$) близок к тетраэдрическому. Небольшое отличие этого угла от $109,5^\circ$ объясняется, как и в молекуле воды, асимметрией в распределении электронных облаков вокруг ядра атома азота: из четырех электронных пар три участвуют в образовании связей $N-H$, а одна остается неподеленной.

Как показывают рис. 39, 41 и 42, гибридные электронные облака смещены относительно ядра атома. Поэтому центр электрического заряда неподеленной электронной пары, находящейся на гибридной орбитали, не совпадает с поло-

жением атомного ядра, т. е. с центром имеющегося в атоме положительного заряда. Такое смещение заряда неподеленной электронной пары приводит к появлению дипольного момента, вносящего существенный вклад в суммарный дипольный момент молекулы. Из этого следует, что полярность молекулы зависит не только от полярности отдельных связей и их взаимного расположения (см. § 40), но и от наличия неподеленных электронных пар на гибридных орбиталях и от пространственного расположения этих орбиталей.

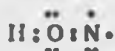
У элементов третьего и последующих периодов в образовании гибридных электронных облаков могут участвовать и *d*-орбитали. Особенно важен случай sp^3d^2 -гибридизации, когда в образовании гибридных орбиталей участвуют одна *s*-, три *p*- и две *d*-орбитали. В этом случае образуются шесть равноценных гибридных орбиталей, вытянутых в направлениях к вершинам октаэдра. Октаэдрическая структура молекулы SF_6 , ионов $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN_6)]^{3-}$ и многих других объясняется sp^3d^2 -гибридизацией атомных орбиталей центрального атома.

44. Многоцентровые связи. По мере развития метода валентных связей выяснилось, что в некоторых случаях любая из возможных для данной молекулы валентных схем плохо согласуется с установленными на опыте свойствами этой молекулы: истинные свойства молекулы оказываются промежуточными между теми, которые приписываются ей каждой отдельной схемой. В подобных случаях структуру молекулы можно выразить набором из нескольких валентных схем. Такой способ описания молекул получил название метода наложения валентных схем.

Рассмотрим, например, электронную структуру молекулы азотной кислоты HNO_3 . В этой молекуле атом водорода связан с атомом кислорода ковалентной связью:



Атом кислорода за счет оставшегося у него неспаренного электрона образует ковалентную связь с атомом азота:



В свою очередь, два неспаренных электрона атома азота участвуют в образовании двух ковалентных связей со вторым атомом кислорода:



Мы видим, что у атома азота сохранилась неподеленная пара электронов, так что здесь азот, выступая в качестве донора электронной пары, способен образовать еще одну ковалентную связь по донорно-акцепторному способу. В молекуле HNO_3 акцептором электронной пары атома азота является третий атом кислорода, переходящий в возбужденное состояние, в котором он обладает одной свободной *2p*-орбиталью*:



* В данном случае возбуждение атома выражается не в распаривании электронов, как это имело место в рассмотренных раньше случаях (см. § 41), а в переходе неспаренного электрона на орбиталь, занятую другим неспаренным

Таким образом, получаем следующую валентную схему молекулы азотной кислоты:



или



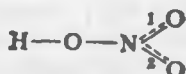
Согласно последней схеме (в которой цифрами заномерованы связи азот — кислорода), связи 1 и 2 в молекуле HNO_3 неодинаковы: связь 1 — двойная, а связь 2 — простая. В действительности же эти связи во всех отношениях (энергия связи, междоядерные расстояния $\text{N}-\text{O}$ и т. д.) равноценны. Это означает, что структуру молекулы HNO_3 можно с равным основанием описать аналогичной валентной схемой:



Каждая из валентных схем (I) и (II) неточно описывает строение и свойства молекулы азотной кислоты: истинная структура этой молекулы является промежуточной между схемами (I) и (II) и может рассматриваться как результат сочетания (или наложения) этих валентных схем.

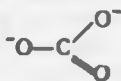
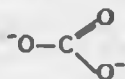
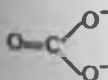
Из сказанного не следует, что азотная кислота может реально существовать в двух различных формах (I) и (II): описание молекулы HNO_3 с помощью набора валентных схем означает только, что каждая из этих схем в отдельности не соответствует истинной электронной структуре молекулы.

Распределение электронов в молекуле азотной кислоты можно более точно передать следующей схемой:



Здесь пунктирные линии означают, что одна из общих электронных пар не принадлежит целиком ни связи 1 (схема I), ни связи 2 (схема II), но в равной степени распределена между этими связями. Иначе говоря, эта электронная пара принадлежит не двум, а трем атомам — атому азота и двум атомам кислорода; образованная ею связь является, следовательно, не двухцентровой, а трехцентровой.

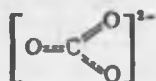
Электронная структура иона CO_3^{2-} может быть представлена тремя валентными схемами



каждая из которых указывает на неравноценность связей углерод — кислород. Такой вывод не соответствует действительности: все три связи $\text{C}-\text{O}$ в ионе

равноценны. Такой переход требует затраты энергии. Напомним, что правило Хунда (см. § 32) не запрещает подобных возбужденных состояний, а лишь указывает на их меньшую устойчивость по сравнению с основным (невозбужденным) состоянием атома.

CO_3^{2-} равноценны. Истинное строение этого иона может рассматриваться как результат наложения всех трех приведенных валентных схем, т. е. может быть представлено в следующей форме:



Здесь, как и раньше, пунктирные линии означают, что одна из общих электронных пар в равной степени распределена между всеми тремя связями C-O . Эта электронная пара принадлежит всем четырем атомам, входящим в состав иона CO_3^{2-} ; образованная ею ковалентная связь — четырехцентровая.

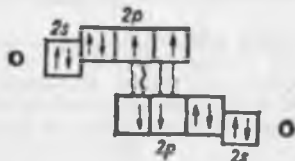
Примерами молекул с многоцентровыми связями могут служить также молекулы бензола (стр. 462) и диборана (стр. 612).

Как указывалось в § 39, одно из положений метода ВС заключается в том, что все химические связи являются двухцентровыми. Однако на самом деле, как показывают рассмотренные выше примеры, в ряде случаев правильнее считать двухэлектронные связи многоцентровыми.

45. Метод молекулярных орбиталей. Как было показано в предыдущих параграфах, метод ВС позволяет понять способности атомов к образованию определенного числа ковалентных связей, объясняет направленность ковалентной связи, дает удовлетворительное описание структуры и свойств большого числа молекул. Однако в ряде случаев метод ВС не может объяснить природу образующихся химических связей или приводит к неверным заключениям о свойствах молекул.

Так, согласно методу ВС, все ковалентные связи осуществляются общей парой электронов. Между тем, еще в конце прошлого века было установлено существование довольно прочного молекулярного иона водорода H_2^+ : энергия разрыва связи составляет здесь 256 кДж/моль. Однако никакой электронной пары в этом случае образоваться не может, поскольку в состав иона H_2^+ входит всего один электрон. Таким образом, метод ВС не дает удовлетворительного объяснения существованию иона H_2^+ .

Далее, образование молекулы кислорода O_2 описывается методом ВС как результат создания двух общих электронных пар:



Согласно такому описанию, молекула O_2 не содержит несвязанных электронов. Однако магнитные свойства кислорода указывают на то, что в молекуле O_2 имеются два неспаренных электрона.

Каждый электрон, благодаря наличию у него спина, создает собственное магнитное поле. Направление этого поля определяется направлением спина, так что магнитные поля, образованные двумя спаренными электронами, взаимно

компенсируют друг друга. Поэтому молекулы, в состав которых входят только спаренные электроны, не создают собственного магнитного поля. Вещества, состоящие из таких молекул, являются диамагнитными — они выталкиваются из магнитного поля. Напротив, вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, обладают собственным магнитным полем и являются парамагнитными; такие вещества втягиваются в магнитное поле.

Кислород — вещество парамагнитное, что свидетельствует о наличии в его молекуле неспаренных электронов.

На основе метода ВС трудно объяснить и то, что отрыв электронов от некоторых молекул приводит к упрощению химической связи. Так, энергия разрыва связи в молекуле F_2 составляет 155 кДж/моль, а в молекулярном ионе F_2^+ — 320 кДж/моль; аналогичные величины для молекул O_2 и молекулярного иона O_2^+ составляют соответственно 494 и 642 кДж/моль.

Приведенные здесь и многие другие факты получают более удовлетворительное объяснение на основе метода молекулярных орбиталей (метод МО).

Мы уже знаем, что состояние электронов в атоме описывается квантовой механикой как совокупность атомных электронных орбиталей (атомных электронных облаков); каждая такая орбиталь характеризуется определенным набором атомных квантовых чисел. Метод МО исходит из предположения, что состояние электронов в молекуле также может быть описано как совокупность молекулярных электронных орбиталей (молекулярных электронных облаков), причем каждой молекулярной орбитали (МО) соответствует определенный набор молекулярных квантовых чисел. Как и в любой другой многоэлектронной системе, в молекуле сохраняется свою справедливость принцип Паули (см. § 32), так что на каждой МО может находиться не более двух электронов, которые должны обладать противоположно направленными спинами.

Молекулярное электронное облако может быть сосредоточено вблизи одного из атомных ядер, входящих в состав молекулы: такой электрон практически принадлежит одному атому и не принимает участия в образовании химических связей. В других случаях преобладающая часть электронного облака расположена в области пространства, близкой к двум атомным ядрам: это соответствует образованию двухцентровой химической связи. Однако в наиболее общем случае электронное облако принадлежит нескольким атомным ядрам и участвует в образовании многоцентровой химической связи. Таким образом, с точки зрения метода МО двухцентровая связь представляет собой лишь частный случай многоцентровой химической связи.

Основная проблема метода МО — нахождение волновых функций, описывающих состояние электронов на молекулярных орбиталях. В наиболее распространенном варианте этого метода, получившем сокращенное обозначение «метод МО ЛКАО» (молекулярные орбитали, линейная комбинация атомных орбиталей), эта задача решается следующим образом.

Пусть электронные орбитали взаимодействующих атомов характеризуются волновыми функциями $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$ и т. д. Тогда предполагается, что волновая функция ψ , отвечающая молекулярной орбитали, может быть представлена в виде суммы

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \dots$$

где $C_1, C_2, C_3 \dots$ — некоторые численные коэффициенты.

Для уяснения физического смысла такого подхода вспомним, что волновая функция ψ соответствует амплитуде волнового процесса, характеризующего состояние электрона (см. § 26). Как известно, при взаимодействии, например, звуковых или электромагнитных волн их амплитуды складываются. Как видно, приведенное уравнение равносильно предположению, что амплитуды молекулярной «электронной волны» (т. е. молекулярная волновая функция) тоже образуются сложением амплитуд взаимодействующих атомных «электронных волн» (т. е. сложением атомных волновых функций). При этом, однако, под влиянием силовых полей ядер и электронов соседних атомов волновая функция каждого атомного электрона изменяется по сравнению с исходной волновой функцией этого электрона в изолированном атоме. В методе МО ЛКАО эти изменения учитываются путем введения коэффициентов C_1, C_2 и т. д., так что при нахождении молекулярной волновой функции складываются не исходные, а измененные амплитуды — $C_1\psi_1, C_2\psi_2$ и т. д.

Выясним, какой вид будет иметь молекулярная волновая функция ψ , образованная в результате взаимодействия волновых функций (ψ_1 и ψ_2) 1s-орбиталей двух одинаковых атомов. Для этого найдем сумму $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$. В данном случае оба рассматриваемых атома одинаковы, так что коэффициенты C_1 и C_2 равны по величине ($C_1 = C_2 = C$), и задача сводится к определению суммы $C(\psi_1 + \psi_2)$. Поскольку постоянный коэффициент C не влияет на вид искомой молекулярной волновой функции, а только изменяет ее абсолютные значения, мы ограничимся нахождением суммы $(\psi_1 + \psi_2)$.

Для этого расположим ядра взаимодействующих атомов на том расстоянии друг от друга (r), на котором они находятся в молекуле, и изобразим волновые функции 1s-орбиталей этих атомов (рис. 43, а); каждая из этих функций имеет вид, показанный на рис. 9, а (стр. 76). Чтобы найти молекулярную волновую функцию ψ , сложим величины ψ_1 и ψ_2 : в результате получится кривая, изображенная на рис. 43, б. Как видно, в пространстве между ядрами значения молекулярной волновой функции ψ больше, чем значения исходных атомных волновых функций. Но квадрат волновой функции характеризует вероятность нахождения электрона в соответствующей области пространства, т. е. плотность электронного облака (см. § 26). Значит, возрастание ψ в сравнении с ψ_1 и ψ_2 означает, что при образовании МО плотность электронного облака в между-



Рис. 43. Схема образования связывающей МО из атомных 1s-орбиталей.

ядерном пространстве увеличивается. В результате возникают силы притяжения положительно заряженных атомных ядер к этой области — образуется химическая связь. Поэтому МО рассматриваемого типа называется с в я з ы в а ю щ е й.

В данном случае область повышенной электронной плотности находится вблизи оси связи, так что образовавшаяся МО относится к σ -типу. В соответствии с этим, связывающая МО, полученная в результате взаимодействия двух атомных 1s-орбиталей, обозначается $\sigma^{+} 1s$.

Электроны, находящиеся на связывающей МО, называются с в я з ы в а ю щ и м и электронами.

Как указывалось на стр. 76, волновая функция 1s-орбитали обладает постоянным знаком. Для отдельного атома выбор этого знака произволен: до сих пор мы считали его положительным. Но при взаимодействии двух атомов знаки волновых функций их 1s-орбиталей могут оказаться различными. Значит, кроме случая, изображенного на рис. 43, а, где знаки обеих волновых функций одинаковы, возможен и случай, когда знаки волновых функций взаимодействующих 1s-орбиталей различны. Такой случай представлен на рис. 44, а: здесь волновая функция 1s-орбитали одного атома положительна, а другого — отрицательна. При сложении этих волновых функций получится кривая, показанная на рис. 44, б. Молекулярная орбиталь, образуемая при подобном взаимодействии, характеризуется уменьшением абсолютной величины волновой функции в межъядерном пространстве по сравнению с ее значением в исходных атомах: на оси связи появляется даже точка, в которой значение волновой функции, а, следовательно, и ее квадрата, обращается в нуль. Это означает, что в рассматриваемом

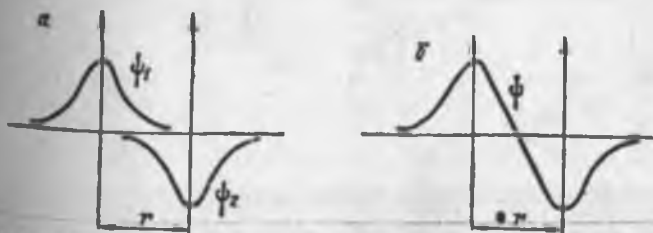


Рис. 44. Схема образования разрыхляющей МО из атомных 1s-орбиталей.

случае уменьшится и плотность электронного облака в пространстве между атомами. В результате притяжение каждого атомного ядра в направлении к межъядерной области пространства окажется более слабым, чем в противоположном направлении, т. е. возникнут силы, приводящие к взаимному отталкиванию ядер. Здесь, следовательно, химическая связь не возникает; образовавшаяся в этом случае МО называется разрыхляющей ($\sigma^{\text{раз}} 1s$), а находящиеся на ней электроны — разрыхляющими электронами.

Переход электронов с атомных $1s$ -орбиталей на связывающую МО, приводящий к возникновению химической связи, сопровождается выделением энергии. Напротив, переход электронов с атомных $1s$ -орбиталей на разрыхляющую МО требует затраты энергии. Следовательно, энергия электронов на орбитали $\sigma^{\text{св}} 1s$ ниже, а на орбитали $\sigma^{\text{раз}} 1s$ выше, чем на атомных $1s$ -орбиталях. Это соотношение энергий показано на рис. 45, на котором представлены как исходные $1s$ -орбитали двух атомов водорода, так и молекулярные орбитали $\sigma^{\text{св}} 1s$ и $\sigma^{\text{раз}} 1s$. Приблизительно можно считать, что при переходе $1s$ -электрона на связывающую МО выделяется столько же энергии, сколько необходимо затратить для его перевода на разрыхляющую МО.

Мы знаем, что в наиболее устойчивом (невозбужденном) состоянии атома электроны занимают атомные орбитали, характеризующиеся наименьшей возможной энергией. Точно так же наиболее устойчивое состояние молекулы достигается в том случае, когда электроны занимают МО, отвечающие минимальной энергии. Поэтому при образовании молекулы водорода оба электрона перейдут с атомных $1s$ -орбиталей на связывающую молекулярную орбиталь $\sigma^{\text{св}} 1s$ (рис. 46); в соответствии с принципом Паули, электроны, находящиеся на одной МО, должны обладать противоположно направленными спинами. Используя символы, выражающие размещение электронов на атомных и молекулярных орбита-



Рис. 45. Энергетическая схема образования МО при взаимодействии $1s$ -орбиталей двух атомных электронов.

Рис. 46. Энергетическая схема образования молекулы водорода.

Для образования молекулы водорода можно представить схемой:



В методе ВС кратность связи определяется числом общих электронных пар: простой считается связь, образованная одной общей электронной парой, двойной — связь, образованная двумя общими электронными парами, и т. д. Аналогично этому, в методе МО кратность связи принято определять по числу связывающих электронов, участвующих в ее образовании: два связывающих электрона соответствуют простой связи, четыре связывающих электрона — двойной связи и т. д. При этом разрыхляющие электроны компенсируют действие соответствующего числа связывающих электронов. Так, если в молекуле имеются 6 связывающих и 2 разрыхляющих электрона, то избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, что соответствует образованию двойной связи. Следовательно, с позиции метода МО химическую связь в молекуле водорода, образованную двумя связывающими электронами, следует рассматривать как простую связь.

Теперь становится понятной возможность существования устойчивого молекулярного иона H_2^+ . При его образовании единственный электрон переходит с атомной орбитали $1s$ на связывающую орбиталь σ^{*1s} , что сопровождается выделением энергии (рис. 47) и может быть выражено схемой:



В молекулярном ионе He_2^+ (рис. 48) имеется всего три электрона. На связывающей молекулярной орбитали σ^{*1s} могут разместиться, согласно принципу Паули, только два электрона, по-



рис. 47. Энергетическая схема образования молекулярного иона водорода H_2^+ .

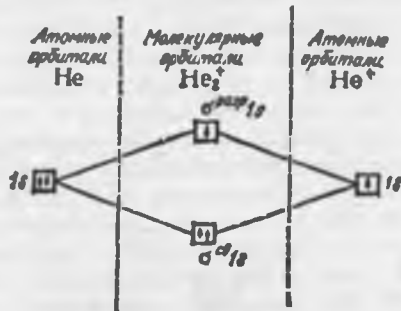
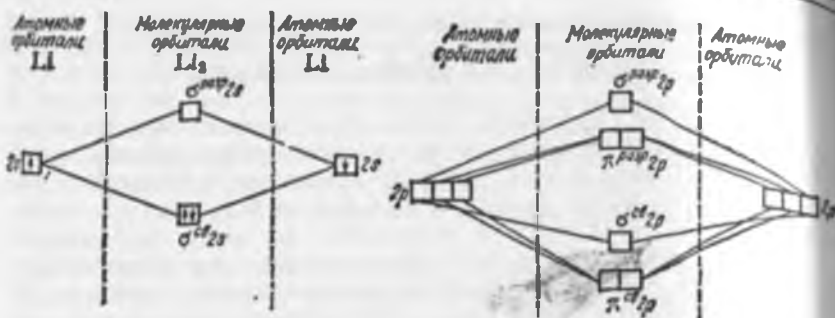


рис. 48. Энергетическая схема образования молекулярного иона гелия He_2^+ .

Рис. 49. Энергетическая схема образования молекулы лития Li_2 .Рис. 50. Энергетическая схема образования МО при взаимодействии $2p$ -орбиталей двух атомов.

этому третий электрон занимает разрыхляющую орбиталь $\sigma_{2s}^{*Li_2}$. Таким образом, число связывающих электронов здесь на единицу больше числа разрыхляющих. Следовательно, ион He_2^+ должен быть энергетически устойчивым. Действительно, существование иона He_2^+ экспериментально подтверждено и установлено, что при его образовании выделяется энергия;



Напротив, гипотетическая молекула He_2 должна быть энергетически неустойчивой, поскольку здесь из четырех электронов, которые должны разместиться на МО, два займут связывающую, а два — разрыхляющую МО. Следовательно, образование молекулы He_2 не будет сопровождаться выделением энергии. Действительно, молекулы He_2 экспериментально не обнаружены.

В молекулах элементов второго периода МО образуются в результате взаимодействия атомных $2s$ - и $2p$ -орбиталей; участие внутренних $1s$ -электронов в образовании химической связи здесь пренебрежимо мало. Так, на рис. 49 приведена энергетическая схема образования молекулы Li_2 : здесь имеются два связывающих электрона, что соответствует образованию простой связи. В молекуле же Be_2 число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, так что эта молекула, подобно молекуле He_2 , энергетически неустойчива. Действительно, молекул Be_2 обнаружить не удалось.

Схема образования МО при взаимодействии атомных $2p$ -орбиталей показана на рис. 50. Как видно, из шести исходных $2p$ -орбиталей образуются шесть МО: три связывающих и три разрыхляющих. При этом одна связывающая ($\sigma_{2p}^{Be_2}$) и одна разрыхляющая ($\sigma_{2p}^{*Be_2}$) орбитали принадлежат к σ -типу: они образованы взаимодействием атомных $2p$ -орбиталей, ориентированных вдоль оси связи. Две связывающие ($\pi_{2p}^{Be_2}$) и две разрыхляющие ($\pi_{2p}^{*Be_2}$) орбитали образованы взаимодействием $2p$ -орбиталей, ориентиро-

ванных перпендикулярно оси связи; эти орбитали принадлежат к π -типу. На рис. 51 представлена схема заполнения МО в молекуле азота N_2 . Здесь на МО должны разместиться шесть $2p$ -электронов обоих атомов азота. Они заполняют три связывающие МО, а все разрыхляющие МО остаются незанятыми. Общее число связывающих электронов в молекуле N_2 равно шести, что соответствует образованию тройной связи.

В молекуле кислорода O_2 (рис. 52) в образовании химических связей принимают участие по четыре $2p$ -электрона каждого атома; всего, следовательно, на МО должны перейти восемь электронов. Шесть из них занимают три связывающие МО, а два размещаются на разрыхляющих молекулярных орбиталях π^{*2p} $2p$; здесь избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, а кратность связи — двум. Обе орбитали π^{*2p} $2p$ энергетически равноценны, и электроны должны размещаться здесь в соответствии с правилом Хунда (см. § 32), которое сохраняет свою справедливость и в приложении к молекулам. Поэтому каждая из орбиталей π^{*2p} $2p$ занимается одним электроном и притом так, что спины этих электронов имеют одинаковое направление. Из схемы на рис. 52 вытекает, что в молекуле O_2 имеются два неспаренных электрона, вследствие чего эта молекула должна быть парамагнитной. Как указывалось выше, это подтверждается на опыте. Таким образом, метод МО объясняет магнитные свойства молекулярного кислорода.

При образовании иона O_2^+ из молекулы O_2 удаляется электрон, обладающий максимальной энергией, т. е. находящийся на разрыхляющей молекулярной орбитали π^{*2p} $2p$. Уменьшение числа разрыхляющих электронов приводит к повышению кратности связи (число связывающих электронов становится больше числа разрыхляющих уже не на четыре, а на пять) и, следовательно, к

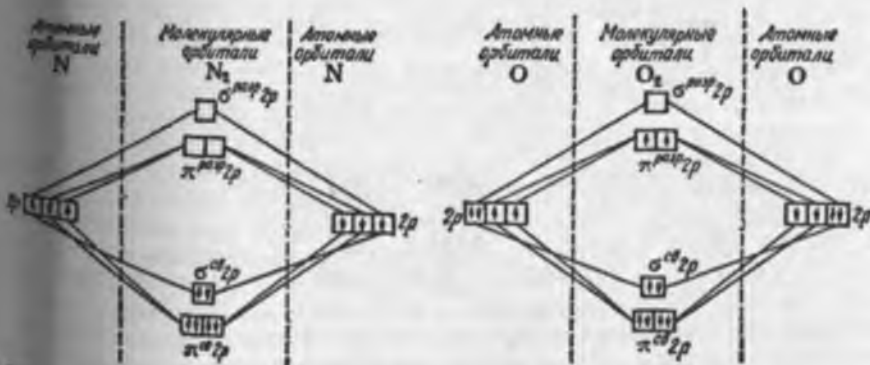
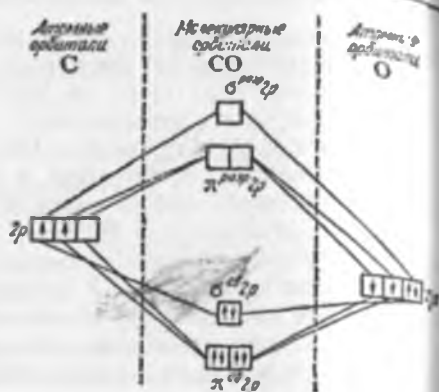


Рис. 51. Энергетическая схема образования молекулы азота N_2 .

Рис. 52. Энергетическая схема образования молекулы кислорода O_2 .

Рис. 53. Энергетическая схема образования молекулы оксида углерода CO.



образованию более прочной молекулы. Именно поэтому энергия диссоциации молекулярного иона O_2^+ выше, чем энергия диссоциации молекулы O_2 (см. стр. 136).

Подобным же образом рассматривается с точки зрения метода МО образование молекул, состоящих из различных атомов. Так, на рис. 53 представлена энергетическая схема образования молекулы оксида углерода CO. Здесь на МО переходят четыре $2p$ -электрона атома кислорода и два $2p$ -электрона атома углерода. Энергия $2p$ -электронов соединяющихся атомов неодинакова: заряд ядра атома кислорода выше, чем заряд ядра атома углерода, так что $2p$ -электроны в атоме кислорода сильнее притягиваются ядром. Поэтому на рис. 53 расположение $2p$ -орбиталей атома кислорода соответствует более низкой энергии в сравнении с $2p$ -орбиталями атома углерода. Как показывает схема, все шесть электронов, участвующих в образовании связи, размещаются на трех связывающих МО.

Наличие в молекуле CO шести связывающих электронов при отсутствии разрыхляющих электронов отвечает, как и в молекуле азота (рис. 51), образованию тройной связи. Это объясняет значительное сходство в свойствах свободного азота и оксида углерода, например, близость энергии диссоциации молекул (N_2 — 945, CO — 1076 кДж/моль), межъядерных расстояний в молекулах (соответственно 0,110 и 0,113 нм), температур плавления (63 и 68 К) и кипения (77 и 82 К).

Рассмотренные примеры показывают, что метод МО успешно объясняет строение и свойства таких молекул, описание которых с помощью метода ВС встречает существенные затруднения.

46. Ионная связь. Связь такого типа осуществляется в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Ионы могут быть простыми, т. е. состоящими из одного атома (например, катионы Na^+ , K^+ , анионы F^- , Cl^-), или сложными, т. е. состоящими из двух или более атомов (например, катион NH_4^+ , анионы OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Простые ионы, обладающие положительным зарядом, легче всего образуются из атомов элементов с низким потенциалом ионизации; к таким элементам относятся металлы главных подгрупп I и II группы (см. табл. 4 и 5 на стр. 97). Образование простых отрицательно

заряженных ионов, напротив, характерно для атомов типичных неметаллов, обладающих большим сродством к электрону. Поэтому к типичным соединениям с ионным типом связи относятся галогениды щелочных металлов, например, NaCl , CsF и т. п.

В отличие от ковалентной связи, ионная связь не обладает направленностью. Это объясняется тем, что электрическое поле иона обладает сферической симметрией, т. е. убывает с расстоянием по одному и тому же закону в любом направлении. Поэтому взаимодействие между ионами осуществляется одинаково независимо от направления. Как уже отмечалось выше (см. рис. 29 на стр. 119), система из двух зарядов, одинаковых по абсолютной величине, но противоположных по знаку, создает в окружающем пространстве электрическое поле. Это означает, что два разноименных иона, притянувшиеся друг к другу, сохраняют способность электростатически взаимодействовать с другими ионами. В этом состоит еще одно различие между ионным и ковалентным типами связи: ионная связь не обладает насыщенностью. Поэтому к данному иону может присоединиться различное число ионов противоположного знака. Это число определяется относительными размерами взаимодействующих ионов, а также тем, что силы притяжения разноименно заряженных ионов должны преобладать над силами взаимного отталкивания, действующими между ионами одного знака.

Отсутствие у ионной связи направленности и насыщенности обуславливает склонность ионных молекул к ассоциации, т. е. к соединению их друг с другом. При высоких температурах кинетическая энергия движения молекул преобладает над энергией их взаимного притяжения: поэтому в газообразном состоянии ионные соединения существуют в основном в виде неассоциированных молекул. Но при понижении температуры, при переходе в жидкое и, особенно, в твердое состояние ассоциация ионных соединений проявляется сильно. Все ионные соединения в твердом состоянии имеют не молекулярную, а ионную кристаллическую решетку (см. гл. V), в которой каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака. При этом все связи данного иона с соседними ионами равноценны, так что весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую «молекулу».

Как указывалось в § 34, атомы неметаллов характеризуются положительными значениями сродства к электрону: при присоединении электрона к такому атому выделяется энергия. Однако присоединение второго электрона к атому любого неметалла требует затраты энергии, так что образование простых многозарядных анионов (например, O^{2-} , N^{3-}) оказывается энергетически невыгодным. Поэтому в таких соединениях, как оксиды (BaO , Al_2O_3 и др.) или сульфиды (например, ZnS , CuS), не образуется «чисто» ионная связь: здесь химическая связь всегда носит частично ковалентный характер. Вместе с тем, многозарядные сложные анионы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т. п.) могут быть энергетически устойчивы.

Рис. 54. Поляризация иона в электрическом поле.



ми, поскольку избыточные электроны распределены между несколькими атомами, так что эффективный заряд каждого из атомов не превышает заряда электрона.

Но даже в типичных ионных соединениях, например, в галогенидах щелочных металлов, не происходит полного разделения отрицательного и положительного зарядов, т. е. полного перехода электрона от одного атома к другому. Например, в кристалле NaCl эффективный отрицательный заряд атома хлора составляет лишь 0,94 заряда электрона; таким же по абсолютной величине положительным зарядом обладает и атом натрия.

Неполное разделение зарядов в ионных соединениях можно объяснить взаимной поляризацией ионов, т. е. влиянием их друг на друга, которое приводит к деформации электронных оболочек ионов. Причиной поляризации всегда служит действие электрического поля (см., например, рис. 54, пунктиром показана деформация электронной оболочки иона в электрическом поле), смещающего электроны и ядра атомов в противоположных направлениях. Каждый ион, будучи носителем электрического заряда, является источником электрического поля. Поэтому, взаимодействуя, противоположно заряженные ионы поляризуют друг друга.

Наибольшее смещение испытывают при поляризации электроны внешнего слоя; в первом приближении можно считать, что деформации подвергается только внешняя электронная оболочка. Однако под действием одного и того же электрического поля различные ионы деформируются в разной степени. Иначе говоря, поляризуемость различных ионов неодинакова: чем слабее связаны внешние электроны с ядром, тем легче поляризуется ион, тем сильнее он деформируется в электрическом поле. У ионов одинакового заряда, обладающих аналогичным строением внешнего электронного слоя, поляризуемость возрастает с увеличением размеров иона, так как внешние электроны удаляются все дальше от ядра, экранируются все большим числом электронных слоев и в результате слабее удерживаются ядром. Так, у ионов щелочных металлов поляризуемость возрастает в ряду



Точно так же поляризуемость ионов галогенов изменяется в следующей последовательности:



Превращение атома в положительно заряженный ион всегда приводит к уменьшению его размеров (см. стр. 95). Кроме того, избыточный положительный заряд катиона затрудняет деформацию его внешних электронных облаков. Напротив, отрицательно заря-

женные ионы всегда имеют большие размеры, чем нейтральные атомы, а избыточный отрицательный заряд приводит здесь к отталкиванию электронов и, следовательно, к ослаблению их связи с ядром. По этим причинам поляризуемость анионов, как правило, значительно выше поляризуемости катионов.

Поляризующая способность ионов, т. е. их способность оказывать деформирующее воздействие на другие ионы, также зависит от заряда и размера иона. Чем больше заряд иона, тем сильнее создаваемое им электрическое поле; следовательно, наибольшей поляризующей способностью обладают многозарядные ионы. При одном и том же заряде напряженность электрического поля вблизи иона тем выше, чем меньше его размеры. Поэтому поляризующая способность ионов одинакового заряда и аналогичного электронного строения падает с увеличением ионного радиуса. Так, в ряду катионов щелочных металлов поляризующая способность изменяется в порядке, обратном порядку изменения поляризуемости:



Как упоминалось выше, размеры анионов, вообще говоря, больше размеров катионов. Вследствие этого анионы, как правило, обладают меньшей поляризующей способностью, чем катионы.

Таким образом, анионы в сравнении с катионами характеризуются сильной поляризуемостью и слабой поляризующей способностью. Поэтому при взаимодействии разноименных ионов поляризации подвергается главным образом отрицательный ион; поляризацией положительного иона в большинстве случаев можно пренебречь.

Влияние на поляризацию аниона его размеров, а также размеров и заряда катиона иллюстрируется схемой, изображенной на рис. 55.

В результате поляризующего действия катиона внешнее электронное облако аниона смещается (рис. 56). Происходит как бы обратный перенос части электронного заряда от аниона к катиону. Это и приводит к тому, что эффективные заряды атомов в ионном соединении оказываются меньше целого заряда электрона. Рис. 56



Рис. 55. Схема влияния на поляризацию отрицательных ионов: а — зарядов положительного поля; б — размера положительного поля, в — размера отрицательного поля.

47. Водородная связь

Рис. 53. Смещение электронного облака аниона в результате поляризации.

Положение деформированного электронного облака показано пунктиром.



показывает также, что в результате поляризации электронные облака катиона и аниона оказываются неполностью разделенными и частично перекрываются, так что связь между атомами из чисто ионной превращается в сильно полярную ковалентную связь. Из этого следует, что ионную связь можно рассматривать не как особый вид связи, а как предельный случай полярной ковалентной связи.

Поляризация ионов оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими соединений. Поскольку с усилением поляризации возрастает степень ковалентности связи, то это сказывается на диссоциации солей в водных растворах. Так, хлорид бария BaCl_2 принадлежит к сильным электролитам (см. § 84) и в водных растворах практически полностью распадается на ионы, тогда как хлорид ртути HgCl_2 почти не диссоциирует на ионы. Это объясняется сильным поляризующим действием иона Hg^{2+} , радиус которого (0,112 нм) заметно меньше радиуса иона Ba^{2+} (0,138 нм).

Особенно высоким поляризующим действием обладает ион водорода H^+ , который отличается от всех других ионов гораздо меньшими размерами и полным отсутствием электронов. Поэтому ион водорода не испытывает отталкивания от аниона и может сблизиться с ним до очень малого расстояния, внедряясь в его электронную оболочку и вызывая сильную ее деформацию. Так, радиус иона Cl^- равен 0,181 нм, а расстояние между ядрами атомов хлора и водорода в молекуле HCl составляет всего 0,127 нм. В дальнейшем мы увидим, что многие кислоты по ряду своих свойств (устойчивость, способность диссоциировать в водных растворах на ионы, окислительная способность) сильно отличаются от свойств образуемых ими солей. Одной из причин таких различий как раз и является сильное поляризующее действие иона водорода.

47. Водородная связь. Еще в XIX веке было замечено, что соединения, в которых атом водорода непосредственно связан с атомами фтора, кислорода и азота, обладают рядом аномальных свойств. Это проявляется, например, в значениях температур плавления и кипения подобных соединений. Обычно в ряду однотипных соединений элементов данной подгруппы температуры плавления и кипения с увеличением атомной массы элемента возрастают. Это объясняется усилением взаимного притяжения молекул, что связано с увеличением размеров атомов и с ростом дисперсионного взаимодействия между ними (см. § 48). Так, в ряду $\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ температуры плавления равны соответственно —114,2, —86,9 и —50,8°C. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$. Однако, как показывают рис. 57 и 58, фтороводород и вода плавятся и кипят при аномально высоких температурах.

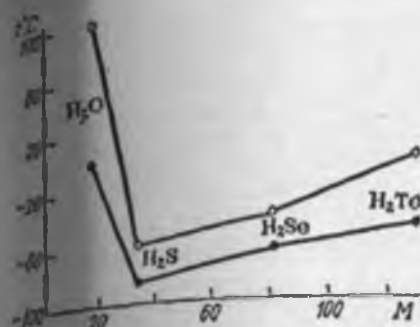


Рис. 17. Зависимость температуры плавления (●) и кипения (○) водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы от молекулярной массы.

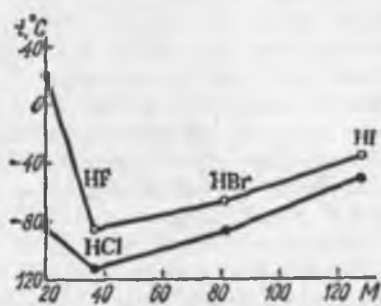
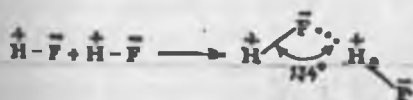


Рис. 18. Зависимость температуры плавления (●) и кипения (○) водородных соединений элементов от молекулярной массы.

В настоящее время установлено, что эти и некоторые другие особенности указанных соединений объясняются способностью атома водорода, соединенного с атомом сильно электроотрицательного элемента, к образованию еще одной химической связи с другим подобным атомом. Эта связь называется водородной.

Возникновение водородной связи можно в первом приближении объяснить действием электростатических сил. Так, при образовании полярной ковалентной связи между атомом водорода и атомом фтора, который характеризуется высокой электроотрицательностью, электронное облако, первоначально принадлежавшее атому водорода, сильно смещается к атому фтора. В результате атом фтора приобретает значительный эффективный отрицательный заряд, а ядро атома водорода (протон) с «внешней» по отношению к атому фтора стороны почти лишается электронного облака. Между протоном атома водорода и отрицательно заряженным атомом фтора соседней молекулы HF возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи. Это обусловлено тем, что, обладая ничтожно малыми размерами и, в отличие от других катионов, не имея внутренних электронных слоев, которые отталкиваются отрицательно заряженными атомами, ион водорода (протон) способен проникать в электронные оболочки других атомов.

Процесс образования водородной связи при взаимодействии двух молекул HF может быть представлен следующей схемой:



Здесь пунктиром обозначена водородная связь, а знаки «+» и «-» относятся к эффективным зарядам атомов.

Из сказанного ясно, что условием образования водородной связи является высокая электроотрицательность атома, непосредственно связанного в молекуле с атомом водорода. Только при этом условии электронное облако атома водорода достаточно сильно смещается в сторону атома-партнера, а последний приобретает высокий эффективный отрицательный заряд. Именно поэтому водородная связь характерна для соединения самых электроотрицательных элементов: сильнее всего она проявляется у соединений фтора и кислорода, слабее — у соединений азота и еще слабее — у соединений хлора и серы.

Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (150—400 кДж/моль). Она равна примерно 8 кДж/моль у соединений азота и достигает около 40 кДж/моль у соединений фтора. Однако этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, т. е. их объединение в димеры (удвоенные молекулы) или полимеры, которые в ряде случаев существуют не только в жидком состоянии вещества, но сохраняются и при переходе его в пар. Именно ассоциация молекул, затрудняющая отрыв их друг от друга, и служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения таких веществ, как фтороводород, вода, аммиак. Другие особенности этих веществ, обусловленные образованием водородных связей и ассоциацией молекул, будут рассмотрены ниже, при изучении отдельных соединений.

Водородная связь служит причиной некоторых важных особенностей воды — вещества, играющего огромную роль в процессах, протекающих в живой и неживой природе. Она в значительной мере определяет свойства и таких биологически важных веществ, как белки и нуклеиновые кислоты.

Глава У СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ЖИДКОСТИ

48. Межмолекулярное взаимодействие. Когда вещество находится в газообразном состоянии, тогда образующие его частицы — молекулы или атомы — хаотически движутся и при этом преобладающую часть времени находятся на больших (в сравнении с их собственными размерами) расстояниях друг от друга. Вследствие этого силы взаимодействия между ними пренебрежимо малы.

Иначе обстоит дело, когда вещество находится в конденсированном состоянии — в жидком или в твердом. Здесь расстояния между частицами вещества малы и силы взаимодействия между ними велики. Эти силы удерживают частицы жидкости или твердого тела друг около друга. Поэтому вещества в конденсиро-

ванном состоянии имеют, в отличие от газов, постоянный при данной температуре объем.

Силы, удерживающие частицы жидкости или твердого тела друг около друга, имеют электрическую природу. Но в зависимости от того, что представляют собой частицы — являются ли они атомами металлического или неметаллического элемента, ионами или молекулами, — эти силы существенно различны.

Если вещество построено из атомов, но не является металлом, то его атомы обычно связаны друг с другом ковалентной связью. Если вещество — металл, то часть электронов его атомов становятся общими для всех атомов; эти электроны свободно движутся между атомами, связывая их друг с другом. Если вещество имеет ионное строение, то образующие его ионы удерживаются друг около друга силами электростатического притяжения. О ковалентной и ионной связи говорилось в главе IV. О связи между частицами в металлах рассказывается в главе XVI. В веществах с молекулярной структурой имеет место межмолекулярное взаимодействие.

Силы межмолекулярного взаимодействия, называемые также силами Ван-дер-Ваальса, слабее ковалентных сил, но проявляются на больших расстояниях. В основе их лежит электростатическое взаимодействие диполей, но в различных веществах механизм возникновения диполей различен.

Если вещество состоит из полярных молекул, например, молекул H_2O или HCl , то в конденсированном состоянии соседние молекулярные диполи ориентируются друг по отношению к другу противоположно заряженными полюсами, вследствие чего наблюдается их взаимное притяжение. Такой вид межмолекулярного взаимодействия называется ориентационным взаимодействием. Тепловое движение молекул препятствует взаимной ориентации молекул, поэтому с ростом температуры ориентационный эффект ослабевает.

В случае веществ, состоящих из неполярных, но способных к поляризации молекул, например, CO_2 , наблюдается возникновение наведенных или индуцированных диполей. Причина их появления обычно состоит в том, что каждый атом создает вокруг себя электрическое поле, оказывающее поляризующее действие на ближайший атом соседней молекулы. Молекула поляризуется, и образовавшийся индуцированный диполь в свою очередь поляризует соседние молекулы. В результате происходит взаимное притяжение молекул друг к другу. Это индукционное взаимодействие наблюдается также и у веществ с полярными молекулами, но при этом оно обычно значительно слабее ориентационного.

Наконец, движение электронов в атомах, а также колебание ядер и связанное с этим непрерывное изменение взаимного положения электронов и ядер вызывают появление мгновенных диполей. Как показывает квантовая механика, мгновенные диполи воз-

никают в твердых телах и жидкостях согласованно, причем ближайшие друг к другу участки соседних молекул оказываются заряженными электричеством противоположного знака, что приводит к их притяжению. Это явление, называемое дисперсионным взаимодействием, имеет место во всех веществах, находящихся в конденсированном состоянии. В частности, оно обуславливает переход благородных газов при низких температурах в жидкое состояние.

Относительная величина рассмотренных видов межмолекулярных сил зависит от полярности и от поляризуемости молекул вещества. Чем больше полярность молекул, тем больше ориентационные силы. Чем больше деформируемость, чем слабее связаны внешние электроны атомов, т. е. чем эти атомы крупнее, тем значительнее дисперсионные силы. Таким образом, в ряду однотипных веществ дисперсионное взаимодействие возрастает с увеличением размеров атомов, составляющих молекулы этих веществ. Например, в случае HCl на долю дисперсионных сил приходится 81 % всего межмолекулярного взаимодействия, для HBr эта величина составляет 95 %, а для HI 99,5 %. Индукционные силы почти всегда малы.

49. Кристаллическое состояние вещества. В твердом состоянии большинство веществ имеет кристаллическое строение. В этом легко убедиться, расколов кусок вещества и рассмотрев полученный излом. Обычно на изломе (например, у сахара, серы, металлов) хорошо заметны расположенные под разными углами мелкие грани кристаллов, поблескивающие вследствие различного отражения ими света. В тех случаях, когда кристаллы очень малы, кристаллическое строение вещества можно установить при помощи микроскопа.

Каждое вещество обычно образует кристаллы совершенно определенной формы. Например, хлорид натрия кристаллизуется в форме кубов (рис. 59, а), квасцы — в форме октаэдров (рис. 59, б), нитрат натрия — в форме призм (рис. 59, в) и т. д. Кристаллическая форма — одно из характерных свойств вещества.

Классификация кристаллических форм основана на симметрии кристаллов. Различные случаи симметрии кристаллических многогранников подробно разбираются в курсах кристаллографии. Здесь укажем только, что все разнообразие кристаллических форм может быть сведено к семи группам, или кристаллическим системам, которые, в свою очередь, подразделяются на классы.

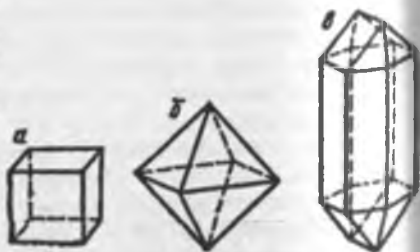


Рис. 59. Формы кристаллов:

а — хлорид натрия; б — квасцы;
в — нитрат натрия.

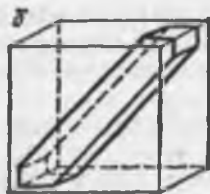
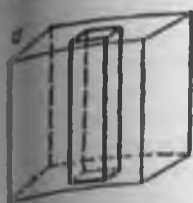


Рис. 60. Бруски, вырезанные из кристаллов каменной соли:

а — в направлении, перпендикулярном грани куба; б — в направлении диагонали одной из граней куба.

тейшими формами этой системы являются куб, октаэдр, тетраэдр. Магний, цинк, лед, кварц кристаллизуются в гексагональной системе. Основные формы этой системы — шестигранные призма и бипирамида.

Природные кристаллы, а также кристаллы, получаемые искусственным путем, редко в точности соответствуют теоретическим формам. Обычно при затвердевании расплавленного вещества кристаллы сростаются вместе и потому форма каждого из них оказывается не вполне правильной. При быстром выделении вещества из раствора тоже получаются кристаллы, форма которых искажена вследствие неравномерного роста в условиях кристаллизации.

Однако как бы неравномерно ни происходило развитие кристалла, как бы ни была искажена его форма, углы, под которыми сходятся грани кристалла данного вещества, остаются одними и теми же. Это один из основных законов кристаллографии — закон постоянства граничных углов. Поэтому по величине двугранных углов в кристалле можно установить, к какой кристаллической системе и к какому классу относится данный кристалл.

Особенности кристаллических тел не ограничиваются только формой кристаллов. Хотя вещество в кристалле совершенно однородно, многие из его физических свойств — прочность, теплопроводность, отношение к свету и др. — не всегда одинаковы по различным направлениям внутри кристалла. Эта важная особенность кристаллических веществ называется анизотропией.

Вырежем, например, в различных направлениях из кубического кристалла каменной соли два одинаковой толщины бруска (рис. 60) и определим сопротивление этих брусков разрыву. Оказывается, что для разрыва второго бруска требуется сила в 2,5 раза большая, чем для разрыва первого бруска. Очевидно, что прочность кристаллов каменной соли в направлении, перпендикулярном грани куба, в 2,5 раза меньше, чем в направлении диагонали.

Во многих кристаллах различие между прочностью по разным направлениям настолько велико, что при ударе или разламывании они раскалываются по тем плоскостям, перпендикулярно к которым прочность минимальна. Это свойство кристаллов называется спайностью. Примером проявления спайности могут служить кристаллы слюды, раскалывающейся, как известно, на тончайшие пластинки.

60. Внутреннее строение кристаллов. Давно предполагали, что внешняя форма кристалла отражает его внутреннее строение и обусловлена правильным расположением частиц, составляющих кристалл, — молекул, атомов или ионов. Это расположение можно

представить в виде кристаллической решетки — пространственного каркаса, образованного пересекающимися прямыми линиями. В точках пересечения линий — узлах решетки — лежат центры частиц.

Исследовать внутреннюю структуру кристаллов удалось в XX веке, после того, как в 1912 г. была открыта дифракция рентгеновских лучей, на которой основан рентгеноструктурный анализ.

При падении пучка монохроматических (т. е. одинаковых по длине волн) рентгеновских лучей на грань кристалла большая часть пучка проходит через кристалл, но некоторая его доля претерпевает отражение. Это отражение происходит от плоскостей, образованных частицами, составляющими кристаллическую решетку данного вещества. Такие плоскости играют роль штрихов дифракционной решетки; расстояния между ними близки к длинам волн рентгеновских лучей, поэтому последние, отражаясь от параллельных плоскостей, интерферируют друг с другом. При определенных углах падения пучка лучей на грань кристалла наблюдается усиление отраженного луча, которое регистрируется на фотопленке — получается рентгенограмма данного кристалла. Расшифровка ее, при известной длине волны применяемого излучения, приводит к определению расстояний между соседними плоскостями или, что то же самое, между соседними атомами (ионами) в кристалле данного вещества.

Рентгеноструктурный анализ служит основным методом изучения строения твердых тел. В некоторых случаях используют дифракцию электронов (электронографический анализ), а также нейтронов. В настоящее время методами рентгеноструктурного анализа изучено строение десятков тысяч неорганических и органических веществ, имеющих практическое и научное значение. Большие успехи достигнуты в расшифровке структур биологически важных веществ (например, гемоглобина). Благодаря применению методов рентгеноструктурного анализа устанавливается молекулярное строение наследственного вещества живых организмов.

В зависимости от природы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и от того, какие силы взаимодействия между ними преобладают в данном кристалле, различают молекулярные, атомные, ионные и металлические решетки.

В узлах молекулярных решеток находятся молекулы. Они связаны друг с другом межмолекулярными силами. В узлах атомных решеток находятся атомы; они связаны друг с другом ковалентной связью. В узлах ионных решеток располагаются, чередуясь, положительно и отрицательно заряженные ионы. Они связаны друг с другом силами электростатического притяжения. Наконец, в узлах металлических решеток находятся атомы металла, между которыми свободно движутся общие для этих атомов электроны. Металлические решетки рассматриваются в гл. XVI.

Молекулярные и атомные решетки присущи веществам с ковалентной связью, ионные — ионным соединениям, металлические — металлам и их сплавам.

Веществ, обладающих атомными решетками, сравнительно мало. К ним принадлежат алмаз, кремний и некоторые неорганические соединения. Эти вещества характеризуются высокой твердостью, они тугоплавки и нерастворимы практически ни в каких растворителях. Такие их свойства обусловлены прочностью ковалентной связи.

Веществ с молекулярной решеткой очень много. К ним принадлежат неметаллы, за исключением углерода и кремния, все органические соединения с неионной связью и многие неорганические вещества. Силы межмолекулярного взаимодействия значительно слабее сил ковалентной связи, поэтому молекулярные кристаллы имеют небольшую твердость, легкоплавки и летучи.

К соединениям с ионной связью, образующим ионные решетки, относится большинство солей и небольшое число оксидов. По прочности ионные решетки уступают атомным, но превышают молекулярные. Ионные соединения имеют сравнительно высокие температуры плавления; летучесть их в большинстве случаев невелика.

Существуют вещества, в кристаллах которых значительную роль играют два рода взаимодействия между частицами. Так, в графите атомы углерода связаны друг с другом в одних направлениях ковалентной связью, а в других — металлической. Поэтому решетку графита можно рассматривать и как атомную, и как металлическую. Во многих неорганических соединениях, например, в BeO , ZnS , CuCl , связь между частицами, находящимися в узлах решетки, является частично ионной и частично ковалентной; решетки подобных соединений можно рассматривать как промежуточные между ионными и атомными.

Решетки различных веществ различаются между собой не только по природе образующих их частиц, но и по взаимному расположению частиц в пространстве — по своему строению. Каждую решетку можно охарактеризовать ее элементарной ячейкой — наименьшей частью кристалла, имеющей все особенности структуры данной решетки (см. рис. 61). Как видно, в кристалле NaCl каждый ион окружен шестью ближайшими ионами противоположного знака, а в кристалле CsCl — восемью. Это число ближайших частиц для той или иной частицы в кристалле называется ее координационным числом. Таким образом, координаци-

онное число иона Na^+ и иона Cl^- в кристалле NaCl равно 6, а ионов Cs^+ и Cl^- в кристаллах CsCl равно 8. В кристаллах обеих

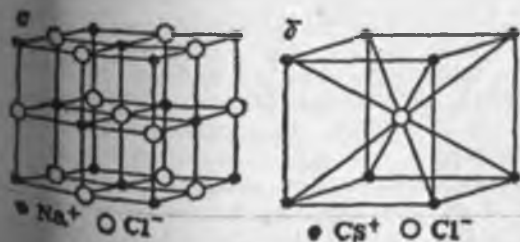


Рис. 61. Кристаллические решетки хлорида натрия (а) и хлорида цезия (б).

этих солей, а также других ионных соединений все связи каждого иона с ближайшими ионами противоположного знака равноценны. Отсюда следует, что понятие о молекуле неприменимо к кристаллическим веществам с ионной связью. Также неприменимо это понятие и к кристаллам с атомной или смешанной атомо-ионной структурой. В таких веществах, как алмаз, карборунд SiC , имеющих атомную решетку, или как ZnS , Al_2O_3 , обладающих промежуточной атомо-ионной структурой, все связи каждого атома с ближайшими соседними атомами равноценны.

51. Реальные кристаллы. Описанная в § 50 внутренняя структура кристалла, характеризующаяся строгой пространственной периодичностью, представляет собой известную идеализацию. Исследование строения реальных кристаллов показало, что во всяком кристалле эта периодичность всегда несколько нарушена. В реальных кристаллах наблюдаются дефекты структуры. Число этих дефектов и их тип оказывают влияние на некоторые свойства кристаллических веществ. В ряде случаев это влияние очень сильно, а некоторых из таких структурно-чувствительных свойств имеют очень большое практическое значение.

Дефекты структуры реальных кристаллов разнообразны. Прежде всего различают точечные, линейные и поверхностные дефекты. Простейшие и в то же время важнейшие точечные дефекты — это незанятые узлы решетки, или вакансии, и атомы, находящиеся в междузлиях. Существование таких дефектов связано с тем, что отдельные атомы или ионы решетки имеют энергию, превышающую ее среднее значение при данной температуре. Такие атомы колеблются интенсивнее других и могут переместиться с одного места на другое, например, из узла решетки в междузлие. Вышедший из узла атом называется дислоцированным, а незаполненное место, где он ранее находился, — вакансией. В любой момент соседний с вакансией атом может перейти на ее место, освободив новую вакансию. Таким образом, вакансии переходят с одного места на другое. Точечные дефекты оказывают очень большое влияние на свойства полупроводниковых материалов.

Линейные дефекты структуры называются дислокациями. Простейший вид дислокации — краевая дислокация. Она представляет собой край одной из атомных плоскостей, обрывающейся внутри кристалла. Дислокации возникают как в процессе роста кристаллов, так и при местных механических, тепловых и других воздействиях на кристаллы (см., например, рис. 142, а, б на стр. 521). На рис. 62 изображена краевая дислокация (линия AB), возникшая в результате сдвига части кристалла по плоскости $ABCD$ в направлении, указанном стрелкой.

Подобно точечным дефектам, дислокации подвижны. Их подвижность особенно велика в случае металлических кристаллов. Механические свойства металлов сильно зависят от плотности

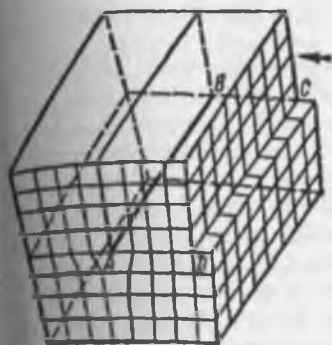


Рис. 62. Схема прямой дислокации.

дислокаций (т. е. от числа в единице объема) и от их способности к перемещению по кристаллу (см. стр. 520, 521).

Поверхностные дефекты, наблюдаемые на поверхности кристаллического тела или на границе кристаллов между собою, представляют комбинации большого числа различных точечных и линейных дефектов.

52. Аморфное состояние вещества. Среди твердых тел встречаются такие, в изломе которых нельзя обнаружить никаких признаков кристаллов. Например, если расколоть кусок обыкновенного стекла, то излом его окажется гладким и, в отличие от изломов кристаллов, ограничен не плоскими, а овальными поверхностями. Подобная же картина наблюдается при раскалывании кусков смолы, клея и некоторых других веществ. Такое состояние вещества называют **аморфным**.

Различие между кристаллическими и аморфными телами особенно резко проявляется в их отношении к нагреванию. В то время как кристаллы каждого вещества плавятся при строго определенной температуре и при той же температуре происходит переход из жидкого состояния в твердое, аморфные тела не имеют определенной температуры плавления. При нагревании аморфное тело постепенно размягчается, начинает растекаться и, наконец, становится совсем жидким. При охлаждении оно также постепенно затвердевает.

В связи с отсутствием определенной температуры плавления аморфные тела обладают и другой особенностью: многие из них подобно жидкостям текут, т. е. при длительном действии сравнительно небольших сил постепенно изменяют свою форму. Например, кусок смолы, положенный на плоскую поверхность, в теплом помещении за несколько недель растекается, принимая форму диска.

В отношении внутреннего строения различие между кристаллическими и аморфными состояниями вещества состоит в следующем. Упорядоченное расположение частиц в кристалле, отражаемое элементарной ячейкой, сохраняется на больших участках кристаллов, а в случае хорошо образованных кристаллов — во всем объеме. В аморфных телах упорядоченность в расположении частиц наблюдается только на очень малых участках. Кроме того, в ряде аморфных тел даже эта местная упорядоченность носит лишь приблизительный характер. Это различие можно коротко сформулировать следующим образом: структура кристаллов ха-

характеризуется дальним порядком, структура аморфных тел — ближним.

Аморфное состояние характерно, например, для силикатных стекол (§ 182). Некоторые вещества могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Например, диоксид кремния SiO_2 встречается в природе в виде хорошо образованных кристаллов кварца, а также в аморфном состоянии (минерал кремнь). При этом кристаллическое состояние всегда более устойчиво. Поэтому самопроизвольный переход вещества из кристаллического состояния в аморфное невозможен, а обратное превращение — самопроизвольный переход из аморфного состояния в кристаллическое — возможно и иногда наблюдается. Примером такого превращения служит расстеклование — самопроизвольная кристаллизация стекла при повышенных температурах, сопровождающаяся разрушением его.

53. Жидкости. Жидкое состояние является промежуточным между газообразным и кристаллическим. По одним свойствам жидкости близки к газам, по другим — к твердым телам. С газами жидкости сближает прежде всего их изотропность и текучесть; последняя обуславливает способность жидкости легко изменять внешнюю форму. Однако высокая плотность и малая сжимаемость жидкостей приближает их к твердым телам.

Способность жидкостей легко изменять свою форму говорит об отсутствии в них жестких сил межмолекулярного взаимодействия. В то же время низкая сжимаемость жидкостей, обуславливающая способность сохранять постоянный при данной температуре объем, указывает на присутствие хотя и не жестких, но все же значительных сил взаимодействия между частицами.

Для каждого агрегатного состояния характерно свое соотношение между потенциальной и кинетической энергиями частиц вещества. У твердых тел средняя потенциальная энергия частиц больше их средней кинетической энергии. Поэтому в твердых телах частицы занимают определенные положения друг относительно друга и лишь колеблются около этих положений. Для газов соотношение энергий обратное, вследствие чего молекулы газа всегда находятся в состоянии хаотического движения и силы сцепления между молекулами практически отсутствуют, так что газ всегда занимает весь предоставленный ему объем. В случае жидкостей кинетическая и потенциальная энергии частиц приблизительно одинаковы, т. е. частицы связаны друг с другом, но не жестко. Поэтому жидкости текучи, но имеют постоянный при данной температуре объем.

В результате применения к жидкостям методов структурного анализа установлено, что по структуре жидкости подобны аморфным телам. В большинстве жидкостей наблюдается ближний порядок — число ближайших соседей у каждой молекулы и их

взаимное расположение приблизительно одинаковы во всем объеме данной жидкости.

Степень упорядоченности частиц у различных жидкостей различна. Кроме того, она изменяется при изменении температуры. При низких температурах, незначительно превышающих температуру плавления данного вещества, степень упорядоченности расположения частиц данной жидкости велика. С ростом температуры она падает, и по мере нагревания свойства жидкости все больше и больше приближаются к свойствам газа. При достижении критической температуры (см. § 71) различие между жидкостью и газом исчезает.

Вследствие сходства во внутренней структуре жидкостей и аморфных тел последние часто рассматриваются как жидкости с очень высокой вязкостью, а к твердым телам относят только вещества в кристаллическом состоянии. Уподобляя аморфные тела жидкостям, следует, однако, помнить, что в аморфных телах, в отличие от обычных жидкостей, частицы имеют незначительную подвижность — такую же, как в кристаллах.

Глава VI

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

54. Превращения энергии при химических реакциях. Химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии. Обычно эта энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Так, горение, соединение металлов с серой или с хлором, нейтрализация кислот щелочами сопровождаются выделением значительных количеств теплоты. Наоборот, такие реакции, как разложение карбоната кальция, образование оксида азота(II) из азота и кислорода, требуют для своего протекания непрерывного притока теплоты извне и тотчас же приостанавливаются, если нагревание прекращается. Ясно, что эти реакции протекают с поглощением теплоты.

Выделение теплоты при взаимодействии различных веществ заставляет признать, что эти вещества еще до реакции в скрытой форме обладали определенной энергией. Такая форма энергии, скрытая в веществах и освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах (например, при конденсации пара в жидкость или при кристаллизации жидкости), называется внутренней энергией вещества (см. также § 66).

При химических превращениях освобождается часть содержащейся в веществах энергии. Измеряя количество теплоты, выделяющееся при реакции (так называемый тепловой эффект реакции), мы можем судить об изменении этого запаса.

При некоторых реакциях наблюдается выделение или поглощение лучистой энергии. Обычно в тех случаях, когда при реакции выделяется свет, внутренняя энергия превращается в излучение непосредственно, а через теплоту. Например, появление света при горении угля является следствием того, что за счет выделяющейся при реакции теплоты уголь раскаляется и начинает светиться. Но известны процессы, в ходе которых внутренняя энергия превращается в лучистую непосредственно. Эти процессы носят название холодного свечения или люминесценции. Большое значение имеют процессы взаимного превращения внутренней и электрической энергии (см. § 98). При реакциях, протекающих со взрывом, внутренняя энергия превращается в механическую — частью непосредственно, частью переходя сперва в теплоту.

Итак, при химических реакциях происходит взаимное превращение внутренней энергии веществ, с одной стороны, и тепловой, лучистой, электрической или механической энергии, с другой. Реакции, протекающие с выделением энергии, называют *экзотермическими*, а реакции, при которых энергия поглощается, — *эндотермическими*.

55. Термохимия. Энергетические изменения, сопровождающие протекание химических реакций, имеют большое практическое значение. Иногда они даже важнее, чем происходящее при данной реакции образование новых веществ. В качестве примера достаточно вспомнить реакции горения топлива. Поэтому тепловые эффекты реакций уже давно тщательно изучаются. Раздел химии, посвященный количественному изучению тепловых эффектов реакций, получил название *термохимии*.

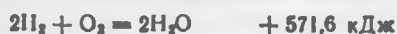
В конце XVIII века было установлено, что *если при образовании какого-либо соединения выделяется (или поглощается) некоторое количество теплоты, то при разложении этого соединения в тех же условиях такое же количество теплоты поглощается (или выделяется)*. Это положение вытекает из закона сохранения энергии; из него следует, что чем больше теплоты выделяется при образовании того или иного соединения, тем больше энергии надо затратить на его разложение. Поэтому вещества, при образовании которых выделяется большое количество теплоты, весьма прочны и трудно разлагаются.

Результаты термохимических измерений — тепловые эффекты реакций — принято относить к одному молю образующегося вещества. Количество теплоты, которое выделяется при образовании одного моля соединения из простых веществ, называется *теплотой образования* данного соединения. Например, выражение «теплота образования жидкой воды равна 285,8 кДж/моль» означает, что при образовании 18 г жидкой воды из 2 г водорода и 16 г кислорода выделяется 285,8 кДж.

Если элемент может существовать в виде нескольких простых веществ, то при расчете теплоты образования этот элемент берется

в виде того простого вещества, которое при данных условиях наиболее устойчиво. Теплоты образования наиболее устойчивых при данных условиях простых веществ принимаются равными нулю. Теплоты же образования менее устойчивых простых веществ равны теплотам их образования из устойчивых. Например, при обычных условиях наиболее устойчивой формой кислорода является молекулярный кислород O_2 , теплота образования которого считается равной нулю. Теплота же образования озона O_3 равна -142 кДж/моль, поскольку при образовании из молекулярного кислорода одного моля озона поглощается 142 кДж.

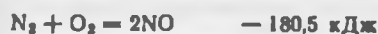
Тепловые эффекты можно включать в уравнения реакций. Химические уравнения, в которых указано количество выделяющейся или поглощаемой теплоты, называются термохимическими уравнениями. Величина теплового эффекта указывается обычно в правой части уравнения со знаком плюс в случае экзотермической реакции и со знаком минус в случае эндотермической реакции. Например, термохимическое уравнение реакции образования жидкой воды имеет вид:



или



Теплота образования оксида азота (II) отрицательна и равна $-90,25$ кДж/моль. Соответствующее термохимическое уравнение имеет вид:



или



Важнейшей характеристикой веществ, применяемых в качестве топлива, является их теплота сгорания. Эту величину также принято относить к одному молю вещества. Таким образом, выражение «теплота сгорания ацетилена равна 1300 кДж/моль» эквивалентно термохимическому уравнению:



Величина теплового эффекта зависит от природы исходных веществ и продуктов реакции, их агрегатного состояния и температуры. Для удобства сравнения различных реакций по величинам тепловых эффектов последние обычно указывают для случая, когда температура исходных веществ и продуктов реакции равна $25^\circ C$. При этом также подразумевается, что участвующие в реакции вещества находятся в том агрегатном состоянии, которое устойчиво при этой, так называемой стандартной температуре. Если, однако, представляет интерес теплота образования вещества,

* Все тепловые эффекты, приводимые в данной книге, в том числе теплоты образования веществ, относятся к $25^\circ C$.

находящегося в другом агрегатном состоянии, чем то, в котором оно устойчиво при 25°C, то это состояние указывается в уравнении реакции. При этом кристаллическое состояние обозначается знаком (к) около формулы вещества, жидкое — (ж), газообразное — (г). Так, теплота образования водяного пара равна 241,8 кДж/моль; соответствующее термохимическое уравнение имеет вид:



Ясно, что разность между теплотой образования жидкой воды (285,8 кДж/моль) и водяного пара (241,8 кДж/моль) представляет собой отнесенную к одному молю (18 г) теплоту испарения воды при 25°C.

56. Термохимические расчеты. Основной принцип, на котором основываются все термохимические расчеты, установлен в 1840 г. русским химиком акад. Г. И. Гессом. Этот принцип, известный под названием закона Гесса и являющийся частным случаем закона сохранения энергии, можно сформулировать так:

Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

Рассмотрим пример, поясняющий закон Гесса. Раствор сульфата натрия можно приготовить из растворов серной кислоты и гидроксида натрия двумя способами:

1. Смешать раствор, содержащий два моля NaOH, с раствором, содержащим один моль H_2SO_4 .

2. Смешать раствор, содержащий один моль NaOH, с раствором, содержащим один моль H_2SO_4 , и к полученному раствору кислой соли (NaHSO_4) добавить раствор, содержащий еще один моль NaOH.

Запишем термохимические уравнения этих реакций.

Первый способ:



Второй способ:



Символ (водн.) означает, что вещество взято в виде водного раствора.

Согласно закону Гесса, тепловой эффект в обоих случаях должен быть одним и тем же. Действительно, складывая тепловые эффекты, отвечающие двум стадиям второго способа, получаем тот же суммарный тепловой эффект, который наблюдается при первом способе проведения процесса: $61,7 + 69,7 = 131,4 \text{ кДж}$.

Таким образом, подобно обычным уравнениям химических реакций, термохимические уравнения можно складывать.

Закон Гесса дает возможность вычислять тепловые эффекты реакции в тех случаях, когда их непосредственное измерение по-чему-либо неосуществимо. В качестве примера такого рода расчетов рассмотрим вычисление теплоты образования оксида углерода (II) из графита и кислорода. Измерить тепловой эффект реакции

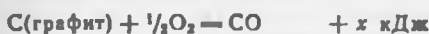


очень трудно, потому что при сгорании графита в ограниченном количестве кислорода получается не оксид углерода (II), а его смесь с диоксидом углерода. Но теплоту образования CO можно вычислить, зная его теплоту сгорания (283,0 кДж/моль) и теплоту образования диоксида углерода (393,5 кДж/моль).

Горение графита выражается термохимическим уравнением:



Для вычисления теплоты образования CO запишем эту реакцию в виде двух стадий



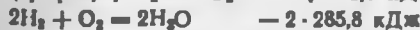
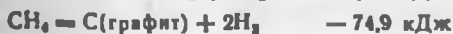
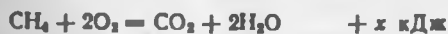
и сложим термохимические уравнения, отвечающие этим стадиям. Получим суммарное уравнение:



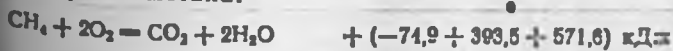
Согласно закону Гесса, тепловой эффект этой суммарной реакции равен тепловому эффекту реакции непосредственного сгорания графита, т. е. $x + 283,0 = 393,5$. Отсюда $x = 110,5$ кДж/моль



Рассмотрим еще один пример применения закона Гесса. Вычислим тепловой эффект реакции сгорания метана CH_4 , зная теплоты образования метана (74,9 кДж/моль) и продуктов его сгорания — диоксида углерода (393,5 кДж/моль) и воды (285,8 кДж/моль). Для вычисления запишем реакцию горения метана сначала непосредственно, а затем разбив на стадии. Соответствующие термохимические уравнения будут иметь вид:



Складывая последние три термохимические уравнения, отвечающие проведению реакции по стадиям, получим суммарное уравнение горения метана:



Согласно закону Гесса, $-74,9 + 393,5 + 571,6 = x$, откуда теплота сгорания метана $x = 890,2$ кДж.

Рассмотренный пример иллюстрирует практически важное следствие закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования получающихся веществ за вычетом суммы теплот образования исходных веществ*. Оба суммирования производятся с учетом числа молей участвующих в реакции веществ в соответствии с ее уравнением.

57. Скорость химической реакции. Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за малые доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни; известны реакции, требующие для своего протекания несколько лет, десятилетий и еще более длительных отрезков времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например, при повышенных температурах, протекать быстро, а в других, — например, при охлаждении, — медленно; при этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Знание скоростей химических реакций имеет очень большое научное и практическое значение. Например, в химической промышленности при производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят размеры и производительность аппаратуры, количество вырабатываемого продукта.

При рассмотрении вопроса о скорости реакции необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе (гомогенные реакции), и реакции, протекающие в гетерогенной системе (гетерогенные реакции).

Системой в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ. При этом системе противопоставляется внешняя среда — вещества, окружающие систему. Обычно система физически отграничена от среды.

Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенной называется система, состоящая из одной фазы, гетерогенной — система, состоящая из нескольких фаз. Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.

Примером гомогенной системы может служить любая газовая смесь (все газы при не очень высоких давлениях неограниченно растворяются друг в друге), хотя бы смесь азота с кислородом. Другим примером гомогенной системы может служить раствор нескольких веществ в одном растворителе, например раствор хлорида натрия, сульфата магния, азота и кислорода в воде. В каждом из этих двух случаев система состоит только из одной фазы: из газовой фазы в первом примере и из водного раствора во втором.

В качестве примеров гетерогенных систем можно привести следующие системы: вода со льдом, насыщенный раствор с осадком, уголь и сера в атмосфере воздуха. В последнем случае система состоит из трех фаз: двух твердых и одной газовой.

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы. Например, при сливании (и перемешивании) растворов серной кислоты и тиосульфата натрия помутнение, вызываемое появлением серы, наблюдается во всем объеме раствора:



Если реакция протекает между веществами, образующими гетерогенную систему, то она может идти только на поверхности раздела фаз, образующих систему. Например, растворение металла в кислоте



может протекать только на поверхности металла, потому что только здесь соприкасаются друг с другом оба реагирующих вещества. В связи с этим скорость гомогенной реакции и скорость гетерогенной реакции определяются различно.

Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы.*

Оба эти определения можно записать в математической форме. Введем обозначения: $v_{\text{гом}} — скорость реакции в гомогенной системе; v_{\text{гетерог}} — скорость реакции в гетерогенной системе; n — число молей какого-либо из получающихся при реакции веществ; V — объем системы; t — время; S — площадь поверхности фазы, на которой протекает реакция; \Delta — знак приращения (\Delta n = n_2 - n_1; \Delta t = t_2 - t_1). Тогда:$

$$v_{\text{гом}} = \Delta n / (V \Delta t); \quad v_{\text{гетерог}} = \Delta n / (S \Delta t)$$

Первое из этих уравнений можно упростить. Отношение количества вещества (n) к объему (V) системы представляет собою молярную концентрацию (C) данного вещества: $n/V = C$, откуда $\Delta n/V = \Delta C$ и окончательно:

$$v_{\text{гом}} = \Delta C / \Delta t$$

Последнее уравнение является математическим выражением другого определения скорости реакции в гомогенной системе: *ско-*

* Площадь поверхности твердого тела не всегда легко измерять. Поэтому иногда скорость гетерогенной реакции относят не к единице площади поверхности, а к единице массы или объема твердой фазы.

ростью реакции в гомогенной системе называется изменение концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции, происходящее за единицу времени.

Как уже говорилось, при практическом использовании химических реакций весьма важно знать, с какой скоростью будет протекать данная реакция в тех или иных условиях, и как нужно изменить эти условия для того, чтобы реакция протекала с требуемой скоростью. Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется химической кинетикой.

К важнейшим факторам, влияющим на скорость реакции, относятся следующие: природа реагирующих веществ, их концентрации, температура, присутствие в системе катализаторов. Скорость некоторых гетерогенных реакций зависит также от интенсивности движения жидкости или газа около поверхности, на которой происходит реакция.

58. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ. Необходимым условием того, чтобы между частицами (молекулами, ионами) исходных веществ произошло химическое взаимодействие, является их столкновение друг с другом (соударение). Точнее говоря, частицы должны сблизиться друг с другом настолько, чтобы атомы одной из них испытывали бы действие электрических полей, создаваемых атомами другой. Только при этом станут возможны те переходы электронов и перегруппировки атомов, в результате которых образуются молекулы новых веществ — продуктов реакции. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ.

Число соударений, в свою очередь, тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ или, что то же самое, чем больше произведение концентраций реагирующих веществ. Так, скорость реакции



пропорциональна произведению концентрации вещества А на концентрацию вещества В. Обозначая концентрации веществ А и В соответственно через [А] и [В], можно написать

$$v = k[A][B]$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости данной реакции.

Полученное соотношение выражает закон действия масс для химической реакции, протекающей при столкновении двух частиц: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Этот закон открыт опытным путем К. Гульдбергом и П. Вааге (Норвегия) в 1867 г.

Гораздо реже реакция осуществляется в результате одновременного столкновения трех реагирующих частиц. Например, реакция типа



может протекать путем тройного столкновения:



Тогда в соответствии с законом действия масс можно записать:

$$v = k[A][A][B], \text{ т. е. } v = k[A]^2[B]$$

Как видно, в этом случае концентрация каждого из реагирующих веществ входит в выражение скорости реакции в степени, равной соответствующему коэффициенту в уравнении реакции.

Вероятность одновременного столкновения более чем трех частиц крайне мала. Поэтому сложные реакции, уравнения которых содержат большое число частиц, представляют собой совокупность последовательно или параллельно протекающих процессов, каждый из которых происходит, как правило, при столкновении двух частиц или в результате распада отдельной частицы. В подобных случаях закон действия масс применим только к каждой отдельной стадии реакции, но не к реакции в целом.

Величина константы скорости k зависит от природы реагирующих веществ, от температуры и от присутствия катализаторов, но не зависит от концентраций веществ.

В качестве примера приложения закона действия масс можно привести уравнение зависимости скорости реакции окисления оксида азота (II)



от концентраций NO и O_2 :

$$v = k[NO]^2[O_2]$$

В случае гетерогенных реакций в уравнения закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости. Например, для реакции горения угля



закон действия масс запишется так:

$$v = k' \cdot \text{const} \cdot [O_2] = k[O_2]$$

где $k = k' \cdot \text{const}$.

59. Зависимость скорости реакции от температуры и от природы реагирующих веществ. Молекулярно-кинетическая теория газов и жидкостей дает возможность подсчитать число соударений между

молекулами тех или иных веществ при определенных условиях. Если воспользоваться результатами таких подсчетов, то окажется, что число столкновений между молекулами веществ при обычных условиях столь велико, что все реакции должны протекать практически мгновенно. Однако в действительности далеко не все реакции заканчиваются быстро. Это противоречие можно объяснить, если предположить, что не всякое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к образованию продукта реакции, того чтобы произошла реакция, т. е. чтобы образовались новые молекулы, необходимо сначала разорвать или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ. На это надо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся молекулы не обладают такой энергией, то столкновение будет неэффективным — не приведет к образованию новой молекулы. Если же кинетическая энергия сталкивающихся молекул достаточна для ослабления или разрыва связей, то столкновение может привести к перестройке атомов и к образованию молекулы нового вещества.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется энергией активации данной реакции. Энергию активации выражают в кДж/моль. Молекулы, обладающие такой энергией, называются активными молекулами.

С ростом температуры число активных молекул возрастает. Отсюда следует, что и скорость химической реакции должна увеличиваться с повышением температуры. Действительно, при возрастании температуры химические реакции протекают быстрее.

Для того чтобы лучше понять ускоряющее действие температуры на химические реакции, рассмотрим, как распределяются молекулы вещества по величине их энергии. В качестве примера на рис. 63 показано такое распределение для газа, находящегося при постоянной температуре. По горизонтальной оси отложена энергия E одной молекулы газа, а по вертикальной — доля общего числа молекул, обладающих энергией, лежащей в узком интервале от E до $E + \Delta E$, деленная на величину этого интервала ΔE . Если общее число молекул газа обозначать через N , а их долю, обладающую энергией, лежащей в указанном интервале, через $\Delta N/N$, то откладываемая по оси ординат величина будет равна $\Delta N/(N\Delta E)$.

Рассмотрим столбик шириной ΔE и высотой, равной ординате кривой (см. рис. 63). Площадь такого столбика будет равна $\Delta E \cdot \Delta N/(N\Delta E) = \Delta N/N$, т. е. доле молекул, энергия которых лежит в интервале ΔE . Аналогично площадь, ограниченная кривой, двумя ординатами (например, ординатами, отвечающими значениям энергии E_1 и E_2) и осью абсцисс (участок $E_1 A B E_2$ на рис. 63), равна доле молекул газа, энергия которых лежит в данном промежутке — в нашем случае в промежутке от E_1 до E_2 . Точно так же площадь, лежащая под кривой и ограниченная слева ординатой (например, ординатой, отвечающей E_1), равна доле молекул, энергия которых

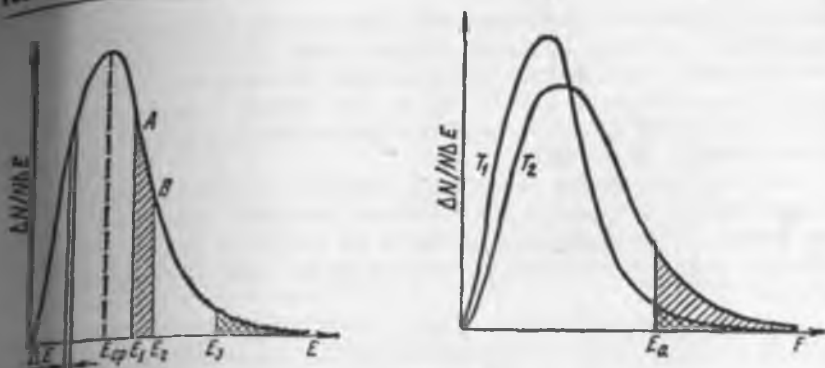


Рис. 63. Распределение молекул газа по кинетической энергии.

Площадь участка $E_1 A B E_2$ равна доле молекул, энергия которых находится в интервале от E_1 до E_2 . Площадь участка, покрытого сеткой, равна доле молекул, энергия которых превышает E_2 .

Рис. 64. Распределение молекул газа по кинетической энергии для двух температур T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$).

E — энергия активации. Площади заштрихованных участков выражают доли активных молекул при температурах T_1 и T_2 .

превышает значение E_2 (участок па рис. 63, покрытый сеткой). Площадь, ограниченная всей кривой и осью абсцисс, равна единице.

Кривая на рис. 63 показывает, что молекулы газа, находящегося при постоянной температуре, обладают различной энергией. Наибольшая часть их имеет энергию, равную некоторой средней величине $E_{ср}$ или близкую к ней. Но имеются молекулы, энергия которых больше или меньше $E_{ср}$. При этом, чем сильнее отличается энергия от $E_{ср}$, т. е. чем дальше от максимума расположена точка кривой, тем меньшая доля молекул газа обладает такой энергией.

Как изменится кривая при изменении температуры? На рис. 64 показаны две кривые, отвечающие одному и тому же количеству газа, находящегося при температуре T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$). Видно, что кривая, относящаяся к температуре T_2 , смещена вправо — в сторону более высоких энергий.

Если на рис. 64 отметить энергию активации E_a какой-либо реакции, протекающей с участием данного газа, то будет видно, что доля молекул газа, энергия которых превышает E_a , резко возрастает с повышением температуры.

Возрастание скорости реакции с ростом температуры принято характеризовать температурным коэффициентом скорости реакции — числом, показывающим, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры системы на 10 градусов. Температурный коэффициент различных реакций различен. При обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4. Это на первый

взгляд небольшое значение температурного коэффициента обуславливает, однако, большое возрастание скорости реакции при значительном повышении температуры. Например, если температурный коэффициент равен 2,9, то при возрастании температуры на 100 градусов скорость реакции увеличивается в $2,9^{10}$, т. е. приблизительно в 50 000 раз.

Энергия активации различных реакций различна. Ее величина является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Для некоторых реакций энергия активации мала, для других, наоборот, велика.

Если энергия активации очень мала (меньше 40 кДж/моль), то это означает, что значительная часть столкновений между частицами реагирующих веществ приводит к реакции. Скорость такой реакции велика. Примером реакций, энергия активации которых ничтожно мала, могут служить ионные реакции в растворах, сводящиеся обычно к взаимодействию разноименно заряженных ионов; опыт показывает, что такие реакции протекают практически мгновенно.

Напротив, если энергия активации реакции очень велика (больше 120 кДж/моль), то это означает, что лишь очень малая часть столкновений взаимодействующих частиц приводит к протеканию химической реакции. Скорость подобной реакции очень мала. Примером реакции, имеющей высокую энергию активации, является реакция синтеза аммиака:



Эта реакция при обычных температурах протекает столь медленно, что заметить ее протекание практически невозможно.

Наконец, если энергия активации реакции не очень мала и не очень велика (40—120 кДж/моль), то такая реакция будет протекать не очень быстро и не очень медленно. Скорость такой реакции можно измерить. Примером реакции, протекающей с измеримой скоростью, может служить приведенная выше реакция разрушения тиосульфата натрия серной кислотой (см. стр. 164).

Реакции, требующие для своего протекания заметной энергии активации, начинаются с разрыва или с ослабления связей между атомами в молекулах исходных веществ. При этом вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Это состояние называется активированным комплексом. Именно для его образования необходима энергия активации. Неустойчивый активированный комплекс существует очень короткое время. Он распадается с образованием продуктов реакции; при этом энергия выделяется.

В простейшем случае активированный комплекс представляет собою конфигурацию атомов, в которой ослаблены старые связи

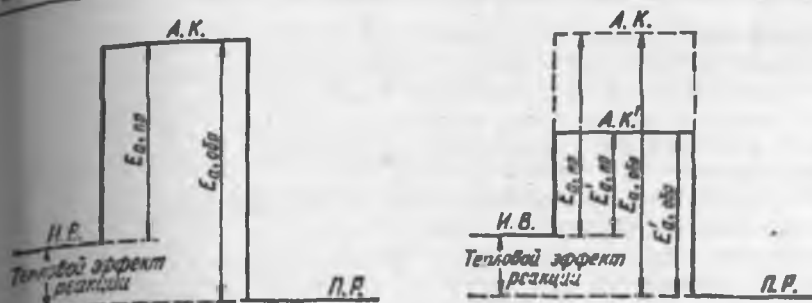


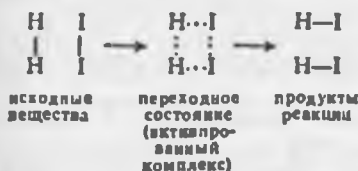
Рис. 62. Энергетическая схема реакции:

Н. В. — исходные вещества; А. К. — активированный комплекс; П. Р. — продукты реакции; $E_{a,пр}$ — энергия активации прямой реакции; $E_{a,обр}$ — энергия активации обратной реакции.

Рис. 63. Энергетическая схема реакции, протекающей с участием катализатора:

Н. В. — исходные вещества; А. К. — активированный комплекс без катализатора; А. К'. — активированный комплекс в присутствии катализатора; П. Р. — продукты реакции; $E_{a,пр}$ — энергия активации прямой реакции без катализатора; $E_{a,пр'}$ — то же в присутствии катализатора; $E_{a,обр}$ — энергия активации обратной реакции без катализатора; $E_{a,обр'}$ — то же в присутствии катализатора.

и образуются новые. Примером может служить схема реакции синтеза водоводорода:



Активированный комплекс возникает в качестве промежуточного состояния в ходе как прямой, так и обратной реакции. Энергетически он отличается от исходных веществ на величину энергии активации прямой реакции, а от конечных — на энергию активации обратной реакции. Эти соотношения показаны на рис. 65; видно, что разность энергий активации прямой и обратной реакции равна тепловому эффекту реакции.

60. Катализ. Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются катализаторами. Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется катализом. Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются каталитическими.

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии энергетически более доступны. Иначе говоря, в присутствии катализатора возникают другие акти-

вированные комплексы, причем для их образования требуется меньше энергии, чем для образования активированных комплексов, возникающих без катализатора. Таким образом, энергия активации реакции понижается; некоторые молекулы, энергия которых была недостаточна для активных столкновений, теперь оказываются активными.

Соотношения между энергиями активации реакции в присутствии катализатора и без него показаны на рис. 66. Из рис. 66 ясно, что катализатор снижает энергию активации прямой и обратной реакции на одну и ту же величину. Отсюда следует, что катализатор в одно и то же число раз ускоряет и прямую, и обратную реакцию.

Соотношение между количеством активных молекул в присутствии и в отсутствие катализатора показано на рис. 67.

Для ряда реакций промежуточные соединения изучены; как правило, они представляют собою весьма активные нестойкие продукты.

В химической промышленности катализаторы применяются весьма широко. Под влиянием катализаторов реакции могут ускоряться в миллионы раз и более. В некоторых случаях под действием катализаторов могут возбуждаться такие реакции, которые без них в данных условиях практически не протекают.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

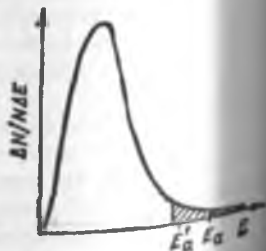
В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

Примером гомогенного катализа может служить каталитическое разложение пероксида водорода в водном растворе на воду и кислород. Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , катализирующие разложение пероксида водорода, образуют с ним промежуточные соединения, которые далее распадаются с выделением кислорода.

Широкое применение в химической промышленности находит гетерогенный катализ. Большая часть продукции, вырабатываемой в настоящее время этой промышленностью, получается с помощью гетерогенного катализа. При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Отсюда следует, что активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. Для того чтобы иметь большую («развитую») поверхность, катализатор должен обладать

Рис. 67. Влияние катализатора на число активных молекул:

E_a — энергия активации без катализатора; E'_a — то же в присутствии катализатора. Площадь заштрихованного участка правее E_a равна доле активных молекул без катализатора, площадь участка правее E'_a — доле активных молекул в присутствии катализатора.



пористой структурой или находиться в сильно раздробленном (высокодисперсном) состоянии. При практическом применении катализатор обычно наносят на носитель, имеющий пористую структуру (пемза, асбест и др.).

Как и в случае гомогенного катализа, при гетерогенном катализе реакция протекает через активные промежуточные соединения. Но здесь эти соединения представляют собой поверхностные соединения катализатора с реагирующими веществами. Проходя через ряд стадий, в которых участвуют эти промежуточные соединения, реакция заканчивается образованием конечных продуктов, а катализатор в результате не расходуется.

В качестве примеров гетерогенно-каталитических реакций можно указать на окисление диоксида серы в триоксид при контактном методе производства серной кислоты, синтез аммиака, окисление аммиака при производстве азотной кислоты.

Очень большую роль играет катализ в биологических системах. Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительной системе, в крови и в клетках животных и человека, являются каталитическими реакциями. Катализаторы, называемые в этом случае ферментами, представляют собой простые или сложные белки. Так, слюна содержит фермент пталин, который катализирует превращение крахмала в сахар. Фермент, имеющийся в желудке, — пепсин — катализирует расщепление белков. В организме человека находится около 30 000 различных ферментов; каждый из них служит эффективным катализатором соответствующей реакции.

61. Скорость реакции в гетерогенных системах. Гетерогенные реакции имеют большое значение в технике. Достаточно вспомнить, что к ним принадлежат, например, горение твердого топлива, коррозия металлов и сплавов.

Рассматривая гетерогенные реакции, нетрудно заметить, что они тесно связаны с процессами переноса вещества. В самом деле, для того, чтобы реакция, например, горения угля могла протекать, необходимо, чтобы диоксид углерода, образующийся при этой реакции, все время удалялся бы от поверхности угля, а новые количества кислорода подходили бы к ней. Оба процесса (отвод CO_2 от поверхности угля и подвод O_2 к ней) осуществляются путем конвекции (перемещения массы газа или жидкости) и диффузии.

Таким образом, в ходе гетерогенной реакции можно выделить по меньшей мере три стадии:

1. Подвод реагирующего вещества к поверхности;
2. Химическая реакция на поверхности;
3. Отвод продукта реакции от поверхности.

При установившемся режиме реакции все три стадии ее протекают с равными скоростями. При этом во многих случаях энергия активации реакции невелика, и вторая стадия (собственно

химическая реакция) могла бы протекать очень быстро, если бы подвод реагирующего вещества к поверхности и отвод продуктов от нее тоже происходили бы достаточно быстро. Следовательно, скорость таких реакций определяется скоростью переноса вещества. Можно ожидать, что при усилении конвекции скорость реакции будет возрастать. Опыт подтверждает это предположение. Так, реакция горения угля



химическая стадия которой требует небольшой энергии активации, протекает тем быстрее, чем интенсивнее подается к углю кислород (или воздух).

Однако не во всех случаях скорость гетерогенной реакции определяется скоростью переноса вещества. Определяющей стадией реакций, энергия активации которых велика, является вторая стадия — собственно химическая реакция. Естественно, что скорость протекания таких реакций не будет возрастать при усилении перемешивания. Например, реакция окисления железа кислородом влажного воздуха не ускоряется при увеличении подачи воздуха к поверхности металла, поскольку здесь энергия активации химической стадии процесса значительна.

Стадия, определяющая скорость протекания реакции, называется лимитирующей стадией. В первом примере лимитирующей стадией является перенос вещества, во втором — собственно химическая реакция.

62. Цепные реакции. До сих пор мы рассматривали химические реакции, протекающие сравнительно просто. В таких реакциях каждый элементарный акт взаимодействия — каждое столкновение между активными молекулами реагирующих веществ — протекает независимо от результатов предшествующих элементарных актов. Образование макроскопических количеств продукта реакции является здесь результатом большого количества этих независимых друг от друга актов.

Существует, однако, обширная группа реакций, протекающих более сложно. В этих реакциях возможность протекания каждого элементарного акта сопряжена с успешным исходом предыдущего акта и, в свою очередь, обуславливает возможность последующего. Здесь образование макроскопических количеств продукта реакции представляет собой результат цепи элементарных актов взаимодействия. Такие реакции называются **цепными**.

Цепные реакции протекают с участием активных центров — атомов, ионов или радикалов (осколков молекул), обладающих неспаренными электронами и проявляющих, вследствие этого, очень высокую реакционную активность. Роль активных

центров могут играть, например, атомы $\text{H}\cdot$, $\cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot$, $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot$ и группы атомов $\cdot\ddot{\text{O}}\text{:H}$, $\text{H}\text{:}\ddot{\text{C}}\text{:H}$.

H

При актах взаимодействия активных центров с молекулами исходных веществ образуются молекулы продукта реакции, а также новые активные частицы — новые активные центры, способные к акту взаимодействия. Таким образом, активные центры служат создателями цепей последовательных превращений веществ.

Простым примером цепной реакции может служить реакция синтеза хлороводорода



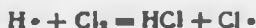
Эта реакция вызывается действием света. Поглощение кванта лучистой энергии $h\nu$ молекулой хлора приводит к ее возбуждению — к появлению в ней энергичных колебаний атомов. Если энергия колебаний превышает энергию связи между атомами, то молекула распадается. Этот процесс фотохимической диссоциации можно выразить уравнением:



Образующиеся атомы хлора легко реагируют с молекулами водорода:



Атом водорода, в свою очередь, легко реагирует с молекулой хлора:



Эта последовательность процессов продолжается дальше: в рассматриваемом случае число звеньев может достигать 100 000. Иначе говоря, один поглощенный квант света приводит к образованию до ста тысяч молекул HCl . Заканчивается цепь при столкновении свободного атома со стенкой сосуда, в котором происходит реакция. Цепь может закончиться также при таком соударении двух активных частиц и одной неактивной, в результате которого активные частицы соединяются в молекулу, а выделяющаяся энергия уносится неактивной частицей. В подобных случаях происходит обрыв цепи.

Таков механизм цепной неразветвленной реакции: при каждом элементарном взаимодействии один активный центр образует кроме молекулы продукта реакции один новый активный центр.

* Обычно при обозначении активных частиц указывают точками только валентные электроны, например: $\text{H}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\ddot{\text{O}}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3$.

В двадцатых годах XX века Н. Н. Семенов * совместно с со- трудниками, изучая кинетику различных процессов, открыл явление, необъяснимые на основе существовавших в то время представлений о механизме химических реакций. Для их объяснения Н. Н. Семенов выдвинул теорию разветвленных цепных реакций, в ходе которых взаимодействие свободного радикала с молекулой исходного вещества приводит к образованию не одного, а двух или большего числа новых активных центров. Один из них продолжает старую цепь, а другие дают начало новым; цепь разветвляется, и реакция прогрессивно ускоряется.

К разветвленным цепным реакциям относятся, например, реакция образования воды из простых веществ. Экспериментально установлен и подтвержден расчетами следующий механизм этой реакции. В смеси водорода с кислородом при нагревании или пропускании электрического разряда происходит взаимодействие молекул этих газов с образованием двух гидроксильных радикалов:



Радикалы $\cdot\text{OH}$ легко реагируют с молекулой водорода



что приводит к образованию молекулы воды и свободного атома водорода. Последний реагирует с молекулой O_2 , давая уже две новых активных частицы:



Атом кислорода, реагируя с молекулой H_2 , в свою очередь, может породить два новых активных центра:



Таким образом происходит прогрессивное увеличение числа активных частиц и, если обрывы цепей не препятствуют этому процессу, скорость реакции резко возрастает.

По цепному механизму протекают такие важные химические реакции, как горение, взрывы, процессы окисления углеводородов (получение спиртов, альдегидов, кетонов, органических кислот) и реакции полимеризации. Поэтому теория цепных реакций служит научной основой ряда важных отраслей техники и химической технологии.

К цепным процессам относятся и ядерные цепные реакции, протекающие, например, в атомных реакторах или при взрыве атомной бомбы. Здесь роль активной частицы играет нейтрон, проникновение которого в ядро атома может приводить

* Николай Николаевич Семенов (род. в 1896 г.) советский академик, лауреат Ленинской, Государственной и Нобелевской премий, Герой Социалистического Труда. Им разработана и экспериментально обоснована теория цепных реакций и создана на ее основе теория воспламенения и взрывов, имеющая большое практическое значение.

к его распаду, сопровождающемуся выделением большой энергии и образованием новых свободных нейтронов, продолжающих цепь ядерных превращений.

63. **Необратимые и обратимые реакции.** Химическое равновесие. Все химические реакции можно разбить на две группы: необратимые и обратимые реакции. Необратимые реакции протекают до конца — до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Обратимые реакции протекают не до конца: при обратной реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Это различие связано с тем, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

Рассмотрим два примера.

Пример 1. Взаимодействие между цинком и концентрированной азотной кислотой протекает согласно уравнению:



При достаточном количестве азотной кислоты реакция закончится только тогда, когда весь цинк растворится. Кроме того, если попытаться провести эту реакцию в обратном направлении — пропустить диоксид азота через раствор нитрата цинка, то металлического цинка и азотной кислоты не получится — данная реакция не может протекать в обратном направлении. Таким образом, взаимодействие цинка с азотной кислотой — необратимая реакция.

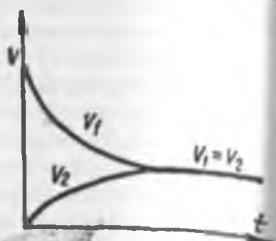
Пример 2. Синтез аммиака протекает согласно уравнению:



Если смешать один моль азота с тремя молями водорода, осуществить в системе условия, благоприятствующие протеканию реакции, и по истечении достаточного времени произвести анализ газовой смеси, то результаты анализа покажут, что в системе будет присутствовать не только продукт реакции (аммиак), но и исходные вещества (азот и водород). Если теперь в те же условия в качестве исходного вещества поместить не азото-водородную смесь, а аммиак, то можно будет обнаружить, что часть аммиака разложится на азот и водород, причем конечное соотношение между количествами всех трех веществ будет такое же, как в том случае, когда исходили из смеси азота с водородом. Таким образом, синтез аммиака — обратимая реакция.

В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства можно ставить стрелки; они символизируют протекание реакции как в прямом, так и обратном направлениях.

На рис. 68 показано изменение скоростей прямой и обратной реакций с течением времени. Вначале, при смешении исходных веществ, скорость прямой реакции велика, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере протекания реакции исходные ве-

Рис. 63. Изменение скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций с течением времени (t).

щества расходуются и их концентрации падают. В результате этого уменьшается скорость прямой реакции. Одновременно появляются продукты реакции, и их концентрация возрастает. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает химическое равновесие. Так, в последнем примере устанавливается равновесие между азотом, водородом и аммиаком.

Химическое равновесие называют динамическим равновесием. Этим подчеркивается, что при равновесии протекают и прямая, и обратная реакции, но их скорости одинаковы, вследствие чего изменений в системе не заметно.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая константой химического равновесия. Рассмотрим ее на примере реакции синтеза водорода:



Согласно закону действия масс, скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций выражаются уравнениями*:

$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]; \quad v_2 = k_2[\text{HI}]^2$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны друг другу, откуда

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$$

или

$$k_1/k_2 = [\text{HI}]^2/[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Отношение констант скорости прямой и обратной реакций тоже представляет собой константу. Она называется константой равновесия данной реакции (K):

$$k_1/k_2 = K$$

Отсюда окончательно

$$[\text{HI}]^2/[\text{H}_2][\text{I}_2] = K$$

В левой части этого уравнения стоят те концентрации взаимодействующих веществ, которые устанавливаются при равновесии — равновесные концентрации. Правая же часть уравнения представляет собой постоянную (при постоянной температуре) величину.

* Система рассматривается при повышенных температурах, когда вода находится в состоянии пара.

Можно показать, что в общем случае обратимой реакции



константа равновесия выразится уравнением:

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Здесь большие буквы обозначают формулы веществ, а маленькие — коэффициенты в уравнении реакции.

Таким образом, при постоянной температуре константа равновесия обратимой реакции представляет собой постоянную величину, показывающую то соотношение между концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель), которое устанавливается при равновесии.

Уравнение константы равновесия показывает, что в условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собою. Изменение концентрации любого из этих веществ влечет за собою изменения концентраций всех остальных веществ; в итоге устанавливаются новые концентрации, но соотношение между ними вновь отвечает константе равновесия.

Численное значение константы равновесия в первом приближении характеризует выход * данной реакции. Например, при $K \gg 1$ выход реакции велик, потому что при этом

$$[P]^p [Q]^q \dots \gg [A]^a [B]^b \dots$$

т. е. при равновесии концентрации продуктов реакции много больше концентраций исходных веществ, а это и означает, что выход реакции велик. При $K \ll 1$ (по аналогичной причине) выход реакции мал.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия, так же как и в выражение закона действия масс (см. § 58), входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе. Например, для реакции



константа равновесия имеет вид:

$$K = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2]$$

Величина константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры. От присутствия катализаторов она не зависит. Как уже сказано, константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакции. Поскольку катализатор изменяет энергию активации и прямой, и обратной

* Выходом реакции называется отношение количества получаемого вещества к тому его количеству, которое получилось бы при протекании реакции до конца.

реакций на одну и ту же величину (см. § 60), то на отношение констант их скорости он не оказывает влияния. Поэтому катализатор не влияет на величину константы равновесия и, следовательно, не может ни увеличить, ни снизить выход реакции. Он может лишь ускорить или замедлить наступление равновесия.

64. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье
Если система находится в состоянии равновесия, то она будет пребывать в нем до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. Если же условия изменятся, то система выйдет из равновесия — скорости прямого и обратного процессов изменятся неодинаково — будет протекать реакция. Наибольшее значение имеют случаи нарушения равновесия вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, давления или температуры.

Рассмотрим каждый из этих случаев.

Нарушение равновесия вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, участвующих в реакции. Пусть водород, диоксид азота и пары воды находятся в равновесии друг с другом при определенных температуре и давлении. Введем в систему дополнительно некоторое количество водорода. Согласно закону действия масс, увеличение концентрации водорода повлечет за собой увеличение скорости прямой реакции — реакции синтеза H_2O , тогда как скорость обратной реакции не изменится. В прямом направлении реакция будет теперь протекать быстрее, чем в обратном. В результате этого концентрации водорода и паров воды будут уменьшаться, что повлечет за собою замедление прямой реакции, а концентрация H_2O будет возрастать, что вызовет ускорение обратной реакции. Через некоторое время скорости прямой и обратной реакций вновь сравняются — установится новое равновесие. Но при этом концентрация H_2O будет теперь выше, чем она была до добавления H_2 , а концентрация H_2 — ниже.

Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением или сдвигом равновесия. Если при этом происходит увеличение концентраций веществ, стоящих в правой части уравнения (и, конечно, одновременно уменьшение концентраций веществ, стоящих слева), то говорят, что равновесие смещается вправо, т. е. в направлении течения прямой реакции; при обратном изменении концентраций говорят о смещении равновесия влево — в направлении обратной реакции. В рассмотренном примере равновесие сместилось вправо. При этом то вещество (H_2), увеличение концентрации которого вызвало нарушение равновесия, вступило в реакцию — его концентрация понизилась.

Таким образом, при увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при уменьшении концентрации

какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

Нарушение равновесия вследствие изменения давления (путем уменьшения или увеличения объема системы). Когда в реакции участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении объема системы.

Рассмотрим влияние давления на реакцию между монооксидом азота и кислородом:



Пусть смесь газов NO , O_2 и NO_2 находится в химическом равновесии при определенной температуре и давлении. Не изменяя температуры, увеличим давление так, чтобы объем системы уменьшился в 2 раза. В первый момент парциальные давления и концентрации всех газов возрастут вдвое, но при этом изменится соотношение между скоростями прямой и обратной реакций — равновесие нарушится.

В самом деле, до увеличения давления концентрации газов имели равновесные значения $[\text{NO}]_{\text{равн}}$, $[\text{O}_2]_{\text{равн}}$ и $[\text{NO}_2]_{\text{равн}}$, а скорости прямой и обратной реакций были одинаковы и определялись уравнениями:

$$v_1 = k_1 [\text{O}_2]_{\text{равн}} [\text{NO}]_{\text{равн}}^2; \quad v_2 = k_2 [\text{NO}_2]_{\text{равн}}^2$$

В первый момент после сжатия концентрации газов увеличатся вдвое по сравнению с их исходными значениями и будут равны соответственно $2[\text{NO}]_{\text{равн}}$, $2[\text{O}_2]_{\text{равн}}$ и $2[\text{NO}_2]_{\text{равн}}$. При этом скорости прямой и обратной реакций будут определяться уравнениями:

$$v'_1 = k_1 2[\text{O}_2]_{\text{равн}} (2[\text{NO}]_{\text{равн}})^2 = 8k_1 [\text{O}_2]_{\text{равн}} [\text{NO}]_{\text{равн}}^2 = 8v_1$$

$$v'_2 = k_2 (2[\text{NO}_2]_{\text{равн}})^2 = 4k_2 [\text{NO}_2]_{\text{равн}}^2 = 4v_2$$

Таким образом, в результате увеличения давления скорость прямой реакции возросла в 8 раз, а обратной — только в 4 раза. Равновесие в системе нарушится — прямая реакция будет преобладать над обратной. После того как скорости сравняются, вновь установится равновесие, но количество NO_2 в системе возрастет — равновесие сместится вправо.

Нетрудно видеть, что неодинаковое изменение скоростей прямой и обратной реакций связано с тем, что в левой и в правой частях уравнения рассматриваемой реакции различно число молекул газов: одна молекула кислорода и две молекулы монооксида азота (всего три молекулы газов) превращаются в две молекулы газа — диоксида азота. Давление газа есть результат ударов его молекул о стенки сосуда; при прочих равных условиях давление газа тем выше, чем больше молекул заключено в данном объеме газа. Поэтому реакция, протекающая с увеличением числа молекул газов, приводит к возрастанию давления, а реакция, протекающая с умень-

шением числа молекул газов, — к его понижению. Помня об этом, вывод о влиянии давления на химическое равновесие можно сформулировать так:

При увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т. е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов, т. е. в сторону увеличения давления.

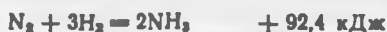
В том случае, когда реакция протекает без изменения числа молекул газов, равновесие не нарушается при сжатии или при расширении системы. Например, в системе



равновесие не нарушается при изменении объема; выход HI не зависит от давления.

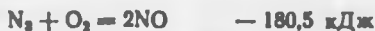
Нарушение равновесия вследствие изменения температуры. Равновесие подавляющего большинства химических реакций сдвигается при изменении температуры. Фактором, который определяет направление смещения равновесия, является при этом знак теплового эффекта реакции. Можно показать, что *при повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, а при понижении — в направлении экзотермической реакции.*

Так, синтез аммиака представляет собой экзотермическую реакцию



Поэтому при повышении температуры равновесие в системе $\text{N}_2\text{—N}_2\text{—NH}_3$ сдвигается влево — в сторону разложения аммиака, так как этот процесс идет с поглощением теплоты.

Наоборот, синтез оксида азота (II) представляет собой эндотермическую реакцию:



Поэтому при повышении температуры равновесие в системе $\text{N}_2\text{—O}_2\text{—NO}$ сдвигается вправо — в сторону образования NO.

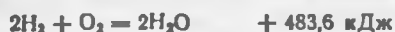
Закономерности, которые проявляются в рассмотренных примерах нарушения химического равновесия, представляют собой частные случаи общего принципа, определяющего влияние различных факторов на равновесные системы. Этот принцип, известный под названием принципа Ле Шателье, в применении к химическим равновесиям можно сформулировать так:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится.

Действительно, при введении в систему одного из веществ, участвующих в реакции, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества. При повышении давления оно смещается так, что давление в системе снижается; при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции — температура в системе падает.

Принцип Ле Шателье распространяется не только на химические, но и на различные физико-химические равновесия. Смещение равновесия при изменении условий таких процессов, как кипение, кристаллизация, растворение, происходит в соответствии с принципом Ле Шателье.

65. Факторы, определяющие направление протекания химических реакций. В предыдущих параграфах мы рассмотрели несколько примеров, показывающих, что при определенных условиях каждая химическая реакция самопроизвольно протекает в определенном направлении. Так, при низких температурах экзотермическая реакция образования парообразной воды



практически нацело протекает в прямом направлении*. Но при высоких температурах эта реакция начинает идти в обратном направлении: водяной пар разлагается на водород и кислород. Во всех случаях в результате реакции может быть достигнуто состояние устойчивого химического равновесия, но само положение равновесия при разных условиях оказывается различным.

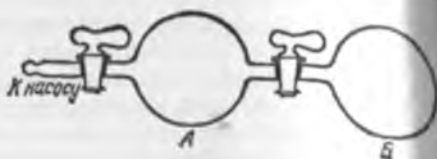
Возникает вопрос: в чем причина определенной направленности химических процессов, какие факторы обуславливают то или иное состояние химического равновесия?

Известно, что в механических системах устойчивое равновесие соответствует минимуму потенциальной энергии системы. Так, шарик самопроизвольно скатывается из положения *a* на наклонной поверхности (рис. 69), причем его потенциальная энергия переходит сначала в кинетическую энергию движения шарика как целого, а затем в энергию теплового движения молекул. В положении *б* шарик находится в равновесии.

Естественно предположить, что и химические процессы должны самопроизвольно протекать в направлении уменьшения внутренней энергии системы, т.е. в направлении, отвечающем положительному тепловому эффекту реакции. Действительно, опыт показывает, что при обычных условиях самопроизвольно протекают преимущественно экзотермические реакции.

Однако попытка объяснить направленность химических процессов только стремлением к минимуму внутренней энергии приводит

* В отсутствие катализатора скорость этой реакции при обычных условиях крайне мала. Однако при наличии катализатора (например, платинированного вещества) процесс образования воды протекает с большой скоростью.

Рис. 69. Шарик самопроизвольно скатывается из положения *а* в положение *б*.Рис. 70. Сосуд, состоящий из двух частей: в части *А* находится разреженный газ, в части *Б* — вакуум.

к противоречиям с фактами. Так, уже при обычных температурах самопроизвольно протекают эндотермические процессы растворения многих солей и некоторые эндотермические химические реакции. С повышением температуры все большее число реакций начинает самопроизвольно протекать в направлении эндотермического процесса; примерами таких реакций могут служить упомянутое выше разложение воды или протекающий при высоких температурах синтез оксида азота (II):



Более того, принцип стремления к минимуму внутренней энергии требует, чтобы все экзотермические реакции доходили до конца, т. е. исключает возможность обратимых реакций; однако такие реакции реально существуют.

Вспомним теперь, что среди механических систем имеются такие, поведение которых тоже нельзя описать только направленностью процессов к достижению минимума потенциальной энергии. Это системы, состоящие из очень большого числа частиц. Например, молекулы, входящие в состав воздуха, распределяются вокруг Земли в виде атмосферы многокилометровой толщины, но не падают на Землю, хотя минимуму потенциальной энергии каждой молекулы соответствует наиболее низкое ее положение.

Из громадного числа частиц состоят и химические системы. Поэтому неудивительно, что и здесь тенденция к достижению минимума внутренней энергии не является единственным фактором, определяющим их поведение.

Для того чтобы составить представление о втором факторе, влияющем на направление реакций, рассмотрим какой-либо самопроизвольно протекающий процесс, не сопровождающийся тепловым эффектом. Примером такого процесса может служить расширение разреженного газа.

Пусть в части *А* сосуда, разделенного на две части (рис. 70), находится разреженный газ. В таком газе среднее расстояние между молекулами велико; при этом условии внутренняя энергия газа не зависит от степени его разрежения. Вторая половина сосуда (*Б*) газа не содержит. Если открыть кран, соединяющий обе части сосуда, то газ самопроизвольно распространится по всему

сосуду. Внутренняя энергия газа при этом не изменится; тем не менее, самопроизвольно произойдет именно процесс расширения газа, а обратный процесс — самопроизвольное сжатие газа — не происходит.

Причины такой направленности процесса можно понять, если сначала рассмотреть систему, содержащую небольшое число молекул. Пусть в сосуде находятся всего две молекулы, которые обозначим 1 и 2. Равномерное распределение газа между обеими частями сосуда, соответствующее определенному макросостоянию газа*, может осуществиться двумя микросостояниями:

$$\begin{array}{c|c} A & B \\ \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & 1 \end{array}$$

Макросостояние, при котором весь газ сосредоточен в одной из частей сосуда (например, в части А), осуществляется единственным микросостоянием:

$$\begin{array}{c|c} A & B \\ \hline 1,2 & - \end{array}$$

Очевидно, что то или иное макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно может осуществиться. В рассматриваемом случае (две молекулы) равномерное распределение газа по сосуду вдвое вероятнее, чем переход всего газа в часть сосуда А.

Пусть теперь в сосуде находится четыре молекулы, которые мы вновь пронумеруем. Переходу всего газа в часть сосуда А по-прежнему соответствует единственное микросостояние:

$$\begin{array}{c|c} A & B \\ \hline 1,2,3,4 & - \end{array}$$

Между тем, равномерное распределение газа между обеими частями сосуда может теперь осуществляться шестью различными микросостояниями:

А	В	А	В	А	В
1,2 1,3	3,4 2,4	1,4 2,3	2,3 1,4	2,4 3,4	1,3 1,2

* Макросостояние — состояние вещества, характеризующееся определенными значениями его макроскопических свойств (температура, давление, объем и т. д.); микросостояние — состояние вещества, характеризующееся определенным состоянием каждой частицы (молекулы, атомы). Одно и то же макросостояние соответствует большому числу различных микросостояний.

Теперь, следовательно, вероятность равномерного распределения молекул газа по всему объему сосуда оказывается заметно более высокой, чем вероятность их перехода в одну из его частей. Естественно, что равномерное распределение газа будет наблюдаться гораздо чаще, чем полное его сосредоточение в части сосуда.

Если в сосуде находится шесть молекул, то переходу их в одну из частей сосуда (т. е. самопроизвольному сжатию газа до половины занимаемого им первоначального объема), как и раньше, соответствует только одно микросостояние. Но равномерному распределению газа между обеими частями сосуда отвечает уже 20 возможных комбинаций молекул, т. е. 20 различных микросостояний:

А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
1,2,3	4,5,6	1,3,5	2,4,6	2,3,4	1,5,6	2,5,6	1,3,4
1,2,4	3,5,6	1,3,6	2,4,5	2,3,5	1,4,6	3,4,5	1,2,6
1,2,5	3,4,6	1,4,5	2,3,6	2,3,6	1,4,5	3,4,6	1,2,5
1,2,6	3,4,5	1,4,6	2,3,5	2,4,5	1,3,6	3,5,6	1,2,4
1,3,4	2,5,6	1,5,6	2,3,4	2,4,6	1,3,5	4,5,6	1,2,3

Теперь явление самопроизвольного сжатия газа, т. е. сосредоточения всех его молекул в одной из частей сосуда, будет наблюдаться еще реже; равномерное же распределение газа по всему сосуду становится еще более вероятным.

Таким образом, с ростом числа молекул вероятность беспорядочного, равномерного распределения газа в сосуде очень быстро возрастает, а самопроизвольное сжатие газа становится все менее вероятным процессом. Если мы вспомним теперь, что макроскопические количества газа содержат огромное число молекул, то станет ясно, что в реальном опыте самопроизвольное сжатие газа представляет собой процесс практически невозможный, и что самопроизвольно будет протекать обратный процесс расширения газа, приводящий к равномерному, беспорядочному распределению его молекул по всему объему сосуда.

Рассмотренное нами явление расширения газа представляет собой пример проявления принципа направленности процессов к наиболее вероятному состоянию, т. е. к состоянию, которому соответствует максимальная беспорядочность распределения частиц. Направление самопроизвольного протекания химических реакций и определяется совокупным действием двух факторов: тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией и тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния.

Так, в приведенном примере с воздухом тенденция к минимуму потенциальной энергии заставляет молекулы, входящие в состав воздуха, падать на Землю, а тенденция к максимальной вероятности заставляет их беспорядочно распределяться в пространстве. В результате создается некоторое равновесное распределение

молекул, характеризующееся более высокой их концентрацией у поверхности Земли и все большим разрежением по мере удаления от Земли.

В системах соль — вода минимум внутренней энергии в большинстве случаев соответствует кристаллическому состоянию соли. Однако наиболее вероятное состояние системы достигается при беспорядочном распределении соли в жидкой воде. В результате совместного действия этих двух факторов устанавливается равновесие, соответствующее определенной концентрации насыщенного раствора соли.

При химических реакциях в силу принципа направленности процессов к минимуму внутренней энергии атомы соединяются в такие молекулы, при образовании которых выделяется наибольшее количество энергии. В силу же принципа направленности процессов к наиболее вероятному состоянию протекают такие реакции, в ходе которых возрастает число частиц (например, реакции разложения молекул на атомы) или чисто возможных состояний атомов.

Так, в случае реакции



минимальной внутренней энергии системы соответствует аммиак, образующийся при протекании реакции до конца вправо. Однако наиболее вероятному состоянию системы отвечает азото-водородная смесь, образующаяся при полном разложении аммиака, ибо при этом в 2 раза возрастает число молекул газов. Вследствие действия обоих факторов в системе устанавливается равновесие, отвечающее определенному при данной температуре соотношению концентраций всех веществ.

В случае реакции



минимальной внутренней энергии отвечает азото-кислородная смесь, образующаяся при полном разложении оксида азота. Поскольку в ходе этой реакции число частиц не изменяется, то протекание реакции до конца как в прямом, так и в обратном направлении не увеличивает вероятности состояния системы. Не изменяется при этом и число возможных состояний атомов: в исходных веществах каждый атом азота и кислорода связан с атомом того же элемента (молекулы N_2 и O_2), а в продукте реакции каждый атом связан с атомом другого элемента (молекула NO). Иначе обстоит дело при частичном протекании процесса в прямом или в обратном направлении. В результате частичного прохождения реакции, т. е. при сосуществовании исходных веществ и продуктов реакции, атомы азота и кислорода находятся в двух состояниях: часть их связана в молекулы N_2 и O_2 , а часть — в молекулы NO . Таким образом, число возможных микросостояний

рассматриваемой системы, а следовательно, и вероятность соответствующего ее макросостояния возрастают при частичном протекании реакции. Итак, тенденция к уменьшению внутренней энергии способствует протеканию данной реакции до конца в обратном направлении, а тенденция к увеличению вероятности состояния вызывает ее частичное протекание в прямом направлении. Вследствие одновременного действия обоих факторов часть азотокислородной смеси при нагревании превращается в NO и устанавливается равновесие между исходными веществами и продуктом реакции.

Тенденция к переходу в состояние с наименьшей внутренней энергией проявляется при всех температурах в одинаковой степени. Тенденция же к достижению наиболее вероятного состояния проявляется тем сильнее, чем выше температура. Поэтому при низких температурах в большинстве случаев практически сказывается только влияние первой из этих тенденций, в результате чего самопроизвольно протекают экзотермические процессы. По мере возрастания температуры равновесие в химических системах все больше и больше сдвигается в сторону реакций разложения или увеличения числа состояний атомов. При этом каждой температуре отвечает состояние равновесия, характеризующееся определенным соотношением концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции.

Оба рассмотренных фактора, а также результат их совместного действия можно выразить количественно. Величины, с помощью которых это делается, изучаются в разделе физики — термодинамике и называются термодинамическими величинами. К ним относятся, в частности, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса.

66. Термодинамические величины. Внутренняя энергия и энтальпия. Внутренняя энергия U вещества (или системы) — это полная энергия частиц, составляющих данное вещество (см. также § 54). Она складывается из кинетической и потенциальной энергий частиц. Кинетическая энергия — это энергия поступательного, колебательного и вращательного движения частиц; потенциальная энергия обусловлена силами притяжения и отталкивания, действующими между частицами.

Внутренняя энергия зависит от состояния вещества. Изменение внутренней энергии системы ΔU при том или ином процессе можно определять. Пусть в результате какого-нибудь процесса система переходит из начального состояния 1 в конечное состояние 2, совершая при этом работу A и поглощая из внешней среды теплоту Q^* . Ясно, что внутренняя энергия системы уменьшится на

* В термохимических уравнениях (см. § 55) положительной принято считать теплоту, выделенную системой. В уравнениях термодинамики принято обратное условие: положительной считается теплота, поглощенная системой.

величину A , возрастет на величину Q и в конечном состоянии будет равна

$$U_2 = U_1 + Q - A$$

где U_1 и U_2 — внутренняя энергия системы в начальном (1) и в конечном (2) состояниях. Если обозначить разность $U_2 - U_1$ через ΔU , то уравнение можно представить в виде:

$$\Delta U = Q - A$$

Это уравнение выражает закон сохранения энергии, согласно которому изменение внутренней энергии не зависит от способа проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Однако какая часть энергии пойдет на совершение работы, а какая превратится в теплоту — зависит от способа проведения процесса: соотношение между работой и теплотой может быть различным. В частности, если в ходе процесса не производится никакой работы, в том числе работы расширения против внешнего давления, т. е., если объем системы не изменяется, то

$$\Delta U = Q_v$$

где Q_v — теплота, поглощенная системой в условиях постоянного объема.

Последнее уравнение дает возможность определять изменение внутренней энергии при различных процессах. Например, в случае нагревания вещества при постоянном объеме изменение внутренней энергии определяется по теплоемкости этого вещества:

$$\Delta U = Q_v = n C_v \Delta T$$

Здесь C_v — молярная теплоемкость вещества при постоянном объеме; n — количество вещества; ΔT — разность между конечной и начальной температурами.

В случае химической реакции, протекающей без изменения объема системы, изменение внутренней энергии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту этой реакции.

Энтальпия. Однако чаще в химии приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении. При этом удобно пользоваться величиной энтальпии H , определяемой соотношением:

$$H = U + PV$$

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения ($A = P\Delta V$),*

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

или

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

* Работа (A) против силы внешнего давления равна величине этой силы (F), умноженной на путь (Δl), т. е. $A = F\Delta l$. Но сила равна давлению (P), умноженному на ту площадь (S), на которую оно действует: $F = PS$, откуда $A = P S \Delta l$ или $A = P\Delta V$.

Сравнивая последнее уравнение с уравнением внутренней энергии

$$\Delta U = Q - A$$

видим, что при указанных условиях

$$\Delta H = Q_p$$

где Q_p — теплота, поглощенная системой при постоянном давлении.

Последнее уравнение дает возможность определять изменение энтальпии при различных процессах. Такие определения аналогичны определениям внутренней энергии, с той разницей, что все измерения должны проводиться в условиях постоянного давления. Так, при нагревании вещества изменение его энтальпии определяется по теплосмкости этого вещества при постоянном давлении

$$\Delta H = Q_p = n C_p \Delta T$$

где n — количество вещества; C_p — молярная теплоемкость вещества при постоянном давлении.

При изменениях агрегатного состояния вещества и при аллотропных переходах изменение энтальпии равно по величине, но обратно по знаку теплоте соответствующего превращения (плавление, кипение, превращение из одной модификации в другую). Наконец, в случае химической реакции изменение энтальпии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции, проведенной при постоянной температуре и постоянном давлении.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует энергетическое состояние вещества, но включает энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления, т. е. на работу расширения. Подобно внутренней энергии, энтальпия определяется состоянием системы и не зависит от того, каким путем это состояние достигнуто. В случае газов различие между ΔU и ΔH в ходе того или иного процесса может быть значительным. В случае систем, не содержащих газов, изменения внутренней энергии и энтальпии, сопровождающие процесс, близки друг к другу. Это объясняется тем, что изменения объема (ΔV) при процессах, претерпеваемых веществами в конденсированных (т. е. в твердом или в жидком) состояниях, обычно очень невелики, и величина $P\Delta V$ мала в сравнении с ΔH .

67. Термодинамические величины. Энтропия и энергия Гиббса. Как уже говорилось в § 65, макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно может осуществиться. Обычно число микросостояний, отвечающих тому или иному макросостоянию системы, очень велико. Это связано с тем, что в макроскопических количествах вещества число частиц колоссально велико, а их положения и скорости при обычных температурах чрезвычайно разнообразны.

Характеризовать в этом смысле состояние системы оказалось удобнее не самой вероятностью осуществления данного макросостояния, а величиной, пропорциональной ее логарифму. Эта величина называется энтропией. Энтропия (S) связана с числом

(W) равновероятных микроскопических состояний, которыми можно реализовать данное макроскопическое состояние системы, уравнением

$$S = k \lg W$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Наименьшую энтропию имеют идеально правильно построенные кристаллы при абсолютном нуле. Энтропия кристалла, в структуре которого имеются какие-либо неправильности, уже при абсолютном нуле несколько больше, так как нарушения идеальности могут реализоваться не единственным способом. С повышением температуры энтропия всегда возрастает, так как возрастает интенсивность движения частиц, а следовательно, растет число способов их расположения. Возрастает она также при превращении вещества из кристаллического состояния в жидкое и, в особенности, при переходе из жидкого состояния в газообразное. Изменяется энтропия и при протекании химических процессов. Эти изменения обычно особенно велики в случае реакций, приводящих к изменению числа молекул газов: увеличение числа газовых молекул приводит к возрастанию энтропии, уменьшение — к ее понижению.

Подобно внутренней энергии и энтальпии, энтропия зависит только от состояния системы. Но, в отличие от этих двух функций, связь изменения энтропии с теплотой зависит от способа проведения процесса — от его скорости.

Как уже говорилось, в ходе того или иного процесса соотношение между теплотой и производимой работой может быть различным. Только разность этих величин, равная изменению внутренней энергии системы, не зависит от способа осуществления процесса. При быстром его проведении работа бывает малой, а при медленном она возрастает. При бесконечно медленном осуществлении процесса — при проведении его бесконечно малыми шагами от одного состояния равновесия к следующему, бесконечно близкому к предыдущему, — работа принимает максимально возможное значение. Такое проведение процесса называется **термодинамически обратимым**, или просто **обратимым***.

В ряде случаев к обратимому проведению процесса можно приблизиться в экспериментальных условиях с высокой точностью. В лаборатории можно практически обратимо проводить окислительно-восстановительные реакции в гальванических элементах (см. § 98), плавление твердого тела, испарение жидкости.

Если процесс проводится обратимо и при постоянной температуре (изотермически), то изменение энтропии связано с погло-

* Термодинамическую обратимость как способ проведения процесса не следует путать с химической обратимостью — способностью реакции протекать и в прямом, и в обратном направлении.

щаемой теплотой уравнением

$$\Delta S = Q_{\text{обр}}/T$$

где $Q_{\text{обр}}$ — количество теплоты, поглощенной системой в изотермическом обратимом процессе; T — абсолютная температура.

С помощью этого уравнения можно определить, например, изменение энтропии при плавлении и кипении веществ.

Последнее уравнение показывает, что при поглощении некоторого количества теплоты энтропия системы возрастает тем сильнее, чем ниже температура, при которой поглощается теплота. Это можно пояснить следующим образом. Подведем одно и то же количество теплоты к двум одинаковым порциям одного вещества. При этом пусть одна из порций находится при низкой температуре, например 1 К, а другая — при высокой температуре, например 1000 К. Ясно, что относительное возрастание скорости движения частиц и увеличение степени их неупорядоченности, а следовательно, и возрастание энтропии в первом случае будет больше, чем во втором.

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру; выражают ее обычно в Дж/К.

Как показывается в термодинамике, можно ввести такие функции, которые отражают влияние на направление протекания процесса как тенденции к уменьшению внутренней энергии, так и тенденции к достижению наиболее вероятного состояния системы. Знак изменения подобной функции при той или иной реакции может служить критерием возможности самопроизвольного протекания реакции. Для изотермических реакций, протекающих при постоянном давлении, такой функцией является энергия Гиббса G , называемая также изобарно-изотермическим потенциалом, изобарным потенциалом или свободной энергией при постоянном давлении.

Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой соотношением:

$$G = H - TS$$

Если реакция осуществляется при постоянных давлении и температуре (такой процесс называется изобарно-изотермическим), то изменение энергии Гиббса при реакции будет равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

При обратимом и изотермическом проведении процесса ΔG равно по абсолютной величине, но обратно по знаку максимальной полезной работе, которую система производит в данном процессе:

$$\Delta G = -A_{\text{макс}}$$

Полезной работой называется вся производимая в ходе процесса работа за вычетом работы расширения $P\Delta V$.

* Джозаяя Уиллард Гиббс (1839—1903) — выдающийся американский физик, один из основателей химической термодинамики и статистической физики.

Можно показать, что в условиях постоянства температуры и давления реакции протекают самопроизвольно в сторону уменьшения энергии Гиббса. Поскольку ΔG равно по величине, но обратн по знаку максимальной полезной работе процесса, то сказанное можно сформулировать иначе: самопроизвольно могут протекать только те реакции, за счет энергии которых можно совершать полезную работу.

Для грубой оценки того, в каком направлении может протекать та или иная реакция при низких и при высоких температурах, можно воспользоваться приближенными уравнениями для изменения энергии Гиббса. При низких температурах множитель T мал и абсолютное значение произведения $T\Delta S$ тоже мало. В этом случае для реакций, имеющих значительный тепловой эффект, $|\Delta H| \gg T\Delta S$. Тогда в выражении

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

вторым членом можно пренебречь. При этом получим

$$\Delta G \approx \Delta H$$

При достаточно высоких температурах (множитель T велик) имеем обратное соотношение:

$$|\Delta H| \ll |T\Delta S|$$

Пренебрегая теперь первым членом в выражении энергии Гиббса, получим

$$\Delta G \approx -T\Delta S$$

Эти приближенные равенства показывают, что при низких температурах критерием направления самопроизвольного протекания реакции в первом приближении может служить знак теплового эффекта реакции, а при высоких — знак изменения энтропии. Это означает, что при низких температурах самопроизвольно протекают могут экзотермические реакции, а при высоких — реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии.

К сказанному необходимо добавить, что отрицательное значение ΔG той или иной реакции указывает именно только на возможность ее протекания. В действительности реакция может при этом и не наблюдаться. Дело в том, что скорость ее может быть малой; тогда, несмотря на соблюдение условия $\Delta G < 0$, реакция практически не будет протекать. В этих случаях для увеличения скорости реакции необходимо подобрать катализатор. Такое положение особенно часто наблюдается при низких температурах.

68. **Стандартные термодинамические величины.** Химико-термодинамические расчеты. Величина изменения энергии Гиббса при реакции зависит от температуры, а также от природы и концентрации взятых и получающихся веществ. Для удобства сопоставления различных реакций принято сравнивать значения ΔG при стандартных условиях, т. е. при одинаковых концентрациях веществ (чистое состояние для индивидуальных веществ;

концентрация, равная 1 моль в 1000 г растворителя, для растворов; парциальное давление, равное нормальному атмосферному давлению, для газов). Состояние вещества, находящегося в стандартных условиях, называется стандартным состоянием.

Термодинамические величины, характеризующие вещество в его стандартном состоянии, называются стандартными величинами. Изменения термодинамических величин при реакции, в ходе которой исходные вещества в стандартном состоянии превращаются в продукты реакции, также находящиеся в стандартном состоянии, называются стандартными изменениями соответствующих величин. Стандартные величины и их изменения принято обозначать с помощью знака «°». Например, стандартная энтропия обозначается символом S° , стандартное изменение энтальпии — ΔH° , стандартное изменение энергии Гиббса — ΔG° .

Стандартное изменение энергии Гиббса реакции связано с константой равновесия реакции уравнением:

$$\Delta G^\circ = -2,3RT \lg K$$

При подстановке значения $R = 8,314$ Дж/(моль·К) величина ΔG° выразится формулой

$$\Delta G^\circ = -2,3 \cdot 8,314 T \lg K = -19,157 \lg K \text{ Дж/моль}$$

или

$$\Delta G^\circ = -0,019157 \lg K \text{ кДж/моль}$$

Это уравнение дает возможность, зная ΔG° , вычислять константу равновесия и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия определять ΔG° реакции. Оно справедливо для любой температуры, но чаще применяется для 25°C (298 К); эта температура принимается в качестве стандартной. Температура указывается при этом нижним индексом

$$\Delta G_{298}^\circ = -0,01915 \cdot 298 \lg K_{298} \text{ кДж/моль}$$

или

$$\Delta G_{298}^\circ = -5,71 \lg K_{298} \text{ кДж/моль}$$

При вычислении стандартных изменений энтальпии и энергии Гиббса реакций обычно используют стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования веществ. Эти величины представляют собой ΔH° и ΔG° реакций образования данного вещества из простых при стандартных условиях. При этом, если элемент образует несколько простых веществ, то берется наиболее устойчивое из них (при данных условиях). Энтальпия образования и энергия Гиббса образования наиболее устойчивых простых веществ принимаются равными нулю.

Согласно закону Гесса, стандартное изменение энтальпии реакции (сокращенно: стандартная энтальпия реакции) равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом

суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ. Аналогично стандартное изменение энергии Гиббса реакции (соответственно: стандартная энергия Гиббса реакции) равно сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ. При этом все суммирования производятся с учетом числа молей участвующих в реакции веществ в соответствии с ее уравнением.

Таблица 7. Стандартная энтальпия образования и стандартная энергия Гиббса образования некоторых веществ при 298 К (25 °С)

Сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ:
г — газообразное, ж — жидкое, к — кристаллическое.

Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ кДж/моль	$\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ кДж/моль	Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ кДж/моль	$\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ кДж/моль
Al_2O_3 (корунд)	-1676	-1582	HBr (г)	-34,1	-51,2
CH_4 (г)	-74,9	-50,8	HI (г)	+26,6	+1,8
C_2H_2 (г)	+226,8	+208,4	H_2O (г)	-241,8	-228,6
C_2H_4 (г)	+52,3	+68,2	H_2O (ж)	-285,8	-237,2
CO (г)	-110,5	-137,1	H_2S (г)	-20,9	-33,6
CO_2 (г)	-393,5	-394,4	MgO (к)	-601,8	-569,6
CaO (к)	-635,5	-604,2	NH_3 (г)	-46,2	-16,7
ClO_2 (г)	+105	+122,3	NH_4Cl (к)	-314,2	-203,2
Cl_2O (г)	+75,7	+93,4	NO (г)	+90,2	+86,6
Cl_2O_7 (ж)	+251	...	NO_2 (г)	+33	+51,5
Cr_2O_3 (к)	-1141	-1059	N_2O (г)	+82,0	+104,1
CuO (к)	-162,0	-129,4	OF_2 (г)	+25,1	+42,5
FeO (к)	-264,8	-244,3	SO_2 (г)	-296,9	-300,2
Fe_2O_3 (к)	-822,2	-740,3	SO_3 (г)	-395,8	-371,2
HF (г)	-270,7	-272,8	SiO_2 (α-кварц)	-910,9	-856,7
HCl (г)	-91,8	-94,8			

В табл. 7 приведены значения стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования некоторых веществ при 25 °С (298 К). Более полные данные этого рода можно найти в справочниках, например, в «Кратком справочнике физико-химических величин» под редакцией А. А. Равделя и А. М. Пономаревой (издание восьмое, 1983 г.) *.

* В этом и в некоторых других справочниках приводятся значения стандартной энтальпии образования ($\Delta H^\circ_{\text{обр}}$) и стандартной энтропии (S°) веществ. Для вычисления стандартной энергии Гиббса образования ($\Delta G^\circ_{\text{обр}}$) вещества следует предварительно вычислить стандартную энтропию образования ($\Delta S^\circ_{\text{обр}}$) вещества, а затем воспользоваться формулой

$$\Delta G^\circ_{\text{обр}} = \Delta H^\circ_{\text{обр}} - T \Delta S^\circ_{\text{обр}}$$

Пример 1. Вычислить ΔH_{298}° тепловой эффект при 293 К и постоянном давлении и ΔG_{298}° реакции:



Вычисление ΔH_{298}° и теплового эффекта реакции. Находим в табл. 7 $\Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3$ (—822,2 кДж/моль) и Al_2O_3 (—1676 кДж/моль) при 298 К и производим алгебраическое суммирование:

$$\Delta H_{298}^\circ = -1676 - (-822,2) = -853,8 \text{ кДж}$$

Поскольку изменение энтальпии реакции равно по величине, но обратно по знаку ее тепловому эффекту при постоянных температуре и давлении (см. стр. 189), то термохимическое уравнение реакции запишется следующим образом:



При низких температурах знак изменения энтальпии реакции может служить для ориентировочного определения возможного направления реакции. Полученное для рассматриваемой реакции отрицательное значение ΔH° указывает на возможность ее самопроизвольного протекания при достаточно низких температурах; при этом большое абсолютное значение ΔH° позволяет с достаточной вероятностью предполагать, что в условиях, не очень сильно отличающихся от стандартных, эта реакция тоже может протекать в прямом направлении.

Вычисление ΔG_{298}° реакции. Находим в табл. 7 $\Delta G_{\text{обр}}^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3$ (—740,3 кДж/моль) и Al_2O_3 (—1582 кДж/моль) при 298 К и производим суммирование:

$$\Delta G_{298}^\circ = -1582 - (-740,3) = -841,7 \text{ кДж}$$

Полученное отрицательное значение ΔG_{298}° подтверждает вывод, сделанный на основе оценки ΔH_{298}° реакции. Близость найденных значений ΔH_{298}° и ΔG_{298}° связана, в частности, с тем, что при протекании рассматриваемой реакции не меняется число молекул газов (в нашем примере ни исходные вещества, ни продукты реакции не являются газами). При изменении же числа молекул газов может существенно измениться энтропия системы (переход в газообразное состояние сопровождается сильным возрастанием молекулярного беспорядка!), вследствие чего значения ΔH° и ΔG° могут не только заметно различаться по величине, но даже иметь разные знаки (см. пример 2). Поэтому в подобных случаях знак ΔH_{298}° не может служить определенным критерием направления самопроизвольного протекания реакции.

Большое абсолютное значение ΔG_{298}° найденное для рассматриваемой реакции, позволяет с достаточной вероятностью говорить о возможности протекания этой реакции в прямом направлении не только при стандартной температуре (25°C), но и при других температурах. В случае малых абсолютных значений ΔG_{298}° а также для реакций, протекающих с изменением числа молекул газов, такого заключения делать нельзя; в подобных случаях нужно знать зависимость ΔG° от температуры.

Пример 2. Вычислить ΔH_{298}° тепловой эффект при 298 К и постоянном давлении и ΔG_{298}° реакции:



Вычисление ΔH_{298}° реакции. Находим в табл. 7 $\Delta H_{обр}^\circ \text{CuO}$ ($-162,0$ кДж/моль) и CO ($-110,5$ кДж/моль) при 298 K и производим суммирование:

$$\Delta H_{298}^\circ = -110,5 - (-162,0) = 51,5 \text{ кДж}$$

Таким образом



Полученное значение ΔH_{298}° положительно, но мало по абсолютной величине. Поэтому оно не может служить критерием направления протекания реакции даже при невысоких температурах, тем более, что в рассматриваемом случае в результате реакции изменится число молекул газов.

Вычисление ΔG_{298}° реакции. Находим в табл. 7 $\Delta G_{обр}^\circ \text{CuO}$ ($-129,4$ кДж/моль) и CO ($-137,1$ кДж/моль) при 298 K и производим суммирование:

$$\Delta G_{298}^\circ = -137,1 - (-129,4) = -7,7 \text{ кДж}$$

Полученное значение ΔG_{298}° тоже мало по абсолютной величине, но отрицательно. Оно указывает на возможность протекания реакции в прямом направлении при стандартных условиях, но не дает оснований для выводов о ее направлении при условиях, отличающихся от стандартных.

В данном примере разные знаки ΔH_{298}° и ΔG_{298}° объясняются возрастанием в ходе реакции числа молекул газов и связанным с этим увеличением энтропии. Именно поэтому оказывается возможным самопроизвольное протекание эндотермической реакции восстановления меди.

Пример 3. Вычислить константу равновесия реакции:



Прежде всего определим ΔG_{298}° реакции. Для этого находим в табл. 7 $\Delta G_{298}^\circ \text{NH}_3$ ($-16,7$ кДж/моль), HCl ($-94,8$ кДж/моль) и NH_4Cl ($-203,2$ кДж/моль) при 298 K и производим суммирование:

$$\Delta G_{298}^\circ = -203,2 - (-16,7 - 94,8) = -91,7 \text{ кДж}$$

Теперь найденное значение ΔG_{298}° подставляем в уравнение (см. стр. 193)

$$\Delta G_{298}^\circ = -5,71 \lg K_{298}$$

Получаем:

$$-91,7 = -5,71 \lg K_{298}$$

Отсюда

$$\lg K_{298} \approx 16$$

т. е.

$$K_{298} = \frac{1}{[\text{NH}_3][\text{HCl}]} \approx 10^{16}$$

Большое значение найденной нами константы показывает, что при стандартной температуре равновесие



сильно смещено вправо, иначе говоря, при 25°C хлорид аммония — устойчивое соединение.

Глава VII ВОДА. РАСТВОРЫ

ВОДА

69. Вода в природе. Вода — весьма распространенное на Земле вещество. Почти $\frac{3}{4}$ поверхности земного шара покрыты водой, образующей океаны, моря, реки и озера. Много воды находится в газообразном состоянии в виде паров в атмосфере; в виде огромных масс снега и льда лежит она круглый год на вершинах высоких гор и в полярных странах. В недрах земли также находится вода, пропитывающая почву и горные породы.

Природная вода не бывает совершенно чистой. Наиболее чистой является дождевая вода, но и она содержит незначительные количества различных примесей, которые захватывает из воздуха.

Количество примесей в пресных водах обычно лежит в пределах от 0,01 до 0,1 % (масс.). Морская вода содержит 3,5 % (масс.) растворенных веществ, главную массу которых составляет хлорид натрия (поваренная соль).

Вода, содержащая значительное количество солей кальция и магния, называется жесткой в отличие от мягкой воды, например дождевой. Жесткая вода дает мало пены с мылом, а на стенках котлов образует накипь. Подробнее о жесткости воды см. § 212.

Чтобы освободить природную воду от взвешенных в ней частиц, ее фильтруют сквозь слой пористого вещества, например, угля, обожженной глины и т. п. При фильтровании больших количеств воды пользуются фильтрами из песка и гравия. Фильтры задерживают также большую часть бактерий. Кроме того, для обеззараживания питьевой воды ее хлорируют; для полной стерилизации воды требуется не более 0,7 г хлора на 1 т воды.

Фильтрованием можно удалить из воды только нерастворимые примеси. Растворенные вещества удаляют из нее путем перегонки (дистилляции) или ионного обмена (см. § 212).

Вода имеет очень большое значение в жизни растений, животных и человека. Согласно современным представлениям, само происхождение жизни связывается с морем. Во всяком организме вода представляет собой среду, в которой протекают химические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организма; кроме того, она сама принимает участие в целом ряде биохимических реакций.

70. Физические свойства воды. Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Плотность воды при переходе ее из твердого состояния в жидкое не уменьшается, как почти у всех других веществ, а возрастает. При нагревании воды от 0 до 4 °C плотность ее также увеличивается. При 4 °C вода имеет

максимальную плотность, и лишь при дальнейшем нагревании ее плотность уменьшается.

Если бы при понижении температуры и при переходе из жидкого состояния в твердое плотность воды изменялась так же, как это происходит у подавляющего большинства веществ, то при приближении зимы поверхностные слои природных вод охлаждались бы до 0°C и опускались на дно, освобождая место более теплым слоям, и так продолжалось бы до тех пор, пока вся масса водоема не приобрела бы температуру 0°C . Далее вода начинала бы замерзать, образующиеся льдины погружались бы на дно и водоем промерзал бы на всю его глубину. При этом многие формы жизни в воде были бы невозможны. Но так как наибольшей плотности вода достигает при 4°C , то перемещение ее слоев, вызываемое охлаждением, заканчивается при достижении этой температуры. При дальнейшем понижении температуры охлажденный слой, обладающий меньшей плотностью, остается на поверхности, замерзает и тем самым защищает лежащие ниже слои от дальнейшего охлаждения и замерзания.

Большое значение в жизни природы имеет и тот факт, что вода обладает аномально высокой теплоемкостью $[4,18 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{K})]^*$. Поэтому в ночное время, а также при переходе от лета к зиме вода остывает медленно, а днем или при переходе от зимы к лету так же медленно нагревается, являясь таким образом, регулятором температуры на земном шаре.

В связи с тем, что при плавлении льда объем, занимаемый водой, уменьшается, давление понижает температуру плавления льда. Это вытекает из принципа Ле Шателье. Действительно, пусть лед и жидкая вода находятся в равновесии при 0°C . При увеличении давления равновесие, согласно принципу Ле Шателье, сместится в сторону образования той фазы, которая при той же температуре занимает меньший объем. Этой фазой является в данном случае жидкость. Таким образом, возрастание давления при 0°C вызывает превращение льда в жидкость, а это и означает, что температура плавления льда снижается.

Молекула воды имеет угловое строение; входящие в ее состав ядра образуют равнобедренный треугольник, в основании которого находятся два протона, а в вершине — ядро атома кислорода. Межъядерные расстояния $\text{O}-\text{H}$ близки к $0,1 \text{ нм}$, расстояние между ядрами атомов водорода равно примерно $0,15 \text{ нм}$. Из восьми электронов, составляющих внешний электронный слой атома кислорода в молекуле воды



* Укажем для сравнения значения удельной теплоемкости некоторых веществ $[\text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{K})]$: песок $0,79$, известняк $0,88$, хлорид натрия $0,88$, глицерин $2,43$, этиловый спирт $2,85$.

Рис. 71. Схема строения молекулы воды.

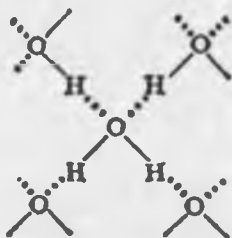
две электронные пары образуют ковалентные связи О—Н, а остальные четыре электрона представляют собой две неподеленных электронных пары.



Как уже указывалось на стр. 132, атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Поэтому валентный угол НОН ($104,3^\circ$) близок к тетраэдрическому ($109,5^\circ$). Электроны, образующие связи О—Н, смещены к более электроотрицательному атому кислорода. В результате атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды, так что на этих атомах создаются два положительных полюса. Центры отрицательных зарядов неподеленных электронных пар атома кислорода, находящиеся на гибридных sp^3 -орбиталях, смещены относительно ядра атома и создают два отрицательных полюса (рис. 71).

Молекулярная масса пароводяной воды равна 18 и отвечает ее простейшей формуле. Однако молекулярная масса жидкой воды, определяемая путем изучения ее растворов в других растворителях (см. § 80), оказывается более высокой. Это свидетельствует о том, что в жидкой воде происходит ассоциация молекул, т. е. соединение их в более сложные агрегаты. Такой вывод подтверждается и аномально высокими значениями температур плавления и кипения воды (см. рис. 57 на стр. 148). Как уже говорилось в § 47, ассоциация молекул воды вызвана образованием между ними водородных связей.

В твердой воде (лед) атом кислорода каждой молекулы участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами воды согласно схеме



в которой водородные связи показаны пунктиром. Схема объемной структуры льда изображена на рис. 72. Образование водородных связей приводит к такому расположению молекул воды, при котором они соприкасаются друг с другом своими разноименными полюсами. Молекулы образуют слои, причем каждая из них связана с тремя молекулами, принадлежащими к тому же слою, и с одной — из соседнего слоя. Структура льда принадлежит к

наименее плотным структурам, в ней существуют пустоты, размеры которых несколько превышают размеры молекулы H_2O .

При плавлении льда его структура разрушается. Но и в жидкой воде сохраняются водородные связи между молекулами: образуются ассоциаты — как бы обломки структуры льда, — состоящие из большего или меньшего числа молекул воды. Однако в отличие от льда каждый ассоциат существует очень короткое время: постоянно происходит разрушение одних и образование других агрегатов. В пустотах таких «ледяных» агрегатов могут размещаться одиночные молекулы воды; при этом упаковка молекул воды становится более плотной. Именно поэтому при плавлении льда объем, занимаемый водой, уменьшается, а ее плотность возрастает.

По мере нагревания воды обломков структуры льда в ней становится все меньше, что приводит к дальнейшему повышению плотности воды. В интервале температур от 0 до $4^\circ C$ этот эффект преобладает над тепловым расширением, так что плотность воды продолжает возрастать. Однако при нагревании выше $4^\circ C$ преобладает влияние усиления теплового движения молекул и плотность воды уменьшается. Поэтому при $4^\circ C$ вода обладает максимальной плотностью.

При нагревании воды часть теплоты затрачивается на разрыв водородных связей (энергия разрыва водородной связи в воде составляет примерно 25 кДж/моль). Этим объясняется высокая теплоемкость воды.

Водородные связи между молекулами воды полностью разрываются только при переходе воды в пар.

71. Диаграмма состояния воды. Диаграмма состояния (или фазовая диаграмма) представляет собой графическое изображение зависимости между величинами, характеризующими состояние системы, и фазовыми превращениями в системе (переход из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное

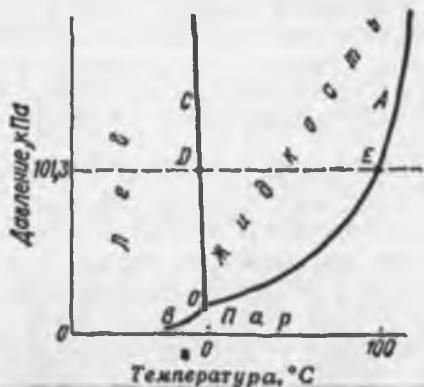
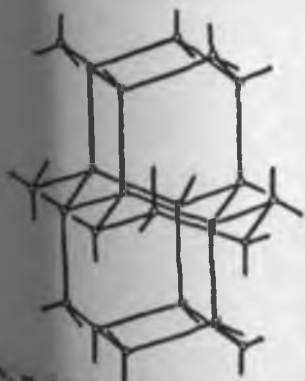
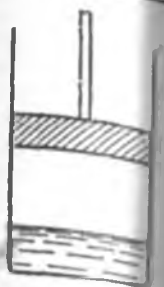


рис. 72. Схема структуры льда.

рис. 73. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений.

Рис. 74. Цилиндр с водой, находящейся в равновесии с водяным паром.



и т. д.). Диаграммы состояния широко применяются в химии. Для однокомпонентных систем обычно используются диаграммы состояния, показывающие зависимость фазовых превращений от температуры и давления; они называются диаграммами состояния в координатах $P-T$.

На рис. 73 приведена в схематической форме (без строгого соблюдения масштаба) диаграмма состояния воды. Любой точке на диаграмме отвечают определенные значения температуры и давления.

Диаграмма показывает те состояния воды, которые термодинамически устойчивы при определенных значениях температуры и давления. Она состоит из трех кривых, разграничивающих все возможные температуры и давления на три области, отвечающие льду, жидкости и пару.

Рассмотрим каждую из кривых более подробно. Начнем с кривой OA (рис. 73), отделяющей область пара от области жидкого состояния. Представим себе цилиндр, из которого удален воздух, после чего в него введено некоторое количество чистой, свободной от растворенных веществ, в том числе от газов, воды; цилиндр снабжен поршнем, который закреплен в некотором положении (рис. 74). Через некоторое время часть воды испарится и над ее поверхностью будет находиться насыщенный пар. Можно измерить его давление и убедиться в том, что оно не изменяется с течением времени и не зависит от положения поршня. Если увеличить температуру всей системы и вновь измерить давление насыщенного пара, то окажется, что оно возросло. Повторяя такие измерения при различных температурах, найдем зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры. Кривая OA представляет собой график этой зависимости: точки кривой показывают те пары значений температуры и давления, при которых жидкая вода и водяной пар находятся в равновесии друг с другом — сосуществуют. Кривая OA называется кривой равновесия жидкость — пар или кривой кипения. В табл. 8 (стр. 202) приведены значения давления насыщенного водяного пара при нескольких температурах.

Попытаемся осуществить в цилиндре давление, отличное от равновесного, например, меньшее, чем равновесное. Для этого освободим поршень и поднимем его. В первый момент давление в цилиндре, действительно, упадет, но вскоре равновесие восстановится: испарится добавочно некоторое количество воды и давление вновь достигнет равновесного значения. Только тогда, когда вся вода испарится, можно осуществить давление, меньшее, чем равновесное. Отсюда следует, что точкам, лежащим на диаграмме состояния ниже или правее кривой OA , отвечает область пара. Если

Таблица 8. Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

Температура, °C	Давление насыщенного пара		Температура, °C	Давление насыщенного пара	
	кПа	мм рт. ст.		кПа	мм рт. ст.
0	0,61	4,6	50	12,3	92,5
10	1,23	9,2	60	19,9	149
20	2,34	17,5	70	31,2	234
30	4,24	31,8	80	47,4	355
40	7,37	55,3	100	101,3	760

пытаться создать давление, превышающее равновесное, то этого можно достичь, лишь опустив поршень до поверхности воды. Иначе говоря, точкам диаграммы, лежащим выше или левее кривой *ОА*, отвечает область жидкого состояния.

До каких пор простираются влево области жидкого и парообразного состояния? Наметим по одной точке в обеих областях и будем двигаться от них горизонтально влево. Этому движению точек на диаграмме отвечает охлаждение жидкости или пара при постоянном давлении. Известно, что если охлаждать воду при нормальном атмосферном давлении, то при достижении 0°C вода начнет замерзать. Проводя аналогичные опыты при других давлениях, придем к кривой *ОС*, отделяющей область жидкой воды от области льда. Эта кривая — кривая равновесия твердое состояние — жидкость, или кривая плавления, — показывает те пары значений температуры и давления, при которых лед и жидкая вода находятся в равновесии.

Двигаясь по горизонтали влево в области пара (в нижней части диаграммы), аналогичным образом придем к кривой *ОВ*. Это — кривая равновесия твердое состояние — пар, или кривая сублимации. Ей отвечают те пары значений температуры и давления, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар.

Все три кривые пересекаются в точке *О*. Координаты этой точки — это единственная пара значений температуры и давления, при которых в равновесии могут находиться все три фазы: лед, жидкая вода и пар. Она носит название тройной точки.

Кривая плавления исследована до весьма высоких давлений. В этой области обнаружено несколько модификаций льда (на диаграмме не показаны).

Справа кривая кипения оканчивается в критической точке. При температуре, отвечающей этой точке, — критической температуре — величины, характеризующие физические свойства жидкости и пара, становятся одинаковыми, так что различие между жидким и парообразным состоянием исчезает.

Существование критической температуры установил в 1860 г. Д. И. Менделеев, изучая свойства жидкостей. Он показал, что при температурах, лежащих выше критической, вещество не может находиться в жидком состоянии. В 1869 г. Эндриус, изучая свойства газов, пришел к аналогичному выводу.

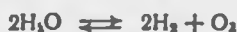
Критические температура и давление для различных веществ различны. Так, для водорода $t_{\text{крит}} = -239,9^\circ\text{C}$, $p_{\text{крит}} = 1,30$ МПа, для хлора $t_{\text{крит}} = 144^\circ\text{C}$, $p_{\text{крит}} = 7,71$ МПа, для воды $t_{\text{крит}} = 374,2^\circ\text{C}$, $p_{\text{крит}} = 22,12$ МПа.

Одной из особенностей воды, отличающих ее от других веществ, является понижение температуры плавления льда с ростом давления (см. § 70). Это обстоятельство отражается на диаграмме. Кривая плавления *OC* на диаграмме состояния воды идет вверх влево, тогда как почти для всех других веществ она идет вверх вправо.

Преобразования, происходящие с водой при атмосферном давлении, отражаются на диаграмме точками или отрезками, расположенными на горизонтали, отвечающей 101,3 кПа (760 мм рт. ст.). Так, плавление льда или кристаллизация воды отвечает точке *D* (рис. 73), кипение воды — точке *E*, нагревание или охлаждение воды — отрезку *DE* и т. п.

Диаграммы состояния изучены для ряда веществ, имеющих научное или практическое значение. В принципе они подобны рассмотренной диаграмме состояния воды. Однако на диаграммах состояния различных веществ могут быть особенности. Так, известны вещества, тройная точка которых лежит при давлении, превышающем атмосферное. В этом случае нагревание кристаллов при атмосферном давлении приводит не к плавлению этого вещества, а к его сублимации — превращению твердой фазы непосредственно в газообразную.

72. Химические свойства воды. Молекулы воды отличаются большой устойчивостью к нагреванию. Однако при температурах выше 1000°C водяной пар начинает разлагаться на водород и кислород:



Процесс разложения вещества в результате его нагревания называется термической диссоциацией. Термическая диссоциация воды протекает с поглощением теплоты. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, чем выше температура, тем в большей степени разлагается вода. Однако даже при 2000°C степень термической диссоциации воды не превышает 2 %, т. е. равновесие между газообразной водой и продуктами ее диссоциации — водородом и кислородом — все еще остается смещенным в сторону воды. При охлаждении же ниже 1000°C равновесие практически полностью сдвигается в этом направлении.

Для определения степени термической диссоциации вещества применяются различные методы. Один из них основан на так называемом «замораживании диссоциации». Если образовавшиеся при высокой температуре продукты диссоциации быстро охладить, то равновесие не успеет сразу сдвинуться, затем уже не смещается ввиду крайне малой скорости реакции при низкой температуре. Таким образом сохраняется соотношение между веществами.

существовавшее при высокой температуре. Это соотношение может быть определено путем анализа.

Вода — весьма реакционноспособное вещество. Оксиды многих металлов и неметаллов соединяются с водой, образуя основания и кислоты; некоторые соли образуют с водой кристаллогидраты (см. § 75); наиболее активные металлы взаимодействуют с водой с выделением водорода.

Вода обладает также каталитической способностью. В отсутствие следов влаги практически не протекают некоторые обычные реакции; например, хлор не взаимодействует с металлами, фтороводород не разъедает стекло, натрий не окисляется в атмосфере воздуха.

Вода способна соединяться с рядом веществ, находящихся при обычных условиях в газообразном состоянии, образуя при этом так называемые гидраты газов. Примерами могут служить соединения $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, которые выпадают в виде кристаллов при температурах от 0 до 24 °C (обычно при повышенном давлении соответствующего газа). Подобные соединения возникают в результате заполнения молекулами газа («гостя») межмолекулярных полостей, имеющих в структуре воды («хозяина»); они называются соединениями включения или клатратами.

В клатратных соединениях между молекулами «гостя» и «хозяина» образуются лишь слабые межмолекулярные связи: включенная молекула не может покинуть своего места в полости кристалла преимущественно из-за пространственных затруднений. Поэтому клатраты — неустойчивые соединения, которые могут существовать лишь при сравнительно низких температурах.

Клатраты используют для разделения углеводородов и благородных газов. В последнее время образование и разрушение клатратов газов (пропана и некоторых других) успешно применяется для обессоливания воды. Нагнетая в соленую воду при повышенном давлении соответствующий газ, получают льдоподобные кристаллы клатратов, а соли остаются в растворе. Похожую на снег массу кристаллов отделяют от маточного раствора и промывают. Затем при некотором повышении температуры или уменьшении давления клатраты разлагаются, образуя пресную воду и исходный газ, который вновь используется для получения клатрата. Высокая экономичность и сравнительно мягкие условия осуществления этого процесса делают его перспективным в качестве промышленного метода опреснения морской воды.

Тяжелая вода. При электролизе обычной воды, содержащей наряду с молекулами H_2O также незначительное количество молекул D_2O , образуются тяжелым изотопом водорода, разложению подвергаются преимущественно молекулы H_2O . Поэтому при длительном электролизе воды остаток постепенно обогащается молекулами D_2O . Из такого остатка после многократного повторения электролиза в 1933 г. впервые удалось выделить небольшое количество воды,

состоящей почти на 100 % из молекул D_2O и получившей название тяжелой воды.

По своим свойствам тяжелая вода заметно отличается от обычной воды (табл. 9). Реакции с тяжелой водой протекают медленнее, чем с обычной. Тяжелую воду применяют в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

Т а б л и ц а 9. Некоторые константы обычной и тяжелой воды

Константа	H_2O	D_2O
Молекулярная масса	18	20
Температура замерзания, °C	0	3,8
Температура кипения, °C	100	101,4
Плотность при 25 °C, г/см ³	0,9971	1,1042
Температура максимальной плотности, °C	4	11,6

РАСТВОРЫ

Растворы имеют важное значение в жизни и практической деятельности человека. Так, процессы усвоения пищи человеком и животными связаны с переводом питательных веществ в раствор. Растворами являются все важнейшие физиологические жидкости (кровь, лимфа и т. д.). Производства, в основе которых лежат химические процессы, обычно связаны с использованием растворов.

73. Характеристика растворов. Процесс растворения. Раствором называется твердая или жидкая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Наиболее важный вид растворов — жидкие растворы, рассмотрению которых и посвящается настоящий раздел.

Всякий раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, т. е. среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов. Обычно растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор (например, в случае водного раствора соли растворителем, конечно, является вода). Если же оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, спирт и вода), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве.

Однородность растворов делает их очень сходными с химическими соединениями. Выделение теплоты при растворении некоторых веществ тоже указывает на химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом. Отличие растворов от химических соединений состоит в том, что состав раствора может изменяться в широких пределах. Кроме того, в свойствах раствора можно обнаружить многие свойства его отдельных компонентов.

чего не наблюдается в случае химического соединения. Непостоянство состава растворов приближает их к механическим смесям, но от последних они резко отличаются своею однородностью. Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями.

Растворение кристалла в жидкости протекает следующим образом. Когда вносят кристалл в жидкость, в которой он может растворяться, от поверхности его отрываются отдельные молекулы. Последние благодаря диффузии (см. стр. 216) равномерно распределяются по всему объему растворителя. Отделение молекул от поверхности твердого тела вызывается, с одной стороны, их собственным колебательным движением, а с другой, — притяжением со стороны молекул растворителя. Этот процесс должен был бы продолжаться до полного растворения любого количества кристаллов, если бы одновременно не происходил обратный процесс — кристаллизация. Перешедшие в раствор молекулы, ударяясь о поверхность еще нерастворившегося вещества, снова притягиваются к нему и входят в состав его кристаллов. Понятно, что выделение молекул из раствора будет идти тем быстрее, чем выше их концентрация в растворе. А так как последняя по мере растворения вещества увеличивается, то, наконец, наступает такой момент, когда скорость растворения становится равной скорости кристаллизации. Тогда устанавливается динамическое равновесие, при котором в единицу времени столько же молекул растворяется, сколько и выделяется из раствора. Раствор, находящийся в равновесии с растворяющимся веществом, называется **насыщенным раствором**.

74. Способы выражения состава растворов. Насыщенные растворы применяют сравнительно редко. В большинстве случаев пользуются ненасыщенными растворами, содержащими меньше растворенного вещества, чем его содержит при данной температуре насыщенный раствор. При этом растворы с низким содержанием растворенного вещества называются **разбавленными**, с высоким — **концентрированными**.

Состав раствора (и, в частности, содержание в нем растворенного вещества) может выражаться разными способами — как с помощью безразмерных единиц (долей или процентов), так и через размерные величины — концентрации. В химической практике наиболее употребительны следующие величины, выражающие содержание растворенного вещества в растворе:

1. **Массовая доля** — отношение (обычно — процентное) массы растворенного вещества к массе раствора. Например, 15% (масс.) водный раствор хлорида натрия — это такой раствор, в 100 единицах массы которого содержится 15 единиц массы NaCl и 85 единиц массы воды.

2. **Молярная доля** — отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количества всех веществ, со-

стающих раствор. В случае раствора одного вещества в другом молярная доля растворенного вещества (N_2) равна

$$N_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$$

а молярная доля растворителя (N_1)

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$$

где n_1 и n_2 — соответственно количества вещества растворителя и растворенного вещества.

3. Молярная концентрация, или молярность — отношение количества растворенного вещества к объему раствора. Обычно молярность обозначается C_m или (после численного значения молярности) M . Так, $2M$ H_2SO_4 означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 моля серной кислоты, т.е. $C_m = 2$ моль/л.

4. Моляльная концентрация, или моляльность — отношение количества растворенного вещества к массе растворителя. Обычно моляльность обозначается буквой m . Так, для раствора серной кислоты запись $m = 2$ моль/кг (H_2O) означает, что в этом растворе на каждый килограмм растворителя (воды) приходится 2 моля H_2SO_4 . Моляльность раствора в отличие от его молярности не изменяется при изменении температуры.

5. Эквивалентная, или нормальная концентрация — отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора. Концентрация, выраженная этим способом, обозначается C_n или (после численного значения нормальности) буквой n . Так, $2 n$ H_2SO_4 означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 эквивалента серной кислоты, т.е. $C_n (1/2 H_2SO_4) = 2$ моль/л.

Пользуясь растворами, концентрация которых выражена нормальностью, легко заранее рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Пусть V_1 л раствора вещества 1 с нормальностью N_1 реагирует с V_2 л раствора вещества 2 с нормальностью N_2 . Это означает, что в реакцию вступило $N_1 V_1$ эквивалентов вещества 1 и $N_2 V_2$ эквивалентов вещества 2. Но вещества реагируют в эквивалентных количествах, следовательно

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

или

$$V_1 : V_2 = N_2 : N_1$$

Таким образом, объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям.

На основании этой зависимости можно не только вычислять требуемые для проведения реакций объемы растворов, но и обратно, по объемам затраченных на реакцию растворов находить их концентрации.

Пример 1. Сколько миллилитров 0,3 н. раствора хлорида натрия надо прибавить к 150 мл 0,16 н. раствора нитрата серебра, чтобы осадить все находящееся в растворе серебро в виде хлорида серебра?

Подставляя данные задачи в последнее уравнение, получим:

$$150/V_2 = 0,3/0,16, \quad \text{откуда} \quad V_2 = 0,16 \cdot 150/0,3 = 80 \text{ мл}$$

Пример 2. Для нейтрализации 40 мл раствора серной кислоты потребовалось прибавить к ним 24 мл 0,2 н. раствора щелочи. Определить нормальность взятого раствора H_2SO_4 .

Обозначив неизвестную нормальность раствора серной кислоты через x , получим:

$$40:24 = 0,2:x, \quad \text{откуда} \quad x = 24 \cdot 0,2/40 = 0,12 \text{ н.}$$

75. Гидраты и кристаллогидраты. Большинство веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, растворяются в жидкостях с поглощением теплоты. Однако при растворении в воде гидроксида натрия, карбоната калия, безводного сульфата меди и многих других веществ происходит заметное повышение температуры. Выделяется теплота также при растворении в воде некоторых жидкостей и всех газов.

Количество теплоты, поглощающейся (или выделяющейся) при растворении одного моля вещества, называется теплотой растворения этого вещества.

Теплота растворения имеет отрицательное значение, если при растворении теплота поглощается, и положительное — при выделении теплоты. Например, теплота растворения нитрата аммония равна $-26,4$ кДж/моль, гидроксида калия $+55,6$ кДж/моль и т. д.*

Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы, так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом резко увеличивается число микросостояний системы. Поэтому, несмотря на эндотермичность растворения большинства кристаллов, изменение энергии Гиббса системы при растворении отрицательно и процесс протекает самопроизвольно.

При растворении кристаллов происходит их разрушение, что требует затраты энергии. Поэтому растворение должно было бы сопровождаться поглощением теплоты. Если же наблюдается обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит какое-то взаимодействие между растворителем и растворенным веществом, при котором выделяется в виде теплоты больше энергии, чем ее расходуется на разрушение кристаллической решетки.

Действительно, в настоящее время установлено, что при растворении многих веществ их молекулы (или ионы) связываются

* Значения теплот растворения изменяются в зависимости от количества взятого растворителя и температуры, при которой происходит растворение. Приведенные величины относятся к температуре $18-20^\circ C$ и большому количеству воды (1 моль растворяемого вещества на $200-800$ моль воды).

с молекулами растворителя, образуя соединения, называемые сольватами (от латинского *solvere* — растворять); этот процесс называется сольватацией. В частном случае, когда растворителем является вода, эти соединения называются гидратами, а самый процесс их образования — гидратацией.

В зависимости от природы растворенного вещества, сольваты могут образовываться различными путями. Так, при растворении веществ с ионной структурой молекулы растворителя удерживаются около иона силами электростатического притяжения. В этом случае говорят о ион-дипольном взаимодействии. Кроме того, может иметь место донорно-акцепторное взаимодействие. Здесь ионы растворенного вещества обычно выступают в качестве акцепторов, а молекулы растворителя — в качестве доноров электронных пар. Ясно, что в таком взаимодействии могут участвовать растворители, молекулы которых обладают неподеленными электронными парами (например, вода, аммиак). Гидраты, образующиеся в результате донорно-акцепторного взаимодействия, представляют собой частный случай комплексных соединений, рассматриваемых в главе XVIII (аквакомплексы — см. § 204).

При растворении веществ с молекулярной структурой сольваты образуются вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Диполи растворенного вещества могут быть при этом постоянными (у веществ с полярными молекулами) или наведенными (у веществ с неполярными молекулами).

Предположение о существовании в водных растворах гидратов высказано и обосновано в восьмидесятых годах XIX века Д. И. Менделевым, который считал, что растворение — не только физический, но и химический процесс, что вещества, растворяющиеся в воде, образуют с ней соединения. Об этом свидетельствует прежде всего изучение теплот растворения.

Подтверждением химизма процесса растворения является и тот факт, что многие вещества выделяются из водных растворов в виде кристаллов, содержащих так называемую кристаллизационную воду (см. ниже), причем на каждую молекулу растворенного вещества приходится определенное число молекул воды. «Это, — писал Д. И. Менделеев, — дает повод думать, что и в самих растворах имеются такие же или подобные им соединения растворенных тел с растворителем, только в жидком (и отчасти разложенном) виде».

Гидраты, как правило, нестойкие соединения, во многих случаях разлагающиеся уже при выпаривании растворов. Но иногда гидраты настолько прочны, что при выделении растворенного вещества из раствора вода входит в состав его кристаллов. Вещества, в кристаллы которых входят молекулы воды, называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода — кристаллизационной.

Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, какое количество кристаллизационной воды содержит кристаллогидрат. Например, кристаллогидрат сульфата меди (медный купорос), содержащий на один моль CuSO_4 пять молей воды, изображается формулой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; кристаллогидрат сульфата натрия (глауберова соль) — формулой $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Прочность связи между веществом и кристаллизационной водой в кристаллогидратах различна. Многие из них теряют кристаллизационную воду уже при комнатной температуре. Так, прозрачные кристаллы соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) легко «выветриваются», — теряя кристаллизационную воду, становятся тусклыми и постепенно рассыпаются в порошок. Для обезвоживания других кристаллогидратов требуется довольно сильное нагревание.

Процесс образования гидратов протекает с выделением теплоты. При растворении вещества, подвергающегося гидратации, общий тепловой эффект складывается из теплового эффекта собственно растворения и теплового эффекта гидратации. Поскольку первый из этих процессов эндотермичен, а второй экзотермичен, то общий тепловой эффект процесса растворения, равный алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных процессов, может быть как положительным, так и отрицательным.

76. Растворимость. Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. *Мерой растворимости вещества при данных условиях служит содержание его в насыщенном растворе.* Поэтому численно растворимость может быть выражена теми же способами, что и состав, например, процентным отношением массы растворенного вещества к массе насыщенного раствора или количеством растворенного вещества, содержащимся в 1 л насыщенного раствора. Часто растворимость выражают также числом единиц массы безводного вещества, насыщающего при данных условиях 100 единиц массы растворителя; иногда выраженную этим способом растворимость называют коэффициентом растворимости.

Растворимость различных веществ в воде изменяется в широких пределах. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество принято называть хорошо растворимым; если растворяется менее 1 г вещества — малорастворимым и, наконец, практически нерастворимым, если в раствор переходит менее 0,01 г вещества.

Принципы, позволяющие предсказать растворимость вещества, пока не известны. Однако обычно вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, жидкий аммиак), а неполярные вещества — в неполярных растворителях (бензол, сероуглерод).

Растворение большинства твердых тел сопровождается поглощением теплоты. Это объясняется затратой значительного количества энергии на разрушение кристаллической решетки твердого тела, что обычно не полностью компенсируется энергией, выделяющейся при образовании гидратов (сольватов). Прилагая принцип Ле Шателье к равновесию между веществом в кристаллическом состоянии и его насыщенным раствором



приходим к выводу, что в тех случаях, когда вещество растворяется с поглощением энергии, повышение температуры должно приводить к увеличению его растворимости. Если же, однако, энергия гидратации (сольватации) достаточно велика, чтобы образование раствора сопровождалось выделением энергии, растворимость с ростом температуры понижается. Это происходит, например, при растворении в воде щелочей, многих солей лития, магния, алюминия.

Зависимость между растворимостью и температурой очень удобно изображать графически — в виде кривых растворимости. Для построения кривой растворимости откладывают на горизонтальной оси температуру, а на вертикальной — растворимость вещества при соответствующей температуре.

На рис. 75 приведено несколько характерных кривых растворимости. Резко поднимающиеся вверх кривые растворимости нитратов калия, свинца, серебра показывают, что с повышением температуры растворимость этих

веществ сильно возрастает. Растворимость хлорида натрия лишь незначительно изменяется по мере повышения температуры, что показывает почти горизонтальная кривая растворимости этой соли. Более сложный вид имеет кривая растворимости сульфата натрия (рис. 76). До 32°C эта

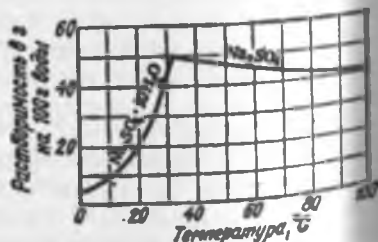
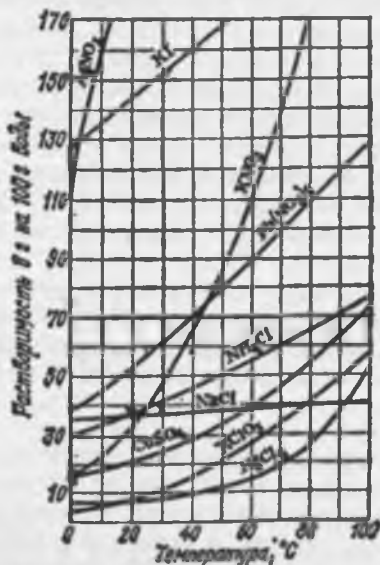


Рис. 75. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры.

Рис. 76. Зависимость растворимости сульфата натрия в воде от температуры.

кривая круто поднимается, что указывает на быстрое увеличение растворимости. При 32°C происходит резкий излом кривой, после чего она идет несколько вниз. Следовательно, сульфат натрия обладает наибольшей растворимостью при 32°C . Наличие максимума на кривой растворимости сульфата натрия объясняется тем, что ниже 32°C в равновесии с насыщенным раствором находится кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, растворение которого сопровождается поглощением теплоты; но при более высоких температурах твердая фаза, находящаяся в равновесии с насыщенным раствором, представляет собой безводную соль Na_2SO_4 , растворяющуюся с выделением теплоты.

При растворении твердых тел в воде объем системы обычно изменяется незначительно. Поэтому растворимость веществ, находящихся в твердом состоянии, практически не зависит от давления.

Жидкости также могут растворяться в жидкостях. Некоторые из них неограниченно растворимы одна в другой, т. е. смешиваются друг с другом в любых пропорциях, как, например, спирт и вода, другие — взаимно растворяются лишь до известного предела. Так, если взболтать диэтиловый эфир с водой, то образуются два слоя: верхний представляет собой насыщенный раствор воды в эфире, а нижний — насыщенный раствор эфира в воде. В большинстве подобных случаев с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях.

Температура, при которой ограниченная взаимная растворимость жидкостей переходит в неограниченную, называется критической температурой растворения. Так, при температуре ниже $66,4^{\circ}\text{C}$ фенол ограниченно растворим в воде, а вода ограниченно растворима в феноле. Температура $66,4^{\circ}\text{C}$ — критическая температура растворения для системы вода — фенол: начиная с этой температуры, обе жидкости неограниченно растворимы друг в друге.

Как и в случае растворения твердых тел, взаимное растворение жидкостей обычно не сопровождается значительным изменением объема. Поэтому взаимная растворимость жидкостей мало зависит от давления и заметно возрастает лишь при очень высоких давлениях (порядка тысяч атмосфер).

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, ввести третье вещество, способное растворяться в каждой из этих жидкостей, то растворенное вещество будет распределяться между обоими жидкостями пропорционально своей растворимости в каждой из них. Отсюда вытекает закон распределения, согласно которому вещество, способное растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при постоянной

температуре остается постоянным, независимо от общего количества растворенного вещества:

$$C_1/C_2 = K$$

Здесь C_1 и C_2 — концентрации растворенного вещества в первом и втором растворителях; K — так называемый коэффициент распределения.

Так, коэффициент распределения нода между водой и хлороформом равен 130. Если к воде, содержащей растворенный нод, добавить не смешивающийся с нею хлороформ, взболтать эту систему и дать ей отстояться, то после установления равновесия концентрация нода в хлороформе окажется в 130 раз более высокой, чем в воде, независимо от общего количества растворенного нода. Таким образом с помощью хлороформа можно извлечь (экстрагировать) из воды преобладающую часть растворенного в ней нода. Такой, основанный на законе распределения способ извлечения растворенного вещества из раствора с помощью второго растворителя, не смешивающегося с первым, называется экстракцией и широко применяется в лабораторной практике и в химической промышленности.

Растворение газов в воде представляет собой экзотермический процесс. Поэтому растворимость газов с повышением температуры уменьшается. Если оставить в теплом помещении стакан с холодной водой, то внутренние стенки его покрываются пузырьками газа — это воздух, который был растворен в воде, выделяется из нее вследствие нагревания. Кипячением можно удалить из воды весь растворенный в ней воздух.

Однако растворение газов в органических жидкостях нередко сопровождается поглощением теплоты; в подобных случаях с ростом температуры растворимость газа увеличивается.

При растворении газа в жидкости устанавливается равновесие:



При этом объем системы существенно уменьшается. Следовательно, повышение давления должно приводить к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению растворимости газа.

К этому же выводу можно прийти, исходя из динамического характера равновесия между газом и его раствором в жидкости. Молекулы газа, находящиеся над жидкостью в закрытом сосуде, бомбардируют поверхность жидкости и растворяются в жидкости со скоростью, пропорциональной концентрации газа. Перешедшие в раствор молекулы в свою очередь время от времени ударяются о поверхность жидкости изнутри и вылетают наружу. По мере того как в результате растворения концентрация растворенных молекул будет увеличиваться, скорость их выделения, т. е. число молекул, уходящих из раствора в единицу времени, тоже будет расти, пока, наконец, не сравняется со скоростью растворения.

В результате установится состояние равновесия, т. е. жидкость станет насыщенной газом.

Если теперь увеличить давление газа, например, в 2 раза, то во столько же раз увеличится и концентрация его молекул над жидкостью, а следовательно, и скорость растворения газа. Равновесие нарушится. Чтобы при новом давлении снова установилось равновесие, концентрация растворенных молекул, очевидно, тоже должна увеличиться вдвое.

Таким образом, приходим к выводу, который известен под названием закона Генри:

Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа.

Закон Генри может быть выражен уравнением

$$C = kp$$

где C — массовая концентрация газа в насыщенном растворе; p — парциальное давление; k — коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри (или коэффициентом Генри).

Отметим важное следствие закона Генри. Пусть при данном давлении в некотором объеме жидкости растворяется один объем газа, содержащий m г этого газа. Не меняя температуры, увеличим давление в n раз. При этом, согласно закону Бойля — Мариотта, объем, занимаемый газом, уменьшится в n раз; следовательно, масса газа, содержащегося в единице объема, возрастет в n раз и составит nm г. С другой стороны, в соответствии с законом Генри масса газа, растворяющегося в определенном объеме жидкости, также возрастет в n раз, т. е. также станет равна nm г. Иначе говоря, в данном объеме жидкости по-прежнему будет раствориться один объем газа.

Следовательно, объем газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, не зависит от его парциального давления. Именно поэтому растворимость газов обычно выражают не в граммах, а в миллилитрах, указывая объем газа, растворяющийся в 100 мл растворителя.

Растворимость некоторых газов в воде при 0 и при 20 °C приведена в табл. 10.

Если над жидкостью находится смесь нескольких газов, то растворимость каждого из них определяется его парциальным давлением. Это необходимо учитывать при расчете растворимости газов, находящихся в смеси с другими газами.

Газы подчиняются закону Генри при не очень высоких давлениях и притом лишь в случае, когда они не вступают в химическое взаимодействие с растворителем. При высоких давлениях, когда поведение всех газов заметно отличается от идеального, отклоне-

Т а б л и ц а 10. Растворимость газов в воде

Газ	Растворимость газа в 100 мл водн. мл		Газ	Растворимость газа в 100 мл водн. мл	
	при 0 °C	при 20 °C		при 0 °C	при 20 °C
Водород	2,15	1,8	Дюксид углерода	171	87,8
Кислород	4,9	3,1	Хлор	461	236
Азот	2,35	1,5	Метан	5,5	3,3

ние от закона Генри наблюдается и в случае газов, химически не взаимодействующих с растворителем.

77. Пересыщенные растворы. Растворимость большинства веществ уменьшается с понижением температуры, поэтому при охлаждении горячих насыщенных растворов избыток растворенного вещества обычно выделяется. Однако, если производить охлаждение осторожно и медленно, защитив при этом раствор от возможности попадания в него частиц растворенного вещества извне, то выделения его из раствора может и не произойти. В этом случае получится раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре. Это явление было открыто и подробно изучено русским академиком Т. Е. Ловицем (1794 г.), который назвал такие растворы пересыщенными. В спокойном состоянии они могут годами оставаться без изменения. Но стоит только бросить в раствор кристаллик того вещества, которое в нем растворено, как тотчас же вокруг него начинают расти другие кристаллы и через короткое время весь избыток растворенного вещества выкристаллизовывается. Иногда кристаллизация начинается от простого сотрясения раствора, а также от трения стеклянной палочкой о стенки сосуда, в котором находится раствор. При кристаллизации выделяется значительное количество теплоты, так что сосуд с раствором заметно нагревается. Очень легко образуют пересыщенные растворы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (тиосульфат натрия).

Из сказанного следует, что пересыщенные растворы являются неустойчивыми системами, способными к существованию только при отсутствии в системе твердых частиц растворенного вещества. Возможность длительного существования таких растворов объясняется трудностью первоначального возникновения мельчайших «зародышевых» кристалликов, так называемых центров кристаллизации, от которых кристаллизация распространяется на всю массу раствора.

78. Осмос. Как уже говорилось, раствор представляет собой гомогенную систему. Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему раствора.

Если поместить в цилиндр концентрированный раствор какого-либо вещества, например, сахара, а поверх него осторожно налить слой более разбавленного раствора сахара, то вначале сахар и вода будут распределены в объеме раствора неравномерно. Однако через некоторое время молекулы сахара и воды вновь равномерно распределятся по всему объему жидкости. Это происходит потому, что молекулы сахара, беспорядочно двигаясь, проникают как из концентрированного раствора в разбавленный, так и в обратном направлении; но при этом в течение любого промежутка времени из более концентрированного раствора в менее концентрированный переходит больше молекул сахара, чем из разбавленного раствора в концентрированный. Точно так же молекулы воды движутся в различных направлениях, но при этом из разбавленного раствора, более богатого водой, в концентрированный раствор переходит больше молекул воды, чем за то же время переносится в обратном направлении. Таким образом возникает направленное перемещение сахара из концентрированного раствора в разбавленный, а воды — из разбавленного раствора в концентрированный; каждое вещество переносится при этом туда, где его концентрация меньше. Такой самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации, называется диффузией.

В ходе диффузии некоторая первоначальная упорядоченность в распределении веществ (высокая концентрация вещества в одной части системы и низкая — в другой) сменяется полной беспорядочностью их распределения. При этом энтропия системы возрастает. Когда концентрация раствора во всем его объеме выравнивается, энтропия достигает максимума и диффузия прекращается.

Диффузию можно наблюдать, если налить в стеклянный цилиндр какой-либо окрашенный раствор, например, раствор KMnO_4 , а сверху него осторожно, чтобы не вызвать перемешивания, добавить воды. Вначале будет заметна резкая граница, но постепенно она будет размываться; через некоторое время растворенное вещество равномерно распределится по всему объему раствора и вся жидкость примет один и тот же цвет.

В рассмотренном примере частицы растворителя и растворенного вещества диффундируют в противоположных направлениях. Такой случай называется встречной или двусторонней диффузией. Иначе будет обстоять дело, если между двумя растворами поместить перегородку, через которую растворитель может проходить, а растворенное вещество — не может. Такие перегородки, получившие название полупроницаемых, существуют в природе, а также могут быть получены искусственно. Например, если пропитать глиняный пористый цилиндр раствором медного купороса, а затем погрузить его в раствор гексацианоферрата(II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), то в порах цилиндра осядет гексацианоферрат(II)

Рис. 77. Схема прибора для измерения осмотического давления:

1 — сосуд с водой; 2 — сосуд с полупроницаемыми стенками; 3 — трубка.

медн. Обработанный таким образом цилиндр обладает свойствами полупроницаемой перегородки; через его стенки могут проходить молекулы воды, но для молекул растворенного вещества они непроницаемы.

Если в такой цилиндр налить раствор какого-либо вещества, например, сахара, и погрузить цилиндр в воду, то выравнивание концентраций будет происходить только вследствие перемещения молекул воды. Последние в большем числе диффундируют в раствор, чем обратно, поэтому объем раствора будет постепенно увеличиваться, а концентрация сахара в нем уменьшаться. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку называется осмосом.

Возьмем сосуд 2 с полупроницаемыми стенками, переходящий в узкую вертикальную трубку 3 (рис. 77). Наполним его раствором сахара и погрузим в сосуд 1 с водой. Вследствие осмоса объем раствора будет постепенно увеличиваться и раствор начнет заполнять вертикальную трубку. По мере поднятия уровня раствора в трубке будет создаваться избыточное давление водяного столба (гидростатическое давление), измеряемое разностью уровней жидкости и противодействующее проникновению молекул воды в раствор. Когда гидростатическое давление достигнет определенной величины, осмос прекратится — наступит равновесие. Гидростатическое давление станет равным тому давлению, которое служит количественной характеристикой осмоса, — осмотическому давлению раствора. Измеряя гидростатическое давление при таком равновесии, можно тем самым определить величину осмотического давления*.

Явления осмоса играют очень важную роль в жизни животных и растительных организмов. Оболочки клеток представляют собой перепонки, легко проницаемые для воды, но почти непроницаемые для веществ, растворенных во внутриклеточной жидкости. Проникая в клетки, вода создает в них избыточное давление, которое слегка растягивает оболочки клеток и поддерживает их в напряженном состоянии. Вот почему такие мягкие органы растений, как травянистые стебли, листья, лепестки цветов, обладают упругостью. Если срезать растение, то вследствие испарения воды объем внутриклеточной жидкости уменьшается, оболочки клеток опадают, становятся дряблыми — растение вянет. Но стоит только

* Измеренное таким способом осмотическое давление относится не к исходному раствору, а к раствору, несколько разбавленному водой в результате протекавшего в ходе опыта осмоса. Однако при большом объеме раствора и малом диаметре трубки это разбавление незначительно изменяет концентрацию исходного раствора.



начавшее вянуть растение поставить в воду, как начинается осмос, оболочки клеток снова напрягаются и растение принимает прежний вид.

Осмос является также одной из причин, обуславливающих поднятие воды по стеблю растения, питание клеток и многие другие явления.

При измерениях осмотического давления различных растворов было установлено, что величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя. В 1886 г. Вант-Гофф* показал, что для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается уравнением (закон Вант-Гоффа):

$$P = CRT$$

Здесь P — осмотическое давление раствора, кПа; C — его молярная концентрация (молярность), моль/л; R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T — абсолютная температура раствора.

Молярность раствора C представляет собой отношение количества растворенного вещества n к объему раствора V (л)

$$C = n/V$$

а количество вещества равно его массе m , деленной на молярную массу M . Отсюда для молярности раствора получаем:

$$C = m/MV$$

Подставляя это значение C в уравнение Вант-Гоффа, найдем:

$$PV = mRT/M$$

Полученное уравнение по форме напоминает уравнение состояния идеального газа Клапейрона — Менделеева. Это уравнение позволяет по величине осмотического давления раствора определять молярную массу (а значит, и относительную молекулярную массу) растворенного вещества.

Пример. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 8 г сахара, при 12°C равно 83,14 кПа. Определить относительную молекулярную массу сахара.

Подставляя данные в последнее уравнение, получаем

$$83,14 \cdot 0,25 = 3 \cdot 8,314 (273 + 12)/M$$

откуда $M = 342$ г/моль. Относительная молекулярная масса сахара равна 342.

Если к раствору, отделенному от воды полупроницаемой перегородкой, приложить внешнее давление, равное осмотическому давлению раствора, то, как

* Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852—1911) — выдающийся голландский физико-химик. Изучал законы течения химических реакций, химические свойства растворов. Высказал и развил идею о направленности химических связей атома углерода, разработал основы стереохимии — учения о пространственном расположении атомов в молекуле.

уже говорилось, осмос прекратится. Если же приложенное внешнее давление превысит осмотическое, то диффузия воды будет преимущественно происходить из раствора в водную фазу, т. е. в направлении, противоположном направлению переноса воды при осмосе. Такое явление получило название обратного осмоса.

В настоящее время обратный осмос начали применять как один из наиболее экономичных способов опреснения воды. Солевой раствор (например, морскую воду) отделяют полупроницаемой мембраной от пресной воды и подвергают давлению более высокому, чем осмотическое давление раствора. В результате часть содержащейся в растворе воды «вытесняется» в фазу пресной воды, а концентрация солей в оставшемся растворе повышается. Концентрированный солевой раствор периодически заменяют свежими порциями подлежащей опреснению воды.

79. Давление пара растворов. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью — величина постоянная. Опыт показывает, что при растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара этой жидкости понижается. Таким образом, *давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре*. Разность между этими величинами принято называть понижением давления пара над раствором (или понижением давления пара раствора). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется относительным понижением давления пара над раствором.

Обозначим давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем через p_0 , а над раствором через p . Тогда относительное понижение давления пара над раствором будет представлять собою дробь:

$$(p_0 - p)/p_0$$

В 1887 г. французский физик Рауль, изучая растворы различных нелетучих жидкостей и веществ в твердом состоянии, установил закон, связывающий понижение давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов с концентрацией:

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.

Математическим выражением закона Рауля является уравнение:

$$(p_0 - p)/p_0 = N_2$$

Здесь N_2 — молярная доля растворенного вещества.

Явление понижения давления насыщенного пара над раствором вытекает из принципа Ле Шателье. Представим себе равновесие

* В случае растворов летучих веществ закономерности носят более сложный характер, поскольку над раствором находится смесь паров растворенного вещества и растворителя.

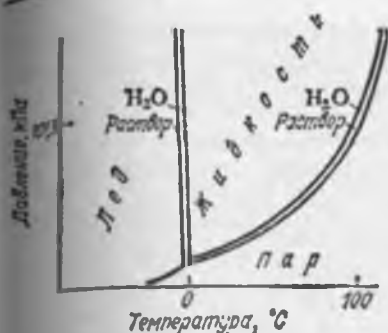


Рис. 78. Диаграмма состояния воды и водного раствора нелетучего вещества.

между жидкостью, например, водой, и ее паром. Это равновесие, которому отвечает определенное давление насыщенного пара, можно выразить уравнением



Если теперь растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация

молекул воды в жидкости понизится и пойдет процесс, увеличивающий ее, — конденсация пара. Новое равновесие установится при более низком давлении насыщенного пара.

Понижение давления пара над раствором находит отражение на диаграмме состояния. На рис. 78 приведена схема диаграммы состояния воды и водного раствора нелетучего вещества. Согласно закону Рауля, давление водяного пара над водным раствором ниже, чем над водой. Поэтому кривая кипения для раствора лежит ниже, чем для воды. При переходе от воды к раствору изменяется также положение кривой плавления. И кривая кипения, и кривая плавления раствора расположены тем дальше от соответствующих кривых воды, чем концентрированнее раствор.

80. Замерзание и кипение растворов. Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое (температура кипения, температура плавления или кристаллизации). Так, вода при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа) кристаллизуется при температуре 0 °C и кипит при 100 °C.

Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворителя, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. В большинстве случаев из раствора кристаллизуется (при замерзании) или выкипает (при кипении) только растворитель вследствие чего концентрация раствора в ходе его замерзания или кипения возрастает. Это, в свою очередь, приводит к еще большему повышению температуры кипения и снижению температуры замерзания. Таким образом, раствор кристаллизуется и кипит не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале. Температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его температурой кристаллизации и температурой кипения.

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя называют **повышением температуры кипения раствора** ($\Delta t_{\text{кип}}$). Разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора называют **понижением**

температуры замерзания раствора ($\Delta t_{\text{зам}}$). Обозначая температуры кипения и замерзания раствора $t'_{\text{кип}}$ и $t'_{\text{зам}}$, а те же величины для чистого растворителя $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{зам}}$, имеем:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t'_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}; \quad \Delta t_{\text{зам}} = t'_{\text{зам}} - t_{\text{зам}}$$

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода под давлением 101,3 кПа кипит при 100 °С потому, что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа. Если же растворить в воде какое-нибудь нелетучее вещество, то давление ее пара понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Отсюда следует, что температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя. Аналогично объясняется и понижение температуры замерзания растворов.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов соответствуют принципу Ле Шателье. Рассмотрим в этом плане замерзание раствора. Пусть имеется равновесие между жидкостью и твердой фазой, например, равновесие вода — лед при 0 °С. Его можно выразить уравнением:



Если растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул воды в жидкости понизится и пойдет процесс, увеличивающий ее, — плавление льда. Для установления нового равновесия необходимо понизить температуру.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания находят отражение на диаграмме состояния. На рис. 79 приведена часть диаграммы состояния воды и раствора — отрезки кривых плавления и кипения в области давлений, близких

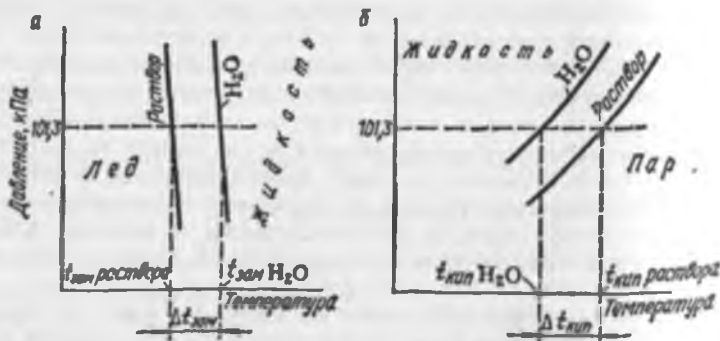


Рис. 79. Часть диаграммы состояния воды и раствора в области давлений, близких к 101,3 кПа (схема):
а — кривые плавления; б — кривые кипения.

к нормальному атмосферному давлению (101,3 кПа). Отрезки пересечены горизонтально, отвечающей давлению 101,3 кПа (масштаб чертежа увеличен по сравнению с рис. 73 и 78). Видно, что точки пересечения этой горизонталли с кривыми плавления и кипения для воды и для раствора различны. Абсциссы этих точек — температура замерзания и температура кипения — для воды равны 0 и 100 °С, а для раствора они соответственно ниже 0 °С и выше 100 °С. Кривые, отвечающие раствору, тем больше удалены от соответствующих кривых воды, чем концентрированнее раствор. Поэтому разность между температурами кипения или замерзания воды и раствора тем больше, чем выше концентрация раствора.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил, что для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E m; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K m$$

Здесь m — молярная концентрация (моляльность); E и K — эбуллиоскопическая* и криоскопическая** постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворенного вещества. Для воды криоскопическая постоянная K равна 1,86, эбуллиоскопическая постоянная E равна 0,52. Для бензола $K = 5,07$, $E = 2,6$.

На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ. Оба метода широко используются в химии, так как, применяя различные растворители, можно определять молекулярные массы разнообразных веществ.

Пример. При растворении 2,76 г глицерина в 200 г воды температура замерзания понизилась на 0,279 градусов. Определить молекулярную массу глицерина.

Находим, сколько граммов глицерина приходится в растворе на 1000 г воды:

$$p = 2,76 \cdot 1000/200 = 13,8 \text{ г}$$

Выражаем моляльность раствора (m) через массу глицерина (p), приходящуюся на 1000 г воды, и его молярную массу (M):

$$m = p/M = 13,8/M$$

Подставляем данные в уравнение:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K m; \quad 0,279 = 1,86 \cdot 13,8/M$$

Отсюда молярная масса глицерина $M = 92$ г/моль, а молекулярная масса равна 92.

* От лат. «ebullire» — выкипать.

** От греч. «криос» — холод.

Глава РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

VIII

81. Особенности растворов солей, кислот и оснований. В главе VII мы познакомились с законами, которым подчиняются разбавленные растворы. Справедливость этих законов подтверждается результатами многих экспериментов. Однако имеются вещества, растворы которых сильно отклоняются от всех рассмотренных законов. К подобным веществам относятся соли, кислоты и щелочи. Для них осмотическое давление, понижение давления пара, изменение температур кипения и замерзания всегда больше, чем это отвечает концентрации раствора.

Например, понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 г NaCl в 100 г воды, почти вдвое превышает $\Delta t_{\text{зам}}$, вычисленное по закону Рауля. Во столько же раз и осмотическое давление этого раствора больше теоретической величины.

Как указывалось в § 78, величина осмотического давления выражается уравнением:

$$P = CRT$$

Чтобы распространить это уравнение на растворы с «ненормальным» осмотическим давлением, Вант-Гофф ввел в него поправочный коэффициент i (изотонический* коэффициент), показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора больше «нормального»:

$$P = iCRT$$

Коэффициент i определялся для каждого раствора экспериментальным путем — например, по понижению давления пара, или по понижению температуры замерзания, или по повышению температуры кипения.

Обозначим через P' осмотическое давление раствора, через $\Delta t'_{\text{кип}}$ — повышение температуры кипения, $\Delta t'_{\text{зам}}$ — понижение температуры замерзания раствора, не подчиняющегося законам Вант-Гоффа и Рауля, а через P , $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}$ — значения тех же величин, вычисленные теоретически по концентрации раствора. Поскольку и осмотическое давление, и изменения температур замерзания и кипения пропорциональны числу находящихся в растворе частиц растворенного вещества, то коэффициент i можно выразить отношениями:

$$i = P'/P = \Delta t'_{\text{кип}}/\Delta t_{\text{кип}} = \Delta t'_{\text{зам}}/\Delta t_{\text{зам}}$$

Значения коэффициента i , найденные Вант-Гоффом для 0,2 н.

* От греч. «изос» — равный и «тонос» — напряжение, давление.

растворов некоторых солей по понижению их температур замерзания, приведены в табл. II.

Таблица II. Значение коэффициента i для 0,2 н. растворов некоторых солей

Соль	Формула	Понижение температуры замерзания		$i = \frac{\Delta t'_{\text{зам}}}{\Delta t_{\text{зам}}}$
		наблюдаемое ($\Delta t'_{\text{зам}}$)	вычисленное по формуле Рауля ($\Delta t_{\text{зам}}$)	
Хлорид калия	KCl	0,673	0,372	1,81
Нитрат калия	KNO ₃	0,661	0,372	1,78
Хлорид магния	MgCl ₂	0,519	0,186	2,79
Нитрат кальция	Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,48

Данные табл. II показывают, что коэффициент i для различных солей различен. С разбавлением раствора он растет, приближаясь к целым числам 2, 3, 4. Для солей аналогичного состава эти числа одинаковы. Например, для всех солей, образованных одновалентными металлами и одноосновными кислотами, при достаточном разбавлении их растворов коэффициент i приближается к 2; для солей, образованных двухвалентными металлами и одноосновными кислотами, — к 3.

Итак, соли, кислоты и основания растворяясь в воде, создают значительно большее осмотическое давление, чем эквимолекулярные количества всех остальных веществ. Как же объяснить это явление?

Отметим, что аналогичное явление наблюдается и в отношении некоторых газов или веществ, переходящих в газообразное состояние. Например, пары пентахлорида фосфора PCl₅, под влиянием некоторых других веществ при нагревании в закрытом сосуде обнаруживают более высокое давление, чем следует по закону Гей-Люссака.

Для газов это явление объясняется диссоциацией. Если, например, PCl₅ полностью разложится на PCl₃ и Cl₂, то понятно, что при неизменном объеме давление, зависящее от числа частиц, должно увеличиться вдвое. При неполной диссоциации, когда только часть молекул подверглась разложению, давление также возрастает, но менее, чем вдвое.

Естественно было предположить, что в растворах, обладающих ненормально высоким осмотическим давлением, молекулы растворенного вещества тоже распадаются на какие-то более мелкие частицы, так что общее число частиц в растворе возрастает. А поскольку осмотическое давление зависит от числа частиц растворенного вещества, находящихся в единице объема раствора, то с увеличением этого числа оно тоже увеличивается. Такое предположение впервые было высказано в 1887 г. шведским ученым

Аррениусом * и легло в основу его теории, объясняющей поведение солей, кислот и оснований в водных растворах.

Водные растворы солей, кислот и оснований обладают еще одной особенностью — они проводят электрический ток. При этом большинство твердых солей и оснований в безводном состоянии, а также безводные кислоты обладают очень слабой электрической проводимостью; плохо проводят электрический ток и вода. Очевидно, что при образовании растворов подобные вещества претерпевают какие-то изменения, обуславливающие возникновение высокой электрической проводимости. Как мы увидим ниже, эти изменения заключаются в диссоциации соответствующих веществ на ионы, которые и служат переносчиками электрического тока.

Вещества, проводящие электрический ток своими ионами, называются электролитами. При растворении в воде и в ряде неводных растворителей свойства электролитов проявляют соли, кислоты и основания. Электролитами являются также многие расплавленные соли, оксиды и гидроксиды, а также некоторые соли и оксиды в твердом состоянии.

82. Теория электролитической диссоциации. Аррениус обратил внимание на тесную связь между способностью растворов солей, кислот и оснований проводить электрический ток и отклонениями растворов этих веществ от законов Вант-Гоффа и Рауля. Он показал, что по электрической проводимости раствора можно рассчитать его осмотическое давление, а следовательно, и поправочный коэффициент i . Значения i , вычисленные им из электрической проводимости, хорошо совпали с величинами, найденными для тех же растворов иными методами.

Причиной чрезмерно высокого осмотического давления растворов электролитов является, согласно Аррениусу, диссоциация электролитов на ионы. Вследствие этого, с одной стороны, увеличивается общее число частиц в растворе, а следовательно, возрастают осмотическое давление, понижение давления пара и изменение температур кипения и замерзания, с другой — ионы обуславливают способность раствора проводить электрический ток.

Эти предположения в дальнейшем были развиты в стройную теорию, получившую название теории электролитической диссоциации. Согласно этой теории, при растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы. Положительно заряженные ионы называются катионами; к ним относятся, например, ионы водорода и металлов. Отрицательно заряженные ионы называются

* Сванте Аррениус (1859—1927), профессор университета в Стокгольме и директор Нобелевского института. Предложил теорию, объясняющую свойства растворов солей, кислот и оснований и получившую название теории электролитической диссоциации. Аррениусу принадлежит также ряд исследований по астрономии, космической физике и в области приложения физических законов к биологическим процессам.

анионами; к ним принадлежат ионы кислотных остатков и гидроксид-ионы. Как и молекулы растворителя, ионы в растворе находятся в состоянии неупорядоченного теплового движения.

Процесс электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями. Например, диссоциация HCl выражается уравнением:



Распад электролитов на ионы объясняет отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля, о которых говорилось в начале этой главы. В качестве примера мы приводили понижение температуры замерзания раствора NaCl . Теперь нетрудно понять, почему понижение температуры замерзания этого раствора столь велико. Хлорид натрия переходит в раствор в виде ионов Na^+ и Cl^- . При этом из одного моля NaCl получается не $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц, а вдвое большее их число. Поэтому и понижение температуры замерзания в растворе NaCl должно быть вдвое больше, чем в растворе неэлектролита той же концентрации.

Точно так же в очень разбавленном растворе хлорида бария, диссоциирующего согласно уравнению



осмотическое давление оказывается в 3 раза больше, чем вычисленное по закону Вант-Гоффа, так как число частиц в растворе в 3 раза больше, чем если бы хлорид бария находился в нем в виде молекул BaCl_2 .

Таким образом, особенности водных растворов электролитов, противоречащие с первого взгляда законам Вант-Гоффа и Рауля, были объяснены на основе этих же законов.

Однако теория Аррениуса не учитывала всей сложности явлений в растворах. В частности, она рассматривала ионы как свободные, независимые от молекул растворителя частицы. Теория Аррениуса противостояла химическая, или гидратная, теория растворов Менделеева, в основе которой лежало представление о взаимодействии растворенного вещества с растворителем. В преодолении кажущегося противоречия обеих теорий большая заслуга принадлежит русскому ученому И. А. Каблукову*, впервые высказавшему предположение о гидратации ионов. Развитие этой идеи привело в дальнейшем к объединению теорий Аррениуса и Менделеева.

83. Процесс диссоциации. В зависимости от структуры растворяющегося вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Наиболее типичны при этом два случая. Один из них — это диссоциация растворяющихся солей, т. е. кристаллов

* Иван Алексеевич Каблуков (1857—1942) занимался изучением электрической проводимости растворов. Его работа «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии» оказала большое влияние на развитие физической химии в России и способствовала углублению теории электролитической диссоциации.

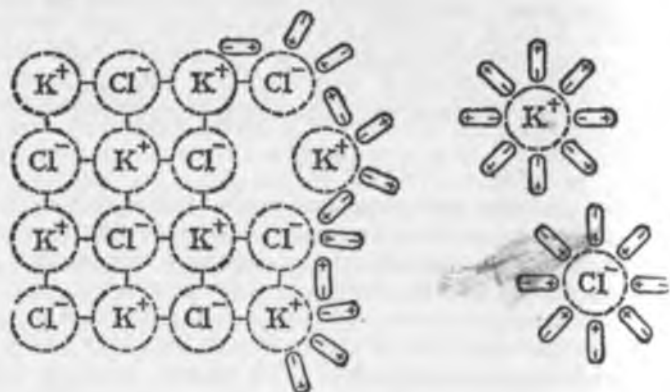


Рис. 80. Схема растворения соли.

с ионной структурой, второй — диссоциация при растворении кислот, т. е. веществ, состоящих из полярных молекул.

Когда кристалл соли, например, хлорида калия, попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (ион-дипольное взаимодействие). К ионам калия молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид-ионам — положительными (рис. 80). Но, если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы. В то же время притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

Иначе протекает диссоциация полярных молекул (рис. 81). Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают расхождение ее полюсов — поляризуют молекулу. Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в рассматриваемой молекуле, а также с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул воды приводит в конечном счете к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла,

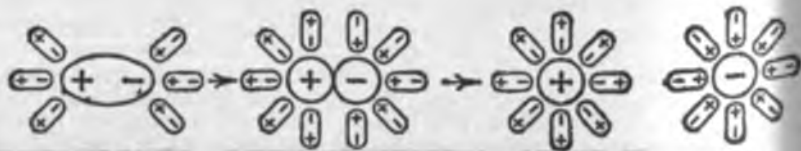


Рис. 81. Схема диссоциации полярных молекул в растворе.

эти ионы гидратируются. При этом ион водорода H^+ (т. е. протон) оказывается прочно связанным с молекулой воды в ион гидроксония H_3O^+ . Так, при растворении в воде хлороводорода происходит процесс, который схематически можно выразить уравнением:



В результате этого процесса молекула HCl расщепляется таким образом, что общая пара электронов остается у атома хлора, который превращается в ион Cl^- , а протон, внедряясь в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды, образует ион гидроксония H_3O^+ .

Подобного же рода процессы происходят и при растворении в воде других кислот, например, азотной:



Перешедшие в раствор ионы остаются связанными с молекулами воды и образуют гидраты ионов. Иначе говоря, в результате диссоциации образуются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя. В общем случае любого растворителя эти соединения называются сольватами ионов. Но в уравнениях диссоциации обычно пишут формулы ионов, а не их гидратов или сольватов, тем более что число молекул растворителя, связанных с ионами, изменяется в зависимости от концентрации раствора и других условий.

Диссоциации веществ как ионного, так и молекулярного строения способствует полярность молекул растворителя. Поэтому не только вода, но и другие жидкости, состоящие из полярных молекул (муравьиная кислота, этиловый спирт, аммиак и другие), также являются ионизирующими растворителями: соли, кислоты и основания, растворенные в этих жидкостях, диссоциируют на ионы.

84. Степень диссоциации. Сила электролитов. Если бы электролиты полностью диссоциировали на ионы, то осмотическое давление (и другие пропорциональные ему величины) всегда было бы в целое число раз больше значений, наблюдаемых в растворах неэлектролитов. Но еще Вант-Гофф установил, что коэффициент i выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора возрастают, приближаясь к целым числам.

Аррениус объяснил этот факт тем, что лишь часть электролита диссоциирует в растворе на ионы, и ввел понятие степени диссоциации. Степенью диссоциации электролита называется отношение числа его молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу его молекул в растворе.

Позже было установлено, что электролиты можно разделить на две группы: сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически нацело. Понятие степени диссоциации к ним по существу неприменимо, а отклонение

ние изотонического коэффициента i от целочисленных значений объясняется другими причинами (см. § 86). Слабые электролиты в водных растворах диссоциируют только частично, и в растворе устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.

К сильным электролитам принадлежат почти все соли; из важнейших кислот и оснований к ним относятся HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , HBr , HI , KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

К слабым электролитам относится большинство органических кислот, а из важнейших неорганических соединений к ним принадлежат H_2CO_3 , H_2S , HCN , H_2SiO_3 и NH_4OH .

Степень диссоциации принято обозначать греческой буквой α и выражать либо в долях единицы, либо в процентах. Так, для 0,1 н. раствора CH_3COOH $\alpha = 0,013$ (или 1,3 %), а для 0,1 н. раствора HCN $\alpha = 10^{-4}$ (или 0,01 %).

85. Константа диссоциации. К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия. Например, для диссоциации уксусной кислоты



константа равновесия имеет вид

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

Здесь в числителе дроби стоят концентрации ионов — продуктов диссоциации, а в знаменателе — концентрация недиссоциированных молекул.

Константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется константой диссоциации. Величина K зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность данной кислоты или данного основания распасться на ионы: чем выше K , тем легче электролит диссоциирует.

Многоосновные кислоты, а также основания двух- и более валентных металлов диссоциируют ступенчато. В растворах эти вещества устанавливаются сложные равновесия, в которых участвуют ионы различного заряда. Например, диссоциация угольной кислоты происходит в две ступени:



Первое равновесие — диссоциация по первой ступени — характеризуется константой диссоциации, обозначаемой K_1

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

а второе — диссоциация по второй ступени — константой диссоциации K_2 :

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Суммарному равновесию



отвечает суммарная константа диссоциации K :

$$K = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

Величины K , K_1 и K_2 связаны друг с другом соотношением:

$$K = K_1 K_2$$

Аналогичные соотношения характеризуют и ступенчатую диссоциацию оснований многовалентных металлов. Например, двумя ступеням диссоциации гидроксида железа (II)



отвечают константы диссоциации:

$$K_1 = \frac{[FeOH^+][OH^-]}{[Fe(OH)_2]} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]}{[FeOH^+]}$$

Суммарной диссоциации



отвечает константа:

$$K = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{[Fe(OH)_2]}$$

При этом

$$K = K_1 K_2$$

При ступенчатой диссоциации веществ распад по последующей ступени всегда происходит в меньшей степени, чем по предыдущей (по второй меньше, чем по первой и т. д.). Иначе говоря, соблюдается неравенство:

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots$$

Это объясняется тем, что энергия, которую нужно затратить для отрыва иона, минимальна при его отрыве от нейтральной молекулы и становится больше при диссоциации по каждой следующей ступени.

Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через C , а степень его диссоциации в данном растворе через α , то концентрация каждого из ионов будет $C\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул $C(1-\alpha)$. Тогда уравне-

ние константы диссоциации принимает вид:

$$K = \frac{(Ca)^2}{C(1-\alpha)} \quad \text{или} \quad K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$$

Это уравнение выражает закон разбавления Оствальда. Оно дает возможность вычислять степень диссоциации при различных концентрациях электролита, если известна его константа диссоциации. Пользуясь этим уравнением, можно также вычислить константу диссоциации электролита, зная его степень диссоциации при той или иной концентрации.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда упрощается. Поскольку в таких случаях $\alpha \ll 1$, то величиной α в знаменателе правой части уравнения можно пренебречь. При этом уравнение принимает вид:

$$K \approx \alpha^2 C \quad \text{или} \quad \alpha \approx \sqrt{K/C}$$

Это уравнение наглядно показывает связь, существующую между концентрацией слабого электролита и степенью его диссоциации: *степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.*

Полученный вывод вытекает из природы явления диссоциации. Как всякое химическое равновесие, равновесие в растворе слабого электролита является динамическим, т. е. при его установлении протекают с равными скоростями два процесса: процесс диссоциации и обратный ему процесс образования молекул из ионов. При этом разбавление раствора не препятствует первому из этих процессов — диссоциации. Однако процесс образования молекул из ионов в результате разбавления затрудняется: для образования молекулы должно произойти столкновение ионов, вероятность которого с разбавлением уменьшается.

Таблица 12. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25 °C

Электролит		Константа диссоциации	Электролит		Константа диссоциации
название	формула		название	формула	
Азотистая кислота	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$
Пероксид водорода	H_2O_2	$K_1 \approx 10^{-12}$ $K_2 \approx 10^{-23}$	Уксусная кислота	CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-4}$
Кремниевая кислота	H_2SiO_3	$K_1 \approx 10^{-10}$ $K_2 \approx 10^{-13}$	Фтороводород	HF	$7 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$	Циановодород	HCN	$8 \cdot 10^{-10}$
Сероводород	H_2S	$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 10^{-14}$	(синильная кислота)		
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1 \cdot 10^{-13}$	Гидроксид аммония	NH_4OH	$2 \cdot 10^{-5}$

В табл. 12 приведены значения констант диссоциации некоторых слабых электролитов.

86. Сильные электролиты. В водных растворах сильные электролиты обычно полностью диссоциированы. Поэтому число ионов в них больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. И если в растворах слабых электролитов концентрация ионов мала, расстояния между ними велики и взаимодействие ионов друг с другом незначительно, то в не очень разбавленных растворах сильных электролитов среднее расстояние между ионами вследствие значительной концентрации сравнительно мало. Например, в насыщенном растворе хлорида натрия среднее расстояние между ионами всего только в 2 раза больше, чем в кристаллах NaCl. При этом силы межионного притяжения и отталкивания довольно велики. В таких растворах ионы не вполне свободны, движение их стеснено взаимным притяжением друг к другу. Благодаря этому притяжению каждый ион как бы окружен шарообразным роєм противоположно заряженных ионов, получившим название «ионной атмосферы».

В отсутствие внешнего электрического поля ионная атмосфера симметрична и силы, действующие на центральный ион, взаимно уравновешиваются. Если же приложить к раствору постоянное электрическое поле, то разноименно заряженные ионы будут перемещаться в противоположных направлениях. При этом каждый ион стремится двигаться в одну сторону, а окружающая его ионная атмосфера — в противоположную, вследствие чего направленное перемещение иона замедляется, а следовательно, уменьшается число ионов, проходящих через раствор в единицу времени, т. е. сила тока. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется тормозящее действие ионной атмосферы на электрическую проводимость раствора. Значения степени диссоциации хлорида калия, вычисленные при 18°C по электрической проводимости его растворов, показывают, что с ростом концентрации α падает:

Концентрация KCl, моль/л	0,01	0,1	1	2
α , %	94,2	86,2	75,6	71,2

Однако падение степени диссоциации объясняется не образованием молекул, а увеличением тормозящего действия ионной атмосферы. В связи с этим, определяемое по электрической проводимости (или другими методами) значение степени диссоциации сильных электролитов называется кажущейся степенью диссоциации.

Аналогично силы межионного притяжения и отталкивания влияют и на величину осмотического давления, которая, несмотря на полную диссоциацию, все же меньше, чем следовало бы ожидать при удвоенном, утроенном и большем числе частиц. Следовательно, все свойства раствора электролита, зависящие от концен-

трации ионов, проявляются так, как если бы число ионов в растворе было меньше, чем это соответствует полной диссоциации электролита.

Для оценки состояния ионов в растворе пользуются величиной, называемой активностью.

Под активностью иона понимают ту эффективную, условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях. Активность иона a равна его концентрации C , умноженной на коэффициент активности f :

$$a = fC$$

Коэффициенты активности различных ионов различны. Кроме того, они изменяются при изменении условий, в частности, при изменении концентрации раствора. В концентрированных растворах коэффициент активности обычно меньше единицы, а с разбавлением раствора он приближается к единице. Значение f , меньшее единицы, указывает на взаимодействие между ионами, приводящее к их взаимному связыванию. Если же коэффициент активности близок к единице, то это свидетельствует о слабом межионном взаимодействии. Действительно, в очень разбавленных растворах средние расстояния между ионами настолько велики, что действие межоионных сил почти не проявляется.

В разбавленных растворах природа ионов мало влияет на значения их коэффициентов активности. Приближенно можно считать, что коэффициент активности данного иона зависит только от его заряда и от ионной силы раствора I , под которой понимают полусумму произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$I = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

Вычислим, например, ионную силу раствора, содержащего 0,1 моль/л хлорида натрия и 0,1 моль/л хлорида бария. Здесь концентрация ионов Na^+ (C_1) равна 0,1 моль/л, $z_1 = 1$; концентрация ионов Ba^{2+} (C_2) равна 0,1 моль/л, $z_2 = 2$; общая концентрация хлорид-ионов (C_3) составляет $0,1 + 0,1 \cdot 2 = 0,3$ моль/л, $z_3 = -1$. Таким образом

$$I = \frac{1}{2} [0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2 + 0,3 (-1)^2] = \frac{1}{2} (0,1 + 0,4 + 0,3) = 0,4$$

Таблица 13. Коэффициенты активности ионов f при различных ионных силах раствора

Ионная сила раствора I	Заряд иона z			Ионная сила раствора I	Заряд иона z		
	± 1	± 2	± 3		± 1	± 2	± 3
0,05	0,84	0,50	0,21	0,3	0,81	0,42	0,14
0,1	0,81	0,44	0,16	0,4	0,82	0,45	0,17
0,2	0,80	0,41	0,14	0,5	0,84	0,50	0,21

В табл. 13 приведены значения коэффициентов активности для ионов различного заряда при различных ионных силах раствора. Пользуясь данными этой

таблицы, нетрудно, например, установить, что в упомянутом выше растворе коэффициенты активности однозарядных ионов Na^+ и Cl^- одинаковы и равны 0,82, а коэффициент активности двухзарядного иона Ba^{2+} равен 0,45.

Если пользоваться значениями активности, то законы химического равновесия можно применять и к сильным электролитам. В частности, при этом можно получить значения констант диссоциации сильных кислот. В выражении константы диссоциации вместо концентраций ионов и недиссоциированных молекул будут стоять их активности. Несмотря на некоторую формальность такого рода констант, они полезны, так как дают возможность сравнивать друг с другом свойства сильных кислот. В табл. 14 приведены константы диссоциации некоторых сильных кислот, выраженные через активности.

Таблица 14. Константы диссоциации некоторых сильных кислот в водных растворах при 25 °C

Кислота	Формула	Константа диссоциации K
Азотная	HNO_3	43,6
Бромоводород	HBr	10^9
Иодоводород	HI	10^{11}
Марганцовая	HMnO_4	200
Серная	H_2SO_4	$K_1 = 1000; K_2 = 10^{-2}$
Хлороводород	HCl	10^7

87. Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации. Рассмотрим в свете теории электролитической диссоциации свойства веществ, которые в водных растворах проявляют свойства электролитов.

Кислоты. Для кислот характерны следующие общие свойства:

- а) способность взаимодействовать с основаниями с образованием солей;
- б) способность взаимодействовать с некоторыми металлами с выделением водорода;
- в) способность изменять цвета индикаторов, в частности, вызывать красную окраску лакмуса;
- г) кислый вкус.

При диссоциации любой кислоты образуются ионы водорода. Поэтому все свойства, которые являются общими для водных растворов кислот, мы должны объяснить присутствием гидратированных ионов водорода. Это они вызывают красный цвет лакмуса, сообщают кислотам кислый вкус и т. д. С устранением ионов водорода, например при нейтрализации, исчезают и кислотные свойства. Поэтому теория электролитической диссоциации определяет кислоты как электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием ионов водорода.

У сильных кислот, диссоциирующих нацело, свойства кислот проявляются в большей степени, у слабых — в меньшей. Чем лучше кислота диссоциирует, т. е. чем больше ее константа диссоциации, тем она сильнее.

Сравнивая данные, приведенные в табл. 12 и 14, можно заметить, что величины констант диссоциации кислот изменяются в очень широких пределах. В частности, константа диссоциации циановодорода много меньше, чем уксусной кислоты. И хотя обе эти кислоты — слабые, все же уксусная кислота значительно сильнее циановодорода. Величины первой и второй констант диссоциации серной кислоты показывают, что в отношении первой степени диссоциации H_2SO_4 — сильная кислота, а в отношении второй — слабая. Кислоты, константы диссоциации которых лежат в интервале 10^{-4} — 10^{-2} , иногда называют кислотами средней силы. К ним, в частности, относятся ортофосфорная и сернистая кислоты (в отношении диссоциации по первой степени).

Основания. Водные растворы оснований обладают следующими общими свойствами:

а) способностью взаимодействовать с кислотами с образованием солей;

б) способностью изменять цвета индикаторов иначе, чем их изменяют кислоты (например, они вызывают синюю окраску лакмуса);

в) своеобразным «мыльным» вкусом.

Поскольку общим для всех растворов оснований является присутствие в них гидроксид-ионов, то ясно, что носителем основных свойств является гидроксид-ион. Поэтому с точки зрения теории электролитической диссоциации основания — это электролиты, диссоциирующие в растворах с отщеплением гидроксид-ионов.

Сила оснований, как и сила кислот, зависит от величины константы диссоциации. Чем больше константа диссоциации данного основания, тем оно сильнее.

Существуют гидроксиды, способные вступать во взаимодействие и образовывать соли не только с кислотами, но и с основаниями. К таким гидроксидам принадлежит гидроксид цинка. При взаимодействии его, например, с соляной кислотой получается хлорид цинка



а при взаимодействии с гидроксидом натрия — цинкат натрия:



Гидроксиды, обладающие этим свойством, называются амфотерными гидроксидами, или амфотерными электролитами. К таким гидроксидам кроме гидроксида цинка относятся гидроксиды алюминия, хрома и некоторые другие.

Явление амфотерности объясняется тем, что в молекулах амфотерных электролитов прочность связи между металлом и кислородом незначительно отличается от прочности связи между кислородом и водородом. Диссоциация таких молекул возможна, следовательно, по местам обеих этих связей. Если обозначить амфотерный электролит формулой RON , то его диссоциацию можно выразить схемой:



Таким образом, в растворе амфотерного электролита существует сложное равновесие, в котором участвуют продукты диссоциации как по типу кислоты, так и по типу основания.

Явление амфотерности наблюдается также среди некоторых органических соединений. Важную роль оно играет в биологической химии; например, белки — амфотерные электролиты.

Соли. Соли можно определить как электролиты, которые при растворении в воде диссоциируют, отщепляя положительные ионы, отличные от ионов водорода, и отрицательные ионы, отличные от гидроксид-ионов. Таких ионов, которые были бы общими для водных растворов всех солей, нет; поэтому соли и не обладают общими свойствами. Как правило, соли хорошо диссоциируют, и тем лучше, чем меньше заряды ионов, образующих соль.

При растворении кислых солей в растворе образуются катионы металла, сложные анионы кислотного остатка, а также ионы, являющиеся продуктами диссоциации этого сложного кислотного остатка, в том числе ионы H^+ . Например, при растворении гидрокарбоната натрия диссоциация протекает согласно следующему уравнению:



При диссоциации основных солей образуются анионы кислоты и сложные катионы, состоящие из металла и гидроксигрупп. Эти сложные катионы также способны к диссоциации. Поэтому в растворе основной соли присутствуют ионы OH^- . Например, при растворении хлорида гидроксомагния диссоциация протекает согласно уравнению:



Таким образом, теория электролитической диссоциации объясняет общие свойства кислот присутствием в их растворах ионов водорода, а общие свойства оснований — присутствием в их растворах гидроксид-ионов. Это объяснение не является, однако, общим. Известны химические реакции, протекающие с участием кислот и оснований, к которым теория электролитической диссоциации неприменима. В частности, кислоты и основания могут

реагировать друг с другом, не будучи диссоциированы на ионы. Так, безводный хлороводород, состоящий только из молекул, легко реагирует с безводными основаниями. Кроме того, известны вещества, не имеющие в своем составе гидроксигрупп, но проявляющие свойства оснований. Например, аммиак взаимодействует с кислотами и образует соли (соли аммония), хотя в его составе нет групп OH. Так, с хлороводородом он образует типичную соль — хлорид аммония:



Изучение подобного рода реакций, а также реакций, протекающих в неводных средах, привело к созданию более общих представлений о кислотах и основаниях. К важнейшим из современных теорий кислот и оснований принадлежит протонная теория, выдвинутая в 1923 г.

Согласно протонной теории, кислотой является донор протона, т. е. частица (молекула или ион), которая способна отдавать ион водорода — протон, а основанием — акцептор протона, т. е. частица (молекула или ион), способная присоединять протон. Соотношение между кислотой и основанием определяется схемой:



Связанные этим соотношением основание и кислота называются сопряженными. Например, ион HSO_4^- является основанием, сопряженным кислоте H_2SO_4 .

Реакцию между кислотой и основанием протонная теория представляет схемой:

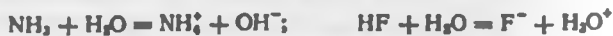


Например, в реакции

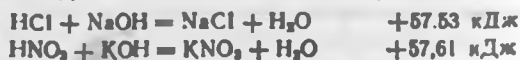


ион Cl^- — основание, сопряженное кислоте HCl, а ион NH_4^+ — кислота, сопряженная основанию NH_3 .

Существенным в протонной теории является то положение, что вещество проявляет себя как кислота или как основание в зависимости от того, с каким другим веществом оно вступает в реакцию. Важнейшим фактором при этом является энергия связи вещества с протоном. Так, в ряду $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ эта энергия максимальна для NH_3 и минимальна для HF. Поэтому в смеси с NH_3 вода функционирует как кислота, а в смеси с HF — как основание:



88. Ионно-молекулярные уравнения. При нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием на каждый моль образующейся воды выделяется около 57,6 кДж теплоты:



Это говорит о том, что подобные реакции сводятся к одному процессу. Уравнение этого процесса мы получим, если рассмотрим подробнее одну из приведенных реакций, например, первую. Перепишем ее уравнение, записывая сильные электролиты в ионной форме, поскольку они существуют в растворе в виде ионов, а слабые — в молекулярной, поскольку они находятся в растворе преимущественно в виде молекул (вода — очень слабый электролит, см. § 90):



Рассматривая получившееся уравнение, видим, что в ходе реакции ионы Na^+ и Cl^- не претерпели изменений. Поэтому перепишем уравнение еще раз, исключив эти ионы из обеих частей уравнения. Получим:



Таким образом, реакции нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием сводятся к одному и тому же процессу — к образованию молекул воды из ионов водорода и гидроксид-ионов. Ясно, что тепловые эффекты этих реакций тоже должны быть одинаковы.

Строго говоря, реакция образования воды из ионов обратима, что можно выразить уравнением



Однако, как мы увидим ниже, вода — очень слабый электролит и диссоциирует лишь в ничтожно малой степени. Иначе говоря, равновесие между молекулами воды и ионами сильно смещено в сторону образования молекул. Поэтому практически реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием протекает до конца.

При смешивании раствора какой-либо соли серебра с соляной кислотой или с раствором любой ее соли всегда образуется характерный белый творожистый осадок хлорида серебра:



Подобные реакции также сводятся к одному процессу. Для того чтобы получить его ионно-молекулярное уравнение, перепишем, например, уравнение первой реакции, записывая сильные электролиты, как и в предыдущем примере, в ионной форме, а вещество, находящееся в осадке, в молекулярной:



Как видно, ионы H^+ и NO_3^- не претерпевают изменений в ходе реакции. Поэтому исключим их и перепишем уравнение еще раз:



Это и есть ионно-молекулярное уравнение рассматриваемого процесса.

Здесь также надо иметь в виду, что осадок хлорида серебра находится в равновесии с ионами Ag^+ и Cl^- в растворе, так что процесс, выраженный последним уравнением, обратим:



Однако, вследствие малой растворимости хлорида серебра, это равновесие очень сильно смещено вправо. Поэтому можно считать, что реакция образования AgCl из ионов практически доходит до конца.

Образование осадка AgCl будет наблюдаться всегда, когда в одном растворе окажутся в значительной концентрации ионы Ag^+ и Cl^- . Поэтому с помощью ионов серебра можно обнаружить присутствие в растворе ионов Cl^- и, наоборот, с помощью хлорид-ионов — присутствие ионов серебра; ион Cl^- может служить реактивом на ион Ag^+ , а ион Ag^+ — реактивом на ион Cl^- .

В дальнейшем мы будем широко пользоваться ионно-молекулярной формой записи уравнений реакций с участием электролитов.

Для составления ионно-молекулярных уравнений надо знать, какие соли растворимы в воде и какие практически нерастворимы. Общая характеристика растворимости в воде важнейших солей приведена в табл. 15.

Т а б л и ц а 15. Растворимость важнейших солей в воде

Анионы и катионы	Растворимость солей
NO_3^-	Растворимы все соли
Cl^-	Растворимы все соли, кроме AgCl , CuCl , PbCl_2 и Hg_2Cl_2
SO_4^{2-}	Растворимы все соли, кроме BaSO_4 , SrSO_4 и PbSO_4 ; мало-растворим CaSO_4
CO_3^{2-}	Из средних солей растворимы только соли натрия, калия и аммония
PO_4^{3-}	То же
Na^+ , K^+ , NH_4^+	Растворимы почти все соли

Ионно-молекулярные уравнения помогают понять особенности протекания реакций между электролитами. Рассмотрим в качестве примера несколько реакций, протекающих с участием слабых кислот и оснований.

Как уже говорилось, нейтрализация любой сильной кислоты любым сильным основанием сопровождается одним и тем же тепловым эффектом, так как она сводится к одному и тому же

процессу — образованию молекул воды из ионов водорода и гидроксид-иона. Однако при нейтрализации сильной кислоты слабым основанием, слабой кислоты сильным или слабым основанием тепловые эффекты различны. Напишем ионно-молекулярные уравнения подобных реакций.

Нейтрализация слабой кислоты (уксусной) сильным основанием (гидроксидом натрия):



Здесь сильные электролиты — гидроксид натрия и образующаяся соль, а слабые — кислота и вода:



Как видно, не претерпевают изменений в ходе реакции только ионы натрия. Поэтому ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



Нейтрализация сильной кислоты (азотной) слабым основанием (гидроксидом аммония):



Здесь в виде ионов мы должны записать кислоту и образующуюся соль, а в виде молекул — гидроксид аммония и воду:



Не претерпевают изменений ионы NO_3^- . Опуская их, получаем ионно-молекулярное уравнение:



Нейтрализация слабой кислоты (уксусной) слабым основанием (гидроксидом аммония):



В этой реакции все вещества, кроме образующейся соли, — слабые электролиты. Поэтому ионно-молекулярная форма уравнения имеет вид:



Сравнивая между собой полученные ионно-молекулярные уравнения, видим, что все они различны. Поэтому понятно, что неодинаковы и теплоты рассмотренных реакций.

Как уже указывалось, реакции нейтрализации сильных кислот сильными основаниями, в ходе которых ионы водорода и гидроксид-ионы соединяются в молекулу воды, протекают практически до конца. Реакции же нейтрализации, в которых хотя бы одно из исходных веществ — слабый электролит и при которых молекулы малодиссоциирующих веществ имеются не только в правой, но и

в левой части ионно-молекулярного уравнения, протекают не до конца. Они доходят до состояния равновесия, при котором соль сосуществует с кислотой и основанием, от которых она образована. Поэтому уравнения подобных реакций правильнее записывать как обратимые реакции:



89. Произведение растворимости. Мы знаем (§ 73), что при растворении твердого тела в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т. е. когда между растворяемым веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества установится равновесие. При растворении электролита, например соли, в раствор переходят не молекулы, а ионы; следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твердой солью и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие



Константа равновесия для этого процесса выразится уравнением:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

Знаменатель дроби — концентрация твердой соли — представляет собою постоянную величину, которую можно ввести в константу. Тогда, обозначая $K[\text{CaSO}_4] = K'$, получим:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K'$$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита *произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре*. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться; ее называют *произведением растворимости электролита* и обозначают буквами *ПР*.

Заменив величину K' на $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$, получим:

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Численное значение произведения растворимости электролита нетрудно найти, зная его растворимость. Например, растворимость сульфата кальция при 20°C равна $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Это значит, что в насыщенном растворе концентрация каждого из ионов Ca^{2+} и

SO_4^{2-} равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Следовательно, произведение растворимости этой соли

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4}$$

Приведенный расчет, сделанный на основе классической теории электролитической диссоциации, не вполне точен, так как здесь не учтено влияние на растворимость электролита электростатических сил, действующих между ионами. Если учесть это влияние, т. е. если вместо концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} перемножить их активности в насыщенном растворе CaSO_4 , то величина произведения растворимости несколько уменьшится, уточненное значение $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$ равно $1,3 \cdot 10^{-4}$.

В случае очень мало растворимых электролитов влияние указанных сил можно не принимать во внимание.

В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрации этих ионов при вычислении произведения растворимости должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

$$\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$$

Знание произведения растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии. Надо, однако, иметь в виду, что *произведение растворимости, вычисленное без учета коэффициентов активности, является постоянной величиной только для малорастворимых электролитов* и при условии, что концентрации других находящихся в растворе ионов невелики. Это объясняется тем, что коэффициенты активности близки к единице только в очень разбавленных растворах (см. стр. 233). Для хорошо растворимых электролитов значение произведения концентраций ионов в насыщенном растворе может сильно изменяться в присутствии других веществ. Это происходит вследствие изменения коэффициентов активности ионов. Поэтому расчеты, производимые по произведению растворимости без учета коэффициентов активности, приводят в этих случаях к неверным результатам.

Таблица 16. Произведения растворимости некоторых веществ при 25 °С

Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CaSO_4	$1,3 \cdot 10^{-4}$	HgS	10^{-52}
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	CaCO_3	$5 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	ZnS	10^{-23}
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-17}$	Cu_2S	$1 \cdot 10^{-48}$		

В табл. 16 приведены величины произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений в воде.

90. Диссоциация воды. Водородный показатель. Чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает измеримой электрической проводимостью, которая объясняется небольшой диссоциацией воды на ионы водорода и гидроксид-ионы:



По величине электрической проводимости чистой воды можно вычислить концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в воде. При 25°C она равна 10^{-7} моль/л.

Напишем выражение для константы диссоциации воды:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Перепишем это уравнение следующим образом:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] K$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то концентрация недиссоциированных молекул H_2O в воде практически равна общей концентрации воды, т. е. 55,55 моль/л (1 л содержит 1000 г воды, т. е. $1000 : 18,02 = 55,55$ моль). В разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать такой же. Поэтому, заменив в последнем уравнении произведение $[\text{H}_2\text{O}] K$ новой константой $K_{\text{H}_2\text{O}}$, будем иметь:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Полученное уравнение показывает, что для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Эта постоянная величина называется ионным произведением воды. Численное значение ее нетрудно получить, подставив в последнее уравнение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов. В чистой воде при 25°C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Поэтому для указанной температуры *:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называются нейтральными растворами. При 25°C, как уже сказано, в нейтральных растворах концентрация как ионов водорода, так и гидроксид-ионов равна 10^{-7} моль/л. В кислых растворах больше концентрация ионов водорода, в щелочных — концентрация гидроксид-ионов. Но какова бы ни была реакция раствора, произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов остается постоянным.

* При увеличении температуры значение ионного произведения воды возрастает. При 100°C оно достигает $5,5 \cdot 10^{-13}$.

Если, например, к чистой воде добавить столько кислоты, чтобы концентрация ионов водорода повысилась до 10^{-3} моль/л, то концентрация гидроксид-ионов понизится так, что произведение $[H^+][OH^-]$ останется равным 10^{-14} . Следовательно, в этом растворе концентрация гидроксид-ионов будет:

$$[OH^-] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Наоборот, если добавить к воде щелочи и тем повысить концентрацию гидроксид-ионов, например, до 10^{-3} моль/л, то концентрация ионов водорода составит:

$$[H^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Эти примеры показывают, что если концентрация ионов водорода в водном растворе известна, то тем самым определена и концентрация гидроксид-ионов. Поэтому как степень кислотности, так и степень щелочности раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией ионов водорода:

Нейтральный раствор	$[H^+] = 10^{-7}$ моль/л
Кислый	$[H^+] > 10^{-7}$ моль/л
Щелочной	$[H^+] < 10^{-7}$ моль/л

Кислотность или щелочность раствора можно выразить другим, более удобным способом: вместо концентрации ионов водорода указывают ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком. Последняя величина называется водородным показателем и обозначается через рН:

$$pH = -\lg [H^+]$$

Например, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $pH = 5$; если $[H^+] = 10^{-9}$ моль/л, то $pH = 9$ и т. д. Отсюда ясно, что в нейтральном растворе ($[H^+] = 10^{-7}$ моль/л) $pH = 7$. В кислых растворах $pH < 7$, и тем меньше, чем кислее раствор. Наоборот, в щелочных растворах $pH > 7$, и тем больше, чем больше щелочность раствора.

Для измерения рН существуют различные методы. Приближенно реакцию раствора можно определить с помощью специальных реактивов, называемых индикаторами, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода. Наиболее распространенные индикаторы — метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин. В табл. 17 дана характеристика некоторых индикаторов.

Для многих процессов значение рН играет важную роль. Так, рН крови человека и животных имеет строго постоянное значение. Растения могут нормально произрастать лишь при значениях рН почвенного раствора, лежащих в определенном интервале, характерном для данного вида растения. Свойства природных вод, в частности их коррозионная активность, сильно зависят от их рН.

Таблица 17. Важнейшие индикаторы

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	Красный ($\text{pH} < 3,1$)	Оранжевый ($3,1 < \text{pH} < 4,4$)	Желтый ($\text{pH} > 4,4$)
Метиловый красный	Красный ($\text{pH} < 4,2$)	Оранжевый ($4,2 < \text{pH} < 6,3$)	Желтый ($\text{pH} > 6,3$)
Фенолфталеин	Бесцветный ($\text{pH} < 8,0$)	Бледно-малиновый ($8,0 < \text{pH} < 9,8$)	Малиновый ($\text{pH} > 9,8$)
Лакмус	Красный ($\text{pH} < 5$)	Фиолетовый ($5 < \text{pH} < 8$)	Синий ($\text{pH} > 8$)

91. Смещение ионных равновесий. Равновесие в растворах электролитов, как и всякое химическое равновесие, сохраняется неизменным, пока определяющие его условия не меняются; изменение условий влечет за собой нарушение равновесия.

Так, равновесие нарушается при изменении концентрации одного из участвующих в этом равновесии ионов: при ее увеличении происходит процесс, в ходе которого эти ионы связываются. Например, если в раствор уксусной кислоты, диссоциирующей согласно уравнению



ввести какую-либо соль этой кислоты и тем самым увеличить концентрацию ионов CH_3COO^- , то, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие смещается влево, т. е. степень диссоциации уксусной кислоты уменьшается. Отсюда следует, что *введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) уменьшает степень диссоциации этого электролита*. Наоборот, уменьшение концентрации одного из ионов вызывает диссоциацию нового количества молекул. Например, при введении в раствор указанной кислоты гидроксид-ионов, связывающих ионы водорода, диссоциация кислоты возрастает.

Аналогично нарушается равновесие в случае малорастворимого электролита: всякий раз, как только произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в растворе превысит величину произведения растворимости, образуется осадок. Так, если к насыщенному раствору сульфата кальция добавить другой, хорошо растворимый электролит, содержащий общий с сульфатом кальция ион, например, сульфат калия, то вследствие увеличения концентрации ионов SO_4^{2-} равновесие сместится в сторону образования кристаллов CaSO_4 ; ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} будут удаляться из раствора, образуя осадок. Процесс будет идти до тех пор, пока

произведение концентраций этих ионов станет равно произведению растворимости CaSO_4 . В итоге количество сульфата кальция в растворе уменьшится.

Таким образом, растворимость электролита уменьшается от оседания в раствор одноименных ионов. Исключением являются те случаи, когда происходит связывание одного из находящихся в растворе ионов с вводимыми ионами в более сложные (комплексные) ионы (см. гл. XVIII).

На основании рассмотренных примеров можно сделать общий вывод.

Обязательным условием течения реакций между электролитами является удаление из раствора тех или иных ионов — например, вследствие образования слабо диссоциирующих веществ или веществ, выделяющихся из раствора в виде осадка или газа. Иначе говоря, реакции в растворах электролитов всегда идут в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых веществ.

Из этого, в частности, следует, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей. Например, при взаимодействии ацетата натрия с соляной кислотой реакция практически нацело протекает с образованием уксусной кислоты



или в ионно-молекулярной форме:



Аналогично протекают реакции между сильными основаниями и солями слабых оснований. Например, при действии гидроксида натрия на сульфат железа (II) выделяется гидроксид железа (II)



или в ионно-молекулярной форме:



Последняя реакция служит примером образования не только слабого, но и малорастворимого электролита.

С рассмотренной точки зрения становится ясным различие между реакциями нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и случаями нейтрализации, когда хотя бы одно из исходных веществ — слабый электролит. При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в растворе образуется только один слабый электролит — вода. При этом равновесие



сильно смещено вправо и реакция в этом случае доходит практически до конца. При нейтрализации же слабой кислоты или слабого основания в растворе существуют, по крайней мере, два сла-

рых электролита — вода и слабая кислота или слабое основание. Например, при нейтрализации уксусной кислоты сильным основанием в растворе устанавливаются два равновесия:



Ион водорода может, таким образом, связаться в молекулу уксусной кислоты или в молекулу воды. Ионы CH_3COO^- и OH^- как бы «конкурируют» друг с другом в связывании иона водорода. Поэтому в данном случае реакция нейтрализации доходит не до конца, а до состояния равновесия:



Однако это равновесие сильно смещено вправо, поскольку вода — значительно более слабый электролит, чем уксусная кислота, так что связывание ионов H^+ в молекулы воды происходит полнее, чем в молекулы уксусной кислоты.

При нейтрализации слабого основания — гидроксида аммония — сильной кислотой в растворе тоже устанавливаются два равновесия:



Здесь конкурируют ионы NH_4^+ и H^+ , связывающие гидроксид-ионы в недиссоциированные молекулы. В результате и эта реакция доходит не до конца, а до состояния равновесия:

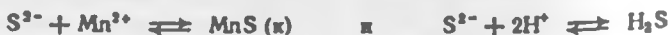


Но поскольку вода — значительно более слабый электролит, чем NH_4OH , равновесие сильно смещено вправо.

Подобные процессы происходят и при реакциях, в ходе которых малорастворимое вещество превращается в растворимый, но слабо диссоциирующий продукт. К таким реакциям относится, например, растворение сульфидов некоторых металлов в соляной кислоте. Так, взаимодействие сульфида марганца с соляной кислотой выражается уравнением



Присутствие в числе исходных веществ малорастворимого электролита (MnS), при образовании которого связываются ионы S^{2-} , обуславливает протекание реакции влево. С другой стороны, при образовании слабого электролита (H_2S) также связываются ионы S^{2-} , что способствует протеканию реакции вправо. Таким образом, ионы S^{2-} участвуют в двух конкурирующих процессах, приводящих к установлению двух равновесий:



Направление рассматриваемой реакции зависит от того, какое из двух веществ — H_2S или MnS — в большей степени связывает ионы S^{2-} . Суммарная константа диссоциации сероводорода

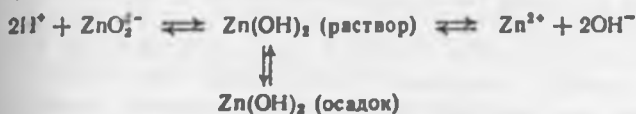
$K = K_1 K_2 = 6 \cdot 10^{-22}$ (см. табл. 12); произведение же растворимости MnS равно $2,5 \cdot 10^{-10}$ (см. табл. 16). Отсюда ясно, что связывание ионов S^{2-} в молекулы сероводорода происходит полнее, чем в MnS . Поэтому рассматриваемая реакция протекает вправо — сульфид марганца растворяется в соляной кислоте.

Аналогичные два равновесия устанавливаются в системе соляная кислота — сульфид меди(II). Но произведение растворимости CuS очень мало, оно равно $6 \cdot 10^{-36}$ (см. табл. 16). Поэтому связывание ионов S^{2-} в CuS происходит полнее, чем в молекулы сероводорода, и равновесие в системе



смещено влево; сульфид меди(II) нерастворим в соляной кислоте.

Рассмотренные закономерности позволяют понять поведение амфотерных гидроксидов. Так, равновесие между осадком гидроксида цинка и раствором нарушается при добавлении как кислоты, так и щелочи. В этом случае равновесие можно записать в форме*:



При добавлении к гидроксиду цинка кислоты возрастает концентрация ионов водорода. Произведение $[H^+][OH^-]$ становится больше ионного произведения воды — идет процесс образования молекул H_2O из ионов; при этом нарушается равновесие и в системе $Zn(OH)_2$. Согласно принципу Ле Шателье, вследствие возрастания концентрации ионов H^+ и расхода ионов OH^- , диссоциация $Zn(OH)_2$ по типу кислоты подавляется, а по типу основания усиливается. В итоге осадок $Zn(OH)_2$ растворяется и образуется соль, в которой цинк является катионом. Например, в случае соляной кислоты пойдет реакция:



При добавлении к гидроксиду цинка щелочи возрастает концентрация ионов OH^- : в этом случае процесс идет в направлении связывания ионов водорода. Равновесие в системе нарушается, но теперь преобладает диссоциация $Zn(OH)_2$ по типу кислоты. В итоге осадок $Zn(OH)_2$ растворяется и образуется соль, в которой цинк входит в состав аниона. Например, при добавлении $NaOH$ идет реакция:



* В действительности рассматриваемое равновесие является более сложным. Во-первых, диссоциация протекает ступенчато, а во-вторых, кроме простых ионов образуются также комплексные (см. стр. 603). Однако строгое рассмотрение этих процессов не меняет выводов, получаемых на основании упрощенной схемы.

В обоих случаях процесс возможен и протекает потому, что связывание ионов H^+ и OH^- в молекулы воды происходит в большей степени, чем в молекулы $Zn(OH)_2$.

92. Гидролиз солей. Гидролизом* называется взаимодействие вещества с водой, при котором составные части вещества соединяются с составными частями воды. Примером гидролиза может служить взаимодействие хлорида фосфора(III) PCl_3 с водой. В результате этой реакции образуются фосфористая кислота H_3PO_3 и соляная кислота:



Гидролизу подвержены соединения различных классов. В настоящем параграфе рассматривается один из важнейших его случаев — гидролиз солей.

Мы уже говорили, что в случае реакций нейтрализации, в которых участвуют слабые кислоты и основания, реакции протекают не до конца. Значит при этом в той или иной степени протекает и обратная реакция (взаимодействие соли с водой), приводящая к образованию кислоты и основания. Это и есть гидролиз соли.

В реакции гидролиза вступают соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, или слабой кислотой и сильным основанием, или сильным основанием и сильной кислотой. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются; нейтрализация в этом случае сводится к процессу



а обратная реакция — диссоциация молекулы воды на ионы — протекает в ничтожно малой степени.

Рассмотрим гидролиз соли, образованной одноосновной кислотой и одновалентным металлом. В качестве примера возьмем ацетат натрия — соль слабой кислоты и сильного основания. Уравнение гидролиза этой соли имеет вид



или в ионно-молекулярной форме:



Уравнение показывает, что в данном случае гидролизу подвергается анион соли и что реакция сопровождается образованием ионов OH^- . Но поскольку ионное произведение воды $[H^+][OH^-]$ — величина постоянная, то при накоплении ионов OH^- концентрация ионов водорода уменьшается. Следовательно, растворы солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, имеют щелочную реакцию.

* Гидролиз в переводе означает «разложение водой».

Аналогично в случае соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, гидролизу подвергается катион соли и реакция сопровождается образованием ионов H^+ , например



или



Накопление ионов H^+ приводит к уменьшению концентрации ионов OH^- . Таким образом, *растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию.*

В рассмотренных случаях гидролизу подвергается не все количество находящейся в растворе соли, а только часть его. Иначе говоря, в растворе устанавливается равновесие между солью и образующими ее кислотой и основанием. Доля вещества, подвергающаяся гидролизу, — степень гидролиза — зависит от константы этого равновесия, а также от температуры и от концентрации соли.

Запишем уравнение гидролиза в общем виде. Пусть HA — кислота, MOH — основание, MA — образованная ими соль. Тогда уравнение гидролиза будет иметь вид:



Этому равновесию отвечает константа:

$$K = \frac{[HA][MOH]}{[MA][H_2O]}$$

Концентрация воды в разбавленных растворах представляет собою практически постоянную величину. Обозначая

$$K[H_2O] = K_r$$

получим:

$$K_r = \frac{[HA][MOH]}{[MA]}$$

Величина K_r называется константой гидролиза соли. Ее значение характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу; чем больше K_r , тем в большей степени (при одинаковых температуре и концентрации соли) протекает гидролиз.

Для случая соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, константа гидролиза связана с константой диссоциации кислоты $K_{кисл}$ зависимостью:

$$K_r = K_{H_2O}/K_{кисл}$$

Это уравнение показывает, что K_r тем больше, чем меньше $K_{кисл}$. Иными словами, *чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу ее соли.*

Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, аналогичное соотношение связывает константу гидролиза с константой диссоциации основания $K_{осн}$:

$$K_r = K_{H_2O}/K_{осн}$$

Поэтому, чем слабее основание, тем в большей степени подвергается гидролизу образованные им соли.

Для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, константа гидролиза связана с константами диссоциации кислоты и основания следующим соотношением:

$$K_r = K_{H_2O}/(K_{кисл}K_{осн})$$

Соотношения, связывающие константу гидролиза с константами диссоциации кислоты и основания, легко получить из выражения константы гидролиза. Выведем первое из них, относящееся к случаю слабой кислоты и сильного основания. Для этого учтем, что основание $МОН$, от которого образована соль $МА$, — сильное, т. е. диссоциирует нацело. Поэтому

$$[МОН] = [ОН^-]$$

Сама соль также диссоциирует нацело. Следовательно:

$$[МА] = [А^-]$$

Концентрацию кислоты, пренебрегая диссоциированной ее частью, выразим через константу диссоциации кислоты $K_{кисл}$:

$$K_{кисл} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{или} \quad [HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_{кисл}}$$

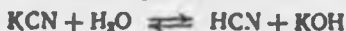
Подставляем найденные значения концентраций $МОН$, $МА$ и $НА$ в выражение константы гидролиза:

$$K_r = \frac{[HA][МОН]}{[МА]} = \frac{[H^+][A^-][ОН^-]}{K_{кисл}[A^-]} = \frac{[H^+][ОН^-]}{K_{кисл}}$$

Учитывая, что $[H^+][ОН^-]$ — ионное произведение воды, окончательно получим:

$$K_r = K_{H_2O}/K_{кисл}$$

Степень гидролиза определяется природой соли, ее концентрацией и температурой. Природа соли проявляется в величине константы гидролиза. Зависимость от концентрации выражается в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается. В самом деле, пусть мы имеем, например, раствор цианида калия. В нем устанавливается равновесие



которому отвечает константа:

$$K_r = \frac{[HСН][KОН]}{[КСН]}$$

Разбавим раствор в 10 раз. В первый момент концентрации всех веществ — $КСН$, $НСН$ и $КОН$ — уменьшаются в 10 раз.

Вследствие этого числитель правой части уравнения константы гидролиза уменьшится в 100 раз, а знаменатель только в 10 раз. Но константа гидролиза, как всякая константа равновесия, не зависит от концентраций веществ. Поэтому равновесие в растворе нарушится. Для того чтобы оно вновь установилось, числитель дробь должен возрасти, а знаменатель — уменьшиться, т. е. некоторое количество соли должно дополнительно гидролизироваться. В результате этого концентрации HCN и KOH возрастут, а концентрация KCN — уменьшится. Таким образом, степень гидролиза соли увеличится.

Влияние температуры на степень гидролиза вытекает из принципа Ле Шателье. Все реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты (§ 88), а гидролиз — с поглощением теплоты. Поскольку выход эндотермических реакций с ростом температуры увеличивается, то и степень гидролиза растет с повышением температуры.

Из сказанного ясно, что для ослабления гидролиза растворы следует хранить концентрированными и при низких температурах. Кроме того, подавлению гидролиза способствует подкисление (в случае солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием) или подщелачивание (для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой) раствора.

Рассмотрим теперь гидролиз солей, образованных слабой многоосновной кислотой или слабым основанием многовалентного металла. Гидролиз таких солей протекает ступенчато. Так, первая ступень гидролиза карбоната натрия протекает согласно уравнению



или в ионно-молекулярной форме:



Образовавшаяся кислая соль в свою очередь подвергается гидролизу (вторая ступень гидролиза)



или



Как видно, при гидролизе по первой ступени образуется ион HCO_3^- , диссоциация которого характеризуется второй константой диссоциации угольной кислоты, а при гидролизе по второй ступени образуется угольная кислота, диссоциацию которой характеризует первая константа ее диссоциации. Поэтому константа гидролиза по первой ступени $K_{г.1}$ связана со второй константой диссоциации кислоты, а константа гидролиза по второй ступени $K_{г.2}$ — с первой

константой диссоциации кислоты. Эта связь выражается соотношениями:

$$K_{г, 1} = \frac{K_{H_2O}}{K_{2, \text{кисл}}}; \quad K_{г, 2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{1, \text{кисл}}}$$

Поскольку первая константа диссоциации кислоты всегда больше второй, то константа гидролиза по первой ступени всегда больше, чем константа гидролиза по второй ступени:

$$K_{г, 1} > K_{г, 2}$$

По этой причине гидролиз по первой ступени всегда протекает в большей степени, чем по второй. Кроме того, ионы, образующиеся при гидролизе по первой ступени (в рассмотренном примере — ионы OH^-), способствуют смещению равновесия второй ступени влево, т. е. также подавляют гидролиз по второй ступени.

Аналогично проходит гидролиз солей, образованных слабым основанием многовалентного металла. Например, гидролиз хлорида меди(II) протекает по первой ступени с образованием хлорида гидроксомеди



или в ионно-молекулярной форме:



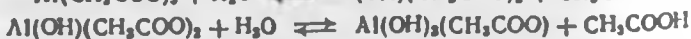
Гидролиз по второй ступени происходит в ничтожно малой степени:



или



Особенно глубоко протекает гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием. Согласно вышеприведенному выражению, константа гидролиза в этом случае обратно пропорциональна произведению констант диссоциации кислоты и основания, т. е. ее значение особенно велико. Примером этого случая может служить гидролиз ацетата алюминия, протекающий до основных солей — ацетатов гидрокси- и дигидроксоалюминия:



Рассмотрим для данного случая отдельно гидролиз катиона и гидролиз аниона. Эти процессы выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



Итак, при гидролизе катиона образуются ионы H^+ , а при гидролизе аниона — ионы OH^- . Эти ионы не могут в значительных концентрациях сосуществовать; они соединяются, образуя молекулы воды. Это приводит к смещению обоих равновесий вправо. Иначе говоря, гидролиз катиона и гидролиз аниона в этом случае усиливают друг друга.

Реакция растворов солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, зависит от соотношения констант диссоциации кислоты и основания, образующих соль. Если константа диссоциации кислоты больше константы диссоциации основания, то раствор имеет слабокислую реакцию, при обратном соотношении констант диссоциации — слабощелочную.

Если кислота и основание, образующие соль, не только слабые электролиты, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то гидролиз соли часто протекает необратимо, т. е. сопровождается полным разложением соли. Так, при взаимодействии в растворе соли алюминия, например $AlCl_3$, с карбонатом натрия выпадает осадок гидроксида алюминия и выделяется диоксид углерода



или



Кислые соли слабых кислот также подвергаются гидролизу. Однако здесь наряду с гидролизом происходит и диссоциация аниона кислой соли. Так, в растворе гидрокарбоната натрия одновременно протекают гидролиз иона HCO_3^- , приводящий к накоплению ионов OH^-



и диссоциация иона HCO_3^- , в результате которой образуются ионы H^+ :



Таким образом, реакция раствора кислой соли может быть как щелочной (если гидролиз аниона преобладает над его диссоциацией), так и кислой (в обратном случае). Это определяется соотношением константы гидролиза соли и соответствующей константы диссоциации кислоты. В рассмотренном примере константа гидролиза аниона превышает соответствующую константу диссоциации кислоты, поэтому раствор имеет слабо щелочную реакцию. При обратном соотношении (например, при гидролизе $NaHSO_3$) реакция раствора кислая.

Протонная теория кислот и оснований рассматривает гидролиз как частный случай кислотно-основного равновесия: протон переходит от молекулы воды к данному иону или от данного иона

к молекуле воды. Например, гидролиз иона аммония можно выразить уравнением:



Глава
IX

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.
ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

93. Окисленность элементов. Когда элемент находится в свободном состоянии — образует простое вещество, тогда движение электронов около всех атомов этого вещества происходит одинаково. Это справедливо для всех простых веществ, независимо от их структуры. Например, в молекуле водорода электроны в равной мере движутся около обоих атомов; молекула H_2 неполярна. В случае кристаллов с ковалентной связью химические связи между атомами также симметричны относительно связываемых атомов. В случае металлов распределение как связанных, так и свободных электронов в среднем также является равномерным.

Иначе обстоит дело в сложных веществах. Химические связи между атомами различных элементов несимметричны; в молекулах сложных веществ осуществляются, как правило, полярные ковалентные связи. В ионных соединениях эта неравномерность распределения электронов максимальна — при образовании веществ с ионной связью валентные электроны практически полностью переходят от атома одного элемента к атому другого.

Неравномерность распределения электронов между атомами в соединениях получила название окисленности. При этом элемент, электроны которого смещаются к атомам другого элемента (полностью в случае ионной связи или частично в случае полярной), проявляет положительную окисленность. Элемент, к атомам которого смещаются электроны атома другого элемента, проявляет отрицательную окисленность.

Число электронов, смещенных от одного атома данного элемента (при положительной окисленности) или к одному атому данного элемента (при отрицательной окисленности), называется степенью окисленности элемента*.

В простых веществах степень окисленности элемента всегда равна нулю. В соединениях некоторые элементы проявляют всегда одну и ту же степень окисленности, но для большинства элементов она в различных соединениях различна.

Постоянную степень окисленности имеют щелочные металлы (+1), щелочноземельные металлы (+2), фтор (-1). Для водорода в большинстве соединений характерна степень окисленности +1.

* Эту величину называют также степенью окисления или окислительным числом элемента.

а в гидридах металлов (§ 116) и в некоторых других соединениях она равна -1 . Степень окисленности кислорода, как правило, равна -2 ; к важнейшим исключениям относятся пероксидные соединения, где она равна -1 , и фторид кислорода OF_2 , в котором степень окисленности кислорода равна $+2$. Для элементов с непостоянной степенью окисленности ее значение всегда нетрудно подсчитать, зная формулу соединения и учитывая, что сумма степеней окисленности всех атомов в молекуле равна нулю.

Определим в качестве примера степень окисленности углерода в CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Обозначим ее через x . Тогда, помня, что степень окисленности водорода равна $+1$, а кислорода -2 , получим:

CO	$x + (-2) = 0$	$x = +2$
CO_2	$x + 2(-2) = 0$	$x = +4$
CH_4	$x + 4(+1) = 0$	$x = -4$
C_2H_6	$2x + 6(+1) = 0$	$x = -3$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$2x + 6(+1) + (-2) = 0$	$x = -2$

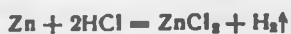
Для установления степени окисленности элементов в соединениях можно пользоваться таблицей электроотрицательностей элементов (табл. 6). При этом следует иметь в виду, что при образовании химической связи электроны смещаются к атому более электроотрицательного элемента. Так, относительная электроотрицательность фосфора равна 2,2, а иода 2,6. Поэтому в соединении PI_3 общие электроны смещены к атомам иода и степени окисленности фосфора и иода равны соответственно $+3$ и -1 . Однако в нитриде иода NI_3 степени окисленности азота и иода равны -3 и $+1$, поскольку электроотрицательность азота (3,07) выше электроотрицательности иода.

94. Окислительно-восстановительные реакции. Все химические реакции можно разбить на две группы. В реакциях первой группы окисленность всех элементов, входящих в состав реагирующих веществ, остается неизменной, а в реакциях второй группы окисленность одного или нескольких элементов изменяется.

В качестве примера реакций первой группы можно привести реакцию нейтрализации:



Примером реакции второй группы может служить взаимодействие металла с кислотой:



Если при реакции нейтрализации ни один элемент не изменяет степень своей окисленности, то во втором примере степень окисленности цинка изменяется от 0 до $+2$, а водорода — от $+1$ до 0.

Реакции, в результате которых изменяются степени окисленности элементов, называются окислительно-восстановительными.

Окислительно-восстановительные реакции имеют очень большое значение в биологических системах. Фотосинтез, дыхание, пищеварение — все это цепи окислительно-восстановительных реакций. В технике значение окислительно-восстановительных реакций также очень велико. Так, вся металлургическая промышленность основана на окислительно-восстановительных процессах, в ходе которых металлы выделяются из природных соединений.

Простым примером окислительно-восстановительной реакции может служить реакция образования ионного соединения из простых веществ, например, взаимодействие натрия с хлором:



Эта реакция, как всякая гетерогенная реакция, протекает в несколько стадий. В ходе одной из них атомы натрия превращаются в положительно заряженные ионы; степень окисленности натрия изменяется от 0 до +1:



Такой процесс — отдача электронов, сопровождающаяся повышением степени окисленности элемента, — называется окислением.

Электроны, отдаваемые натрием, принимаются атомами хлора, которые превращаются при этом в отрицательно заряженные ионы; степень окисленности хлора изменяется от 0 до -1:



Присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисленности элемента, называется восстановлением.

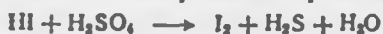
Таким образом, в рассматриваемой реакции натрий окисляется, а хлор восстанавливается.

Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется восстановителем, а вещество, содержащее восстанавливающийся элемент, окислителем. Следовательно, в данном примере натрий — восстановитель, а хлор — окислитель.

Из уравнений процессов восстановления и окисления видно, что одна молекула хлора, восстанавливаясь, присоединяет два электрона, а окисление одного атома натрия сопровождается отдачей одного электрона. Общее число электронов в системе при химических реакциях не изменяется: число электронов, отдаваемых молекулами (атомами, ионами) восстановителя, равно числу электронов, присоединяемых молекулами (атомами, ионами) окислителя. Поэтому одна молекула хлора может окислить два атома натрия.

95. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. В § 94 мы рассмотрели простейший пример окислительно-восстановительной реакции — образование соединения из двух простых веществ. Обычно уравнения окислительно-восстановительных реакций носят более сложный характер и расстановка коэффициентов в них часто представляет довольно трудную задачу; приведем несколько примеров.

Пример 1. Взаимодействие между иодоводородом и концентрированной серной кислотой. Эта реакция протекает согласно схеме:



Если мы подсчитаем степень окисленности каждого элемента в исходных веществах и в продуктах реакции, то увидим, что она изменяется у иода и у серы. У иода в HI она равна -1 , а в свободном иоде 0 . Степень же окисленности серы изменяется от $+6$ (в H_2SO_4) до -2 (в H_2S). Таким образом, степень окисленности иода повышается, а серы — понижается. Следовательно, иод окисляется, а сера восстанавливается.

Уравнение процесса окисления иода имеет простой вид:



Уравнение восстановления серы более сложно, так как и исходное вещество (H_2SO_4 или SO_4^{2-}), и продукт реакции (H_2S) кроме серы содержат другие элементы. При составлении этого уравнения будем исходить из того, что реакция протекает в кислой водной среде, а ион SO_4^{2-} превращается в молекулу H_2S :



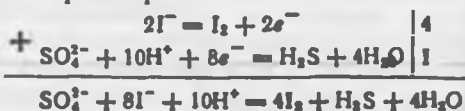
Четыре атома кислорода, высвобождающиеся при этом процессе, должны связаться в четыре молекулы воды. Для этого понадобятся восемь ионов водорода. Кроме того, два иона водорода необходимы для образования молекулы H_2S . Следовательно, с ионом SO_4^{2-} должны взаимодействовать десять ионов водорода:



Суммарный заряд ионов, находящихся в левой части этой схемы, равен восьми элементарным положительным зарядам, а в правой ее части имеются лишь незаряженные частицы. Поскольку суммарный заряд в ходе процесса не изменяется, то, следовательно, в процессе восстановления принимают участие также восемь электронов:



В рассматриваемом примере отношение числа электронов, принимаемых в процессе восстановления, к числу электронов, высвобождающихся при окислении, равно $4:1$. Для получения суммарного уравнения реакции надо, складывая уравнения процессов восстановления и окисления, учесть это соотношение — умножить уравнение восстановления на 4 . При этом в записи обычно справа от вертикальной черты проставляются необходимые множители:



Полученное уравнение реакции может быть представлено и в молекулярной форме:



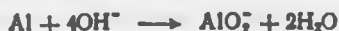
Пример 2. Взаимодействие алюминия с нитратом калия в щелочной среде. Схема реакции:



Здесь степень окисленности изменяется у азота и алюминия. Металлический алюминий (степень окисленности равна 0) превращается в ион AlO_2^- , в котором степень окисленности алюминия равна +3. Для составления уравнения окисления будем исходить из схемы:



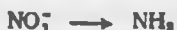
В щелочной среде источником кислорода, необходимого для протекания этого процесса, служат ионы OH^- . Для связывания одного атома алюминия в ион AlO_2^- необходимо четыре гидроксид-иона:



В левой части схемы имеются четыре отрицательных заряда, а в правой — один. Следовательно, в ходе процесса отдаются три электрона:



Для получения уравнения восстановления будем исходить из схемы:



Здесь в ходе процесса атомы азота лишаются атомов кислорода и связываются с атомами водорода. В щелочной среде это возможно при участии молекул воды. Три молекулы воды понадобятся для связывания трех атомов кислорода и еще три молекулы воды — для образования молекулы NH_3 :

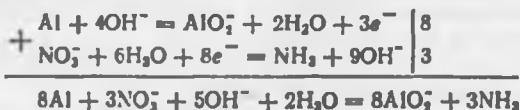


Суммарный заряд правой части схемы равен девяти отрицательным зарядам, а левой — одному. Следовательно, в процессе принимают участие восемь электронов:

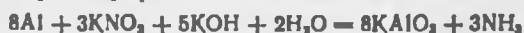


Отношение числа электронов, высвобождающихся в процессе окисления, к числу электронов, принимаемых при восстановлении, в данном примере равно 3:8. Следовательно, для получения суммарного уравнения реакции необходимо сложить уравнения

процессов окисления и восстановления, умножив первое из них на 8, а второе на 3



или в молекулярной форме:

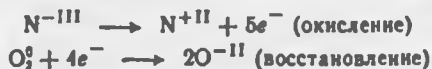


Пример 3. Каталитическое окисление аммиака. Этой реакцией пользуются в производстве азотной кислоты (см. § 143). Ее осуществляют при температуре около 750°C. Схема реакции:



При 750°C конденсация водяного пара невозможна. Поэтому мы не будем записывать уравнения процессов окисления и восстановления так, как это делалось для реакций, протекающих в водной среде — с участием молекул воды, ионов водорода или гидроксид-ионов. Подсчитаем лишь число электронов, принимающих участие в окислении и восстановлении. При этом учтем, что повышение степени окисленности элемента равно числу отданных, а понижение — числу принятых электронов.

Согласно схеме реакции, степень окисленности изменяется у азота и у кислорода. У азота она возрастает от -3 до $+2$, а у кислорода уменьшается от 0 до -2 . Запишем эти изменения в виде схем, отмечая степени окисленности элементов над их символами. Во избежание путаницы с зарядом иона, будем при этом пользоваться римскими цифрами:



Отношение числа электронов, принимаемых при восстановлении, к числу электронов, высвобождающихся при окислении, равно 4:5. Следовательно, пять молекул кислорода могут окислить четыре молекулы аммиака:



Составление уравнений реакций в трех рассмотренных примерах проведено в определенном порядке. Его можно придерживаться и в других случаях при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций. Последовательность действий при этом следующая:

1. Составить схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ.
2. Определить степень окисленности элементов в веществах правой и левой части схемы; отметить элементы, степень окисленности которых изменяется.

3. Составить уравнения процессов восстановления и окисления; найти отношение числа электронов, принимаемых при восстановлении и отдаваемых при окислении.

4. Сложить уравнения окисления и восстановления с учетом найденного отношения числа электронов (п. 3).

96. Важнейшие окислители и восстановители. Какие вещества могут проявлять свойства окислителей, а какие — восстановителей? Как уже говорилось, окислитель содержит в своем составе элемент, понижающий степень своей окисленности, а восстановитель содержит элемент, степень окисленности которого повышается в ходе реакции. Следовательно, окислителями могут быть прежде всего соединения высших, а восстановителями — низших степеней окисленности, присущих данному элементу.

Металлы проявляют в своих соединениях только положительную окисленность, и низшая их степень окисленности равна нулю. Иначе говоря, низшей степенью окисленности они обладают только в свободном состоянии. Действительно, все свободные металлы способны, хотя и в различной степени, проявлять только восстановительные свойства. На практике в качестве восстановителей применяют алюминий, магний, натрий, калий, цинк и некоторые другие металлы. Если металлу присущи несколько степеней окисленности, то те его соединения, в которых он проявляет низшую из них, также обычно являются восстановителями, например, соединения железа (II), олова (II), хрома (II), меди (I).

Окислителями могут быть те соединения металлов, в которых степень окисленности металла велика — равна номеру группы, в которой находится металл, или близка к нему. На практике применяют, в частности: аммиачный раствор оксида серебра, аммиачный раствор сульфата меди (II), хлорид ртути (II), диоксид свинца PbO_2 , хлорид железа (III), хромат и дихромат калия (K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$), перманганат калия $KMnO_4$, диоксид марганца MnO_2 .

Неметаллы проявляют как положительную, так и отрицательную окисленность. Естественно, что соединения, содержащие неметаллы в высших положительных степенях окисленности, могут быть окислителями, а соединения, в которых неметалл проявляет отрицательную окисленность, — восстановителями.

К широко применяемым в промышленности восстановителям относятся водород, углерод (в виде угля или кокса) и монооксид углерода CO.

К сильным окислителям принадлежат неметаллы верхней части VI и VII групп периодической системы. Сильные окислительные свойства этих веществ объясняются большой электроотрицательностью их атомов. Сильнее всего окислительные свойства выражены у фтора, но в практике чаще пользуются в качестве окислителей кислородом, хлором и бромом.

К соединениям, применяемым в качестве окислителей, относятся также кислоты. Наибольшее практическое значение имеют

соляная, серная и азотная кислоты. При этом элементом окислителем в соляной кислоте является водород, в азотной — азот, в разбавленной серной — водород, в концентрированной — сера. Поэтому уравнение процесса восстановления соляной и разбавленной серной кислот имеет вид:



Азотная кислота, в зависимости от ее концентрации, температуры и природы восстановителя, может восстанавливаться до различных степеней окисленности азота (см. § 142). Одним из обычных продуктов ее восстановления является оксид азота NO:



При восстановлении концентрированной серной кислоты также могут образовываться различные продукты (см. § 130). Одним из них может быть диоксид серы:



Из других соединений неметаллов, применяемых в качестве окислителей, можно указать на пероксид водорода, соли кислот, в которых кислотообразующий элемент проявляет высокую степень окисленности — хлораты (KClO_3), перхлораты (KClO_4).

97. Окислительно-восстановительная двойственность. Внутримолекулярное окисление-восстановление. Соединения высшей степени окисленности, присущей данному элементу, могут в окислительно-восстановительных реакциях выступать только в качестве окислителей, степень окисленности элемента может в этом случае только понижаться. Соединения низшей степени окисленности могут быть, наоборот, только восстановителями; здесь степень окисленности элемента может только повышаться. Если же элемент находится в промежуточной степени окисленности, то его атомы могут, в зависимости от условий, как принимать, так и отдавать электроны. В первом случае степень окисленности элемента будет понижаться, во втором — повышаться. Поэтому соединения, содержащие элементы в промежуточных степенях окисленности, обладают окислительно-восстановительной двойственностью — способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями.

Так, азот образует соединения, в которых степень его окисленности изменяется от -3 (аммиак и соли аммония) до $+5$ (азотная кислота и ее соли). Азот, входящий в состав аммиака, может выступать только в качестве восстановителя, азот азотной кислоты — только в качестве окислителя. Азотистая же кислота HNO_2 и ее соли, где степень окисленности азота равна $+3$, вступают в реакции как с сильными окислителями, так и с сильными восстановителями. В первом случае HNO_2 окисляется до азотной кислоты, во втором — восстанавливается обычно до оксида азота NO,

В качестве примеров окислительно-восстановительной двойственности азотистой кислоты можно привести реакции:



Кроме азотистой кислоты окислительно-восстановительной двойственностью обладают сера, иод, пероксид водорода и ряд других веществ.

Вещества, содержащие элемент в промежуточной степени окисленности, обладают в ряде случаев еще одним характерным свойством. Оно состоит в том, что в определенных условиях такое вещество претерпевает процесс, в ходе которого часть элемента окисляется, а часть — восстанавливается. Этот процесс называется самоокислением-самовосстановлением. Так, при взаимодействии хлора с водой получается смесь соляной и хлорноватистой (HClO) кислот:



Здесь и окисление, и восстановление претерпевает хлор:



Самоокисление-самовосстановление называют также диспропорционированием.

Некоторые сложные вещества в определенных условиях (обычно при нагревании) претерпевают внутримолекулярное окисление-восстановление. При этом процессе одна составная часть вещества служит окислителем, а другая — восстановителем. Примерами внутримолекулярного окисления-восстановления могут служить многие процессы термической диссоциации. Так, в ходе термической диссоциации водяного пара



кислород окисляется (его степень окисленности возрастает от -2 до 0), а водород восстанавливается (его степень окисленности уменьшается от $+1$ до 0).

Другим примером может служить реакция разложения нитрита аммония, применяемая в лабораторной практике для получения чистого азота:



Здесь ион NH_4^+ окисляется, а ион NO_2^- восстанавливается до свободного азота.

98. Химические источники электрической энергии. Мы уже знаем, что при любой окислительно-восстановительной реакции происходит переход электронов от восстановителя к окислителю.

Так, при опускании цинковой пластинки в раствор сульфата меди происходит реакция



Здесь восстановитель — цинк — отдает электроны. Эта полуреакция выражается уравнением:



Окислитель — ион меди — принимает электроны. Уравнение этой полуреакции имеет вид:



В рассматриваемом примере обе полуреакции протекают в месте соприкосновения цинка с раствором, так что электроны непосредственно переходят от атомов цинка к ионам меди. Можно, однако, осуществить эту реакцию таким способом, что окислительная и восстановительная полуреакции окажутся пространственно разделенными, а электроны будут переходить от восстановителя к окислителю не непосредственно, а по проводнику электрического тока — по внешней цепи. Этот направленный поток электронов представляет собою электрический ток. При таком осуществлении окислительно-восстановительной реакции ее энергия будет превращена в электрическую энергию, которую можно использовать, включив во внешнюю цепь устройство, потребляющее электрическую энергию (например, электронагревательный прибор, электрическую лампу и т. п.).

Устройства, которые применяют для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию, называются гальваническими элементами. Их называют также химическими источниками электрической энергии (сокращенно ХИЭЭ) или химическими источниками тока.

В технике гальваническими элементами принято называть только ХИЭЭ, в которых протекают практически необратимые реакции. Такие ХИЭЭ обычно нельзя перезаряжать: они предназначены для однократного использования (в один или несколько приемов). ХИЭЭ, в которых протекают практически обратимые реакции, называются аккумуляторами: их можно перезаряжать и использовать многократно.

Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух пластин или стержней, изготовленных из различных металлов и погруженных в раствор электролита. Такая система делает возможным пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: окисление протекает на одном металле, а восстановление — на другом. Таким образом, электроны передаются от восстановителя к окислителю по внешней цепи.

Рассмотрим в качестве примера медно-цинковый гальванический элемент, работающий за счет энергии приведенной выше реакции между цинком и сульфатом меди (рис. 82). Этот элемент (элемент Якоби — Даниэля) состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди (медный электрод), и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка (цинковый электрод). Оба раствора соприкасаются друг с другом, но для предупреждения смешивания они разделены перегородкой, изготовленной из пористого материала.

При работе элемента, т. е. при замкнутой цепи, цинк окисляется: на поверхности его соприкосновения с раствором атомы цинка превращаются в ионы и, гидратируясь, переходят в раствор. Высвобождающиеся при этом электроны движутся по внешней цепи к медному электроду. Вся совокупность этих процессов схематически изображается уравнением полуреакции, или электрохимическим уравнением:



На медном электроде протекает восстановление ионов меди. Электроны, приходящие сюда от цинкового электрода, соединяются с выходящими из раствора дегидратирующимися ионами меди; образуются атомы меди, выделяющиеся в виде металла. Соответствующее электрохимическое уравнение имеет вид:



Суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе, получится при сложении уравнений обеих полуреакций. Таким образом, при работе гальванического элемента электроны от восстановителя переходят к окислителю по внешней цепи, на электродах идут электрохимические процессы, в растворе наблюдается направленное движение ионов.

Направление движения ионов в растворе обусловлено протекающими у электродов электрохимическими процессами. Как уже сказано, у цинкового электрода катионы выходят в раствор, создавая в нем избыточный положительный заряд, а у медного электрода раствор, наоборот, все время обедняется катионами, так что здесь раствор заряжается отрицательно. В результате этого создается электрическое поле, в котором катионы, находящиеся в растворе (Cu^{2+} и Zn^{2+}), движутся от цинкового электрода к медному, а анионы SO_4^{2-} — в обратном направлении. В итоге жидкость у обоих электродов остается электронейтральной. Схема движения электронов и ионов при работе медно-цинкового элемента показана на рис. 83.

Электрод, на котором протекает окисление, называется анодом. Электрод, на котором протекает восстановление, называется катодом. В медно-цинковом элементе цинковый электрод является анодом, а медный — катодом.

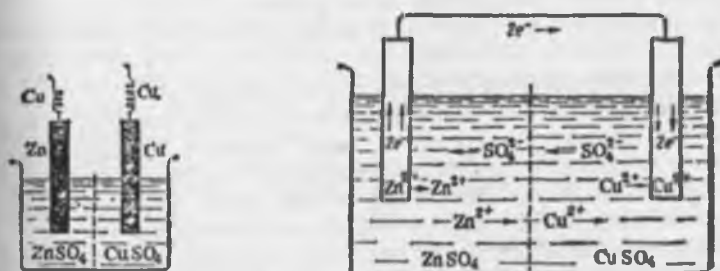


Рис. 82. Схема медно-цинкового гальванического элемента.

Рис. 83. Схема движения ионов и электронов при работе медно-цинкового гальванического элемента.

Протекающая в гальваническом элементе окислительно-восстановительная реакция представляет собой сложный процесс. Она включает собственно электрохимические стадии (превращения атомов, ионов или молекул на электродах), перенос электронов, перенос ионов. Все эти стадии сопряжены между собой и протекают с одной и той же скоростью; число электронов, которые за единицу времени отдает цинк, равно числу электронов, принимаемых за это же время ионами меди. Поэтому скорость реакции, протекающей в гальваническом элементе, пропорциональна количеству электричества, перенесенного по цепи в единицу времени, т. е. силе тока в цепи.

Электрический ток, протекающий по внешней цепи гальванического элемента, может производить полезную работу. Но работа, которую можно выполнить за счет энергии химической реакции, зависит от ее скорости: она максимальна при бесконечно медленном — обратимом — проведении реакции (см. § 67). Следовательно, работа, которую можно произвести за счет реакции, протекающей в гальваническом элементе, зависит от величины отбираемого от него тока. Если, увеличивая сопротивление внешней цепи, уменьшать ток до бесконечно малого значения, то и скорость реакции в элементе тоже будет бесконечно малой, а работа — максимальной. Теплота, выделяемая во внутренней цепи элемента, будет при этом, наоборот, минимальна.

Работа электрического тока выражается произведением количества прошедшего по цепи электричества на напряжение. В медно-цинковом элементе при окислении одного эквивалента цинка и одновременном восстановлении одного эквивалента ионов меди по цепи пройдет количество электричества, численно равное одному фарадею ($F = 96485$ Кл/моль), так что полезная работа A' , ко-

* В расчетах будем пользоваться приближенным значением этой величины (96 500 Кл/моль).

торую ток может совершить, будет равна

$$A' = FV$$

где V — напряжение между полюсами элемента.

Но поскольку эта работа зависит от силы тока, то и напряжение между полюсами элемента тоже зависит от силы тока (F — величина постоянная). В предельном случае, отвечающем обратимому протеканию реакции, напряжение будет максимальным. Максимальное значение напряжения гальванического элемента, соответствующее обратимому протеканию реакции, называется электродвижущей силой (э. д. с.) данного элемента.

Для этого предельного случая полезная работа, производимая электрическим током в медно-цинковом элементе при взаимодействии одного эквивалента цинка с одним эквивалентом ионов меди, выразится уравнением

$$A'_{\text{макс}} = FV_{\text{макс}} = FE$$

где $E = V_{\text{макс}}$ — э. д. с. элемента.

Ясно, что при взаимодействии одного моля атомов цинка с одним молем ионов меди уравнение примет вид:

$$A'_{\text{макс}} = 2A'_{\text{макс}} = 2FE$$

В общем случае при растворении (или выделении) одного моля вещества, ионы которого имеют заряд, равный z , максимальная полезная работа связана с э. д. с. уравнением:

$$A'_{\text{макс}} = zFE$$

При постоянных температуре и давлении максимальная полезная работа реакции равна взятому с обратным знаком изменению энергии Гиббса ΔG (см. § 67). Отсюда:

$$\Delta G = -zFE$$

Если концентрации (точнее говоря, активности) веществ, участвующих в реакции, равны единице, т. е. если соблюдаются стандартные условия, то э. д. с. элемента называется его стандартной электродвижущей силой и обозначается E° . При этом последнее уравнение принимает вид:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ$$

Учитывая, что стандартное изменение энергии Гиббса реакции связано с ее константой равновесия (см. § 68) соотношением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

получим уравнение, связывающее стандартную э. д. с. с константой равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе

$$RT \ln K = zFE^\circ$$

Измерения электродвижущих сил можно производить с высокой точностью. Эти измерения представляют собой один из наиболее точных методов определения стандартных энергий Гиббса, а следовательно, и констант равновесия окислительно-восстановительных реакций в растворах.

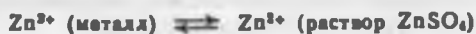
Окислительно-восстановительная реакция протекает в гальваническом элементе несмотря на то, что окислитель и восстановитель непосредственно друг с другом не соприкасаются. Для того чтобы понять, как это происходит, как возникает электродвижущая сила при пространственном разделении процессов окисления и восстановления, рассмотрим более детально явления, происходящие на границах раздела фаз в гальваническом элементе.

Прямые опыты с применением радиоактивных индикаторов показывают, что если привести металл (М) в контакт с раствором его соли, то ионы металла (M^{2+}) переходят из металлической фазы в раствор и из раствора в металл. Поскольку энергетическое состояние ионов в этих фазах неодинаково, то в первый момент после установления контакта ионы металла переходят из металла в раствор и в обратном направлении с различной скоростью. Если преобладает переход ионов из металлической фазы в раствор, то раствор приобретает положительный заряд, а металлический электрод заряжается отрицательно. По мере увеличения этих зарядов переход катионов в одноименно заряженный раствор затрудняется, так что скорость этого процесса уменьшается, скорость же перехода катионов из раствора на отрицательно заряженный электрод возрастает. В результате скорости обоих процессов выравниваются и между металлом и раствором устанавливается равновесие:



При этом металлический электрод оказывается заряженным отрицательно, а раствор — положительно. Если при установлении контакта металл — раствор скорость перехода катионов из металла в раствор была меньше, чем скорость их перехода в обратном направлении, то между электродом и раствором также устанавливается равновесие; но в этом случае электрод заряжается положительно, а раствор — отрицательно.

В элементе Якоби — Даниэля соответствующие равновесия устанавливаются между цинковым электродом и раствором сульфата цинка



а также между медным электродом и раствором сульфата меди:



В этом элементе имеются еще две границы раздела фаз: между растворами сульфатов цинка и меди, а также медью и цинком (см. рис. 82). Граница между растворами не оказывает существен-

ного влияния ни на величину э. д. с., ни на протекание реакции при работе элемента. Что же касается границы между металлами, то через нее могут проходить не ионы, как в случае границы металл — раствор, а электроны*. И здесь вследствие неодинакового энергетического состояния электронов в меди и в цинке первоначальные скорости перехода электронов из одного металла в другой и в обратном направлении различны. Однако и в этом случае быстро устанавливается равновесие, при котором металлы также приобретают заряды противоположного знака:



Таким образом, при разомкнутой цепи на трех имеющихся в элементе Якоби — Даниэля границах раздела фаз устанавливаются равновесия, причем фазы заряжаются. В результате энергетическое состояние электронов на концах разомкнутой цепи оказывается неодинаковым: на том медном проводнике, который соприкасается с цинковым электродом, энергия Гиббса электронов выше, а на том, который соединен с медным электродом, — ниже. Разность энергий Гиббса электронов на концах цепи и определяет, э. д. с. данного элемента.

При замыкании внешней цепи электроны перемещаются от цинкового электрода к медному. Поэтому равновесия на фазовых границах нарушаются; происходит направленный переход ионов цинка из металла в раствор, ионов меди — из раствора в металл, электронов — от цинка к меди: протекает окислительно-восстановительная реакция.

В принципе электрическую энергию может дать любая окислительно-восстановительная реакция. Однако число реакций, практически используемых в химических источниках электрической энергии, невелико. Это связано с тем, что не всякая окислительно-восстановительная реакция позволяет создать гальванический элемент, обладающий технически ценными свойствами (высокая и практически постоянная э. д. с., возможность отбирания больших токов, длительная сохранность и др.). Кроме того, многие окислительно-восстановительные реакции требуют расхода дорогостоящих веществ.

В отличие от медно-цинкового элемента, во всех современных гальванических элементах и аккумуляторах используют не два, а один электролит; такие источники тока значительно удобнее в эксплуатации. Например, в свинцовых аккумуляторах (см. § 189) электролитом служит раствор серной кислоты.

Почти во всех выпускаемых в настоящее время гальванических элементах анод изготавливается из цинка, а в качестве вещества для

* Диффузия атомов и ионов из металла в металл происходит много медленнее и практически не влияет на установление равновесия на границе между металлами.

катода обычно применяются оксиды менее активных металлов. Описание важнейших гальванических элементов см. § 214, аккумуляторов — §§ 189, 201, 244.

Химические источники электрической энергии применяются в различных отраслях техники. В средствах связи (радио, телефон, телеграф) и в электронизмерительной аппаратуре они служат источниками электропитания, на автомобилях, самолетах, тракторах применяются для приведения в действие стартеров и других устройств, на транспорте, в переносных фонарях с их помощью производится освещение.

Все обычные ХИЭЭ не свободны от двух недостатков. Во-первых, стоимость веществ, необходимых для их работы (например, свинца, кадмия), высока. Во-вторых, отношение количества энергии, которую может отдать элемент, к его массе мало. На протяжении последних десятилетий ведутся исследования, направленные на создание элементов, при работе которых расходовались бы дешевые вещества с малой плотностью, подобные жидкому или газообразному топливу (природный газ, керосин, водород и др.). Такие гальванические элементы называются топливными. Проблеме топливного элемента уделяется в настоящее время большое внимание и можно полагать, что в ближайшем будущем топливные элементы найдут широкое применение.

99. Электродные потенциалы. Каждая окислительно-восстановительная реакция складывается из полуреакций окисления и восстановления. Когда реакция протекает в гальваническом элементе или осуществляется путем электролиза, то каждая полуреакция протекает на соответствующем электроде; поэтому полуреакции называют также электродными процессами.

В § 98 было показано, что протекающей в гальваническом элементе окислительно-восстановительной реакции соответствует э.д.с. этого элемента E , связанная с изменением энергии Гиббса ΔG реакции уравнением:

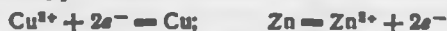
$$\Delta G = -zFE$$

В соответствии с разделением окислительно-восстановительной реакции на две полуреакции, электродвижущие силы также принято представлять в виде разности двух величин, каждая из которых отвечает данной полуреакции. Эти величины называются электродными потенциалами.

Для медно-цинкового элемента реакция, протекающая при его работе



разбивается на полуреакции



Соответственно э.д.с. этого элемента (E) можно представить как разность электродных потенциалов ($\mathcal{E}$), один из которых ($\mathcal{E}_1$).

отвечает первой, а другой ($\mathcal{E}_2$) — второй из записанных полуреакций:

$$E = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$$

При этом изменение энергии Гиббса ΔG_1 , которое отвечает термодинамически обратимому восстановлению одного моля ионов меди, равно

$$\Delta G_1 = -2F\mathcal{E}_1$$

а изменение энергии Гиббса ΔG_2 , отвечающее термодинамически обратимому окислению одного моля атомов цинка, равно

$$\Delta G_2 = -2F\mathcal{E}_2$$

В общем случае любому электродному процессу



соответствует электродный потенциал $\mathcal{E}$ и изменение энергии Гиббса ΔG , равное:

$$\Delta G = -zF\mathcal{E}$$

Здесь Red и Ox — сокращения латинских слов, обозначающие восстановленную и окисленную формы веществ, участвующих в электродном процессе.

В дальнейшем, говоря об электродных процессах, мы будем записывать их уравнения в сторону восстановления (за исключением, конечно, тех случаев, когда речь будет идти именно об окислении).

В результате изучения потенциалов различных электродных процессов установлено, что их величины зависят от следующих трех факторов: 1) от природы веществ — участников электродного процесса, 2) от соотношения между концентрациями * этих веществ и 3) от температуры системы. Эта зависимость выражается уравнением:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Здесь $\mathcal{E}^\circ$ — стандартный электродный потенциал данного процесса — константа, физический смысл которой рассмотрен ниже; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; z — число электронов, принимающих участие в процессе; F — постоянная Фарадея; $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ — произведения концентраций веществ, участвующих в процессе в окисленной (Ox) и в восстановленной (Red) формах.

* Строго говоря, величина электродаого потенциала зависит от соотношения не концентраций, а активностей (см. § 86) веществ; во всех рассматриваемых далее уравнениях вместо концентраций должна стоять активность. Но при невысоких концентрациях растворов погрешность, вносимая заменой активности на концентрацию, невелика.

Физический смысл величины $\mathcal{E}^\circ$ становится ясным при рассмотрении случая, когда концентрации (активности) всех веществ, участвующих в данном электродном процессе, равны единице. При этом условии второе слагаемое правой части уравнения обращается в нуль ($\lg 1 = 0$) и уравнение принимает вид:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ$$

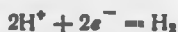
Концентрации (активности), равные единице, называются стандартными концентрациями (активностями). Поэтому и потенциал, отвечающий этому случаю, называется стандартным потенциалом. Итак, *стандартный электродный потенциал — это потенциал данного электродного процесса при концентрациях (точнее говоря, активностях) всех участвующих в нем веществ, равных единице.*

Таким образом, в уравнении электродного потенциала первое слагаемое ($\mathcal{E}^\circ$) учитывает влияние на его величину природы веществ, а второе ($\frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$) — их концентраций. Кроме того, оба члена изменяются с температурой.

Для обычной при электрохимических измерениях стандартной температуры ($25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$), при подстановке значений постоянных величин [$R = 8,31\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, $F = 96\,500\text{ Кл/моль}$] уравнение принимает вид:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{z \cdot 96\,500} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \mathcal{E}^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Для построения численной шкалы электродных потенциалов нужно потенциал какого-либо электродного процесса принять равным нулю. В качестве эталона для создания такой шкалы принят электродный процесс



Изменение энергии Гиббса, связанное с протеканием этой полуреакции при стандартных условиях, принимается равным нулю. В соответствии с этим и стандартный потенциал данного электродного процесса принят равным нулю. Все электродные потенциалы, приводимые в настоящей книге, а также в большинстве других современных изданий, выражены по этой, так называемой водородной шкале.

Приведенный выше электродный процесс осуществляется на водородном электроде. Последний представляет собой платиновую пластинку, электролитически покрытую губчатой платиной и погруженную в раствор кислоты, через который пропускается водород (рис. 84). Водород хорошо растворяется в платине; при этом молекулы водорода частично распадаются на атомы (пластина катализирует этот распад). На поверхности соприкосновения платины с раствором кислоты может протекать,

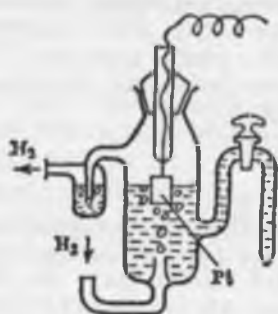


Рис. 84. Водородный электрод.

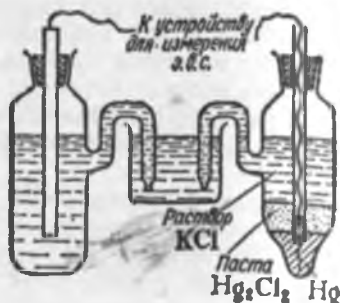


Рис. 85. Цепь для измерения электродного потенциала:

слева — электрод, потенциал которого нужно измерить; справа — каломельный электрод; в середине — соединительный сосуд.

окисление атомов или восстановление ионов водорода. Платина при этом практически не принимает участия в электродных реакциях и играет как бы роль губки, пропитанной атомарным водородом.

Потенциал водородного электрода воспроизводится с очень высокой точностью. Поэтому водородный электрод и принят в качестве эталона при создании шкалы электродных потенциалов.

Установим, какой вид принимает общее уравнение электродного потенциала для водородного электрода. В соответствии с уравнением электродного процесса (см. стр. 271) $z = 2$, $[\text{Ox}] = [\text{H}^+]^2$, $[\text{Red}] = [\text{H}_2]$. Концентрация растворенного в платине водорода пропорциональна его парциальному давлению p_{H_2} :

$$[\text{H}_2] = k p_{\text{H}_2}$$

где k — постоянная при данной температуре величина. Включая ее в значение $\mathcal{E}^\circ$, получим:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + 0,059 \lg [\text{H}^+] - 0,030 \lg p_{\text{H}_2}$$

Обычно парциальное давление водорода p_{H_2} поддерживается равным нормальному атмосферному давлению, которое условно принимается за единицу. В этом случае последний член последнего уравнения обращается в нуль ($\lg 1 = 0$). Тогда

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + 0,059 \lg [\text{H}^+]$$

Поскольку стандартный потенциал рассматриваемого процесса принят равным нулю, то

$$\mathcal{E} = 0,059 \lg [\text{H}^+]$$

или, учитывая, что $\lg [\text{H}^+] = -\text{pH}$, окончательно получаем:

$$\mathcal{E} = -0,059 \text{pH}$$

Для определения потенциала того или иного электродного процесса нужно составить гальванический элемент из испытуемого и стандартного водородного электродов и измерить его э. д. с. Поскольку потенциал стандартного водородного электрода равен нулю, то измеренная э. д. с. будет представлять собою потенциал данного электродного процесса.

Практически при измерениях потенциалов в качестве электрода сравнения пользуются не стандартным водородным, а другими электродами, более удобными в обращении, потенциалы которых по отношению к стандартному водородному электроду известны. При этом необходимо рассчитать э. д. с. элемента согласно уравнению:

$$E = |\mathcal{E}_{\text{ср}} - \mathcal{E}_x|$$

Здесь E — э. д. с. элемента; $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ — известный потенциал электрода сравнения; $\mathcal{E}_x$ — потенциал испытуемого электрода.

Решая уравнение относительно $\mathcal{E}_x$, получаем:

$$\begin{array}{ll} \text{для } \mathcal{E}_{\text{ср}} > \mathcal{E}_x & \mathcal{E}_x = \mathcal{E}_{\text{ср}} - E \\ \text{для } \mathcal{E}_{\text{ср}} < \mathcal{E}_x & \mathcal{E}_x = \mathcal{E}_{\text{ср}} + E \end{array}$$

В качестве электродов сравнения чаще всего применяют хлор-серебряный и каломельный электроды. Хлорсеребряный электрод — это серебряная проволока, покрытая слоем AgCl и погруженная в раствор соляной кислоты или ее соли. При замкнутой цепи на нем протекает реакция:



Каломельный электрод представляет собой ртуть, покрытую взвесью каломели Hg_2Cl_2 в растворе KCl . Потенциалы этих электродов воспроизводятся с высокой точностью. На рис. 85 изображена цепь с каломельным электродом.

Для того чтобы найти значение электродного потенциала, необходимо измерить не напряжение работающего элемента, а именно его э. д. с. При измерениях э. д. с. сопротивление внешней цепи (т. е. измерительного устройства) очень велико. Реакция в элементе при этом практически не протекает. Таким образом, электродные потенциалы отвечают обратимому протеканию процессов или, что то же самое, состоянию электрохимического равновесия на электродах. Поэтому электродные потенциалы часто называют равновесными электродными потенциалами или просто равновесными потенциалами.

Рассмотрим теперь, какой вид принимает общее уравнение электродного потенциала в важнейших случаях.

1. Электродный процесс выражается уравнением



где M обозначает атомы какого-либо металла, M^{z+} — его z -зарядные ионы.

К этому случаю относятся оба электрода медно-цинкового элемента и вообще любой металлический электрод в растворе соли этого же металла. Здесь окисленной формой металла являются его ионы, а восстановленной — атомы. Следовательно, $[Ox] = [M^{z+}]$, а $[Red] = \text{const}$, так как концентрация атомов в металле при постоянной температуре — величина постоянная. Включая значение этой постоянной в величину $\mathcal{E}^\circ$, получим:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + \frac{0,059}{z} \lg [M^{z+}]$$

Например, для процесса $Ag^+ + e^- = Ag$

$$\mathcal{E} = 0,799 + 0,059 \lg [Ag^+]$$

а для процесса $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$

$$\mathcal{E} = -0,763 + 0,030 \lg [Zn^{2+}]$$

2. Электродный процесс выражается уравнением:



В этом случае и окисленная (M^{z_1+}) и восстановленная (M^{z_2+}) формы металла находятся в растворе и их концентрации — величины переменные. Поэтому

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + \frac{0,059}{z_2 - z_1} \lg \frac{[M^{z_1+}]}{[M^{z_2+}]}$$

Например, для процесса $Fe^{2+} + e^- = Fe^{3+}$

$$\mathcal{E} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

В этом и в рассматриваемых ниже случаях электрод, на котором протекает электродный процесс, изготавливается из инертного материала. Чаще всего в качестве такого материала применяют платину.

Мы рассмотрели примеры, когда в электродных процессах принимали участие только ионы, состоящие из одного элемента. Однако часто окисляющееся или восстанавливающееся вещество состоит не из одного, а из двух или большего числа элементов. Чаще всего в составе окислителя содержится кислород; при этом в электродном процессе обычно принимают участие также вода и продукты ее диссоциации — ионы водорода (в кислой среде) или гидроксид-ионы (в щелочной среде). Рассмотрим, как будут выглядеть в таких случаях уравнения потенциалов электродных процессов.

3. Электродный процесс выражается уравнением:



Эта полуреакция (при протекании ее в сторону восстановления) играет очень большую роль при коррозии металлов (см. § 196). Кислород — самый распространенный окислитель, вызывающий коррозию металлов в водных средах.

В рассматриваемом электродном процессе в результате восстановления кислорода, протекающего с участием ионов водорода, образуется вода. Следовательно, $[\text{Red}] = [\text{H}_2\text{O}]^2$, а $[\text{Ox}] = [\text{O}_2] [\text{H}^+]^4$. Концентрацию воды в разбавленных растворах можно считать постоянной. Концентрация кислорода в растворе пропорциональна его парциальному давлению над раствором ($[\text{O}_2] = k p_{\text{O}_2}$). Выполнив необходимые преобразования и обозначив сумму постоянных величин через $\mathcal{E}^\circ$, получим:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + 0,059 \lg [\text{H}^+] + \frac{0,059}{4} \lg p_{\text{O}_2}$$

Для рассматриваемого процесса $\mathcal{E}^\circ = 1,228 \text{ В}$; следовательно

$$\mathcal{E} = 1,228 - 0,059 \text{pH} + 0,015 \lg p_{\text{O}_2}$$

При парциальном давлении кислорода, равном нормальному атмосферному давлению (которое условно принимается равным единице), $\lg p_{\text{O}_2} = 0$ и последнее уравнение принимает вид

$$\mathcal{E} = 1,228 - 0,059 \text{pH}$$

4. Для электродных процессов, записываемых более сложными уравнениями, в выражениях для потенциалов содержится большее число переменных концентраций. Рассмотрим, например, электродный процесс:



Эта полуреакция протекает (в сторону восстановления) при взаимодействии перманганата калия с большинством восстановителей в кислой среде.

Концентрации всех веществ, участвующих в рассматриваемом электродном процессе, кроме воды, — величины переменные. Для этого процесса $\mathcal{E}^\circ = 1,507 \text{ В}$. Уравнение электродного потенциала имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \frac{8 \cdot 0,059}{5} \lg [\text{H}^+] = \\ &= 1,507 + 0,012 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,095 \text{pH} \end{aligned}$$

Примеры 3 и 4 показывают, что в случае электрохимических процессов, протекающих с участием воды, концентрация ионов водорода входит в числитель логарифмического члена уравнения потенциала. Поэтому электродные потенциалы таких процессов зависят от pH раствора и имеют тем большую величину, чем кислее раствор.

Т а б л и ц а 18. Электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С
и при парциальном давлении газов, равном нормальному
атмосферному давлению

Электродный процесс	Уравнение электродного потенциала
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	$\mathcal{E} = -3,045 + 0,059 \lg [\text{Li}^+]$
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	$\mathcal{E} = -2,925 + 0,059 \lg [\text{Rb}^+]$
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	$\mathcal{E} = -2,925 + 0,059 \lg [\text{K}^+]$
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	$\mathcal{E} = -2,923 + 0,059 \lg [\text{Cs}^+]$
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	$\mathcal{E} = -2,866 + 0,030 \lg [\text{Ca}^{2+}]$
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	$\mathcal{E} = -2,714 + 0,059 \lg [\text{Na}^+]$
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	$\mathcal{E} = -2,363 + 0,030 \lg [\text{Mg}^{2+}]$
$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	$\mathcal{E} = -2,251 + 0,059 \lg [\text{H}^-]$
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	$\mathcal{E} = -1,662 + 0,020 \lg [\text{Al}^{3+}]$
$\text{Tl}^{2+} + 2e^- = \text{Tl}$	$\mathcal{E} = -1,628 + 0,030 \lg [\text{Tl}^{2+}]$
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	$\mathcal{E} = -1,180 + 0,030 \lg [\text{Mn}^{2+}]$
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	$\mathcal{E} = -0,913 + 0,030 \lg [\text{Cr}^{2+}]$
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	$\mathcal{E} = -0,763 + 0,030 \lg [\text{Zn}^{2+}]$
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	$\mathcal{E} = -0,744 + 0,020 \lg [\text{Cr}^{3+}]$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	$\mathcal{E} = -0,61 + 0,059 \lg \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{[\text{CN}^-]^2}$
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	$\mathcal{E} = -0,059 \text{ pH}$
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	$\mathcal{E} = 0,337 + 0,030 \lg [\text{Cu}^{2+}]$
$\text{I}_2(\text{к}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	$\mathcal{E} = 0,536 - 0,059 \lg [\text{I}^-]$
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	$\mathcal{E} = 0,558 + 0,059 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^{2-}]}$
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	$\mathcal{E} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}$	$\mathcal{E} = 0,80 + 0,059 \lg [\text{NO}_3^-] - 0,118 \text{ pH}$
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	$\mathcal{E} = 0,788 + 0,030 \lg [\text{Hg}_2^{2+}]$
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	$\mathcal{E} = 0,799 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	$\mathcal{E} = 0,854 + 0,030 \lg [\text{Hg}_2^{2+}]$
$2\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_3^{2+}$	$\mathcal{E} = 0,920 + 0,030 \lg \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Hg}_3^{2+}]}$
$\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	$\mathcal{E} = 1,065 - 0,059 \lg [\text{Br}^-]$
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	$\mathcal{E} = 1,2 + 0,030 \lg [\text{Pt}^{2+}]$
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	$\mathcal{E} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}$

Продолжение табл. 18

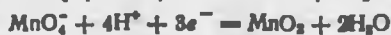
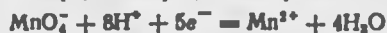
Электродный процесс	Уравнение электродного потенциала
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\mathcal{E} = 1,333 + 0,010 \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} - 0,138 \text{ pH}$
$\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	$\mathcal{E} = 1,358 + 0,059 \lg [\text{Cl}^-]$
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\mathcal{E} = 1,455 + 0,030 \lg [\text{Pb}^{2+}] - 0,118 \text{ pH}$
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	$\mathcal{E} = 1,498 + 0,020 \lg [\text{Au}^{3+}]$
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\mathcal{E} = 1,51 + 0,012 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,095 \text{ pH}$
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- =$ $= \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\mathcal{E} = 1,682 + 0,030 \lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,118 \text{ pH}$
$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	$\mathcal{E} = 1,691 + 0,059 \lg [\text{Au}^+]$
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\mathcal{E} = 1,695 + 0,020 \lg [\text{MnO}_4^-] - 0,079 \text{ pH}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	$\mathcal{E} = 1,776 + 0,030 \lg [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,059 \text{ pH}$
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	$\mathcal{E} = 2,01 + 0,030 \lg \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}$
$\text{F}_2(\text{r}) + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	$\mathcal{E} = 2,866 - 0,059 \lg [\text{F}^-]$

Как уже сказано, зависимость электродного потенциала от природы веществ — участников электродного процесса учитывается величиной $\mathcal{E}^\circ$. В связи с этим все электродные процессы принято располагать в ряд по величине их стандартных потенциалов. В табл. 18 уравнения важнейших электродных процессов и соответствующие электродные потенциалы приведены в порядке возрастания величин $\mathcal{E}^\circ$.

Положение той или иной электрохимической системы в этом ряду характеризует ее окислительно-восстановительную способность. Под электрохимической системой здесь подразумевается совокупность всех веществ — участников данного электродного процесса.

Окислительно-восстановительная способность представляет собою понятие, характеризующее именно электрохимическую систему, но часто говорят и об окислительно-восстановительной способности того или иного вещества (или иона). При этом следует, однако, иметь в виду, что многие вещества могут окисляться или восстанавливаться до различных продуктов. Например, перманганат калия (ион MnO_4^-) может в зависимости от условий, прежде всего от pH раствора, восстанавливаться либо до иона Mn^{2+} , либо до MnO_2 , либо до иона MnO_3^- .

Соответствующие электродные процессы выражаются уравнениями:



Поскольку стандартные потенциалы этих трех электродных процессов различны (см. табл. 18), то различно и положение этих трех систем в ряду $\mathcal{E}^\circ$. Таким образом, один и тот же окислитель (MnO_4^-) может занимать в ряду стандартных потенциалов несколько мест.

Элементы, проявляющие в своих соединениях только одну степень окисленности, имеют простые окислительно-восстановительные характеристики и занимают в ряду стандартных потенциалов мало мест. К их числу относятся в основном металлы главных подгрупп I—III групп периодической системы. Много же мест в ряду $\mathcal{E}^\circ$ занимают те элементы, которые образуют соединения различных степеней окисленности — неметаллы и многие металлы побочных подгрупп периодической системы.

Ряд стандартных электродных потенциалов позволяет решать вопрос о направлении самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций. Как и в общем случае любой химической реакции, определяющим фактором служит здесь знак изменения энергии Гиббса реакции. Если из двух электрохимических систем составить гальванический элемент, то при его работе электроны будут самопроизвольно переходить от отрицательного полюса элемента к положительному, т. е. от электрохимической системы с более низким значением электродного потенциала к системе с более высоким его значением. Но это означает, что первая из этих систем будет выступать в качестве восстановителя, а вторая — в качестве окислителя. Следовательно, в гальваническом элементе окислительно-восстановительная реакция может самопроизвольно протекать в таком направлении, при котором электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т. е. восстанавливается. При непосредственном взаимодействии веществ возможное направление реакции будет, конечно, таким же, как и при ее осуществлении в гальваническом элементе.

Если окислитель и восстановитель расположены далеко друг от друга в ряду $\mathcal{E}^\circ$, то направление реакции практически полностью определяется их взаимным положением в этом ряду. Например, цинк ($\mathcal{E}^\circ = -0,763 \text{ В}$) будет вытеснять медь ($\mathcal{E}^\circ = +0,337 \text{ В}$) из водного раствора ее соли при любой практически осуществимой концентрации этого раствора. Если же величины $\mathcal{E}^\circ$ для окислителя и восстановителя близки друг к другу, то при решении вопроса о направлении самопроизвольного протекания реакции необходимо учитывать влияние на электродные потенциалы также и концентраций соответствующих веществ. Например, реакция



может самопроизвольно идти как слева направо, так и справа налево. Направление ее протекания определяется концентрациями ионов железа и ртути. В этой реакции участвуют две электрохимические системы:



Соответствующим электродным процессам отвечают потенциалы:

$$\mathcal{E}_1 = 0,788 + 0,030 \lg [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$\mathcal{E}_2 = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Подсчитаем величины $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$ при $[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-1}$ и $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O :

$$\mathcal{E}_1 = 0,788 + 0,030 \lg 10^{-1} = 0,788 - 0,030 \approx 0,76 \text{ В}$$

$$\mathcal{E}_2 = 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 0,771 - 3 \cdot 0,059 \approx 0,59 \text{ В}$$

Таким образом, при взятом соотношении концентраций $\mathcal{E}_1 > \mathcal{E}_2$ и реакция протекает слева направо.

Теперь подсчитаем $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$ при обратном соотношении концентраций. Пусть $[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$, а $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-1}$ моль/1000 г H_2O

$$\mathcal{E}_1 = 0,788 + 0,030 \lg 10^{-4} = 0,788 - 4 \cdot 0,030 \approx 0,67 \text{ В}$$

$$\mathcal{E}_2 = 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 0,771 + 3 \cdot 0,059 \approx 0,95 \text{ В}$$

Следовательно, при этих концентрациях $\mathcal{E}_2 > \mathcal{E}_1$ и реакция протекает справа налево.

Если окислительно-восстановительная реакция протекает с участием воды и ионов водорода или гидроксид-ионов, то необходимо учитывать также величину pH среды.

В табл. 18 включено 39 полуреакций; комбинируя их друг с другом, можно решить вопрос о направлении самопроизвольного протекания $39 \cdot 38/2 = 741$ реакции.

Пример. Установить направление возможного протекания реакции:



Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



В табл. 18 находим стандартные электродные потенциалы электрохимических систем, участвующих в реакции:



Окислителем всегда служит электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала. Поскольку здесь $\mathcal{E}_2^\circ$ значительно больше, чем $\mathcal{E}_1^\circ$, то практически при любых концентрациях взаимодействующих веществ бромид-ион будет служить восстановителем и окисляться диоксидом свинца; реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

Чем дальше находится та или иная система в ряду стандартных потенциалов, т. е. чем больше ее стандартный потенциал, тем

более сильным окислителем является ее окисленная форма. И, наоборот, чем раньше расположена система в ряду, т. е. чем меньше значение $\mathcal{E}^0$, тем более сильный восстановитель ее восстановленная форма. Действительно, среди окисленных форм систем конца ряда мы находим такие сильные окислители, как F_2 , H_2O_2 , MnO_4^- . Самые же сильные восстановители — восстановленные формы систем начала ряда: щелочные и щелочноземельные металлы.

При протекании окислительно-восстановительных реакций концентрации исходных веществ падают, а продуктов реакции — возрастают. Это приводит к изменению величин потенциалов обеих полуреакций: электродный потенциал окислителя падает, а электродный потенциал восстановителя возрастает. Когда потенциалы обоих процессов становятся равными друг другу, реакция замирает — наступает состояние химического равновесия.

100. Ряд напряжений металлов. Если из всего ряда стандартных электродных потенциалов выделить только те электродные процессы, которые отвечают общему уравнению



то получим ряд напряжений металлов. В этот ряд всегда помещают, кроме металлов, также водород, что позволяет видеть,

Таблица 19. Ряд напряжений металлов

Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал $\mathcal{E}^0$ при 25 °С, В	Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал $\mathcal{E}^0$ при 25 °С, В
$Li^+ + e^- = Li$	-3,045	$Co^{3+} + 2e^- = Co$	-0,277
$Rb^+ + e^- = Rb$	-2,925	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
$K^+ + e^- = K$	-2,925	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136
$Cs^+ + e^- = Cs$	-2,923	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,866	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,036
$Na^+ + e^- = Na$	-2,714	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,363	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	0,215
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,662	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,337
$Tl^{3+} + 3e^- = Tl$	-1,028	$Cu^+ + e^- = Cu$	0,521
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,180	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	0,766
$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	-0,913	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,799
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	0,854
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0,744	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,2
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,496
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0,403	$Au^+ + e^- = Au$	1,691

какие металлы способны вытеснять водород из водных растворов кислот. Ряд напряжений для важнейших металлов приведен в табл. 19. Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его способность к окислительно-восстановительным взаимодействиям в водных растворах при стандартных условиях. Ионы металлов являются окислителями, а металлы в виде простых веществ — восстановителями. При этом, чем дальше расположен металл в ряду напряжений, тем более сильным окислителем в водном растворе являются его ионы, и наоборот, чем ближе металл к началу ряда, тем более сильные восстановительные свойства проявляет простое вещество — металл.

Потенциал электродного процесса



в нейтральной среде ($pH = 7$) равен $-0,059 \cdot 7 = -0,41$ В (см. стр. 273). Активные металлы начала ряда, имеющие потенциал, значительно более отрицательный, чем $-0,41$ В, вытесняют водород из воды. Магний вытесняет водород только из горячей воды. Металлы, расположенные между магнием и кадмием, обычно не вытесняют водород из воды. На поверхности этих металлов образуются оксидные пленки, обладающие защитным действием*.

Металлы, расположенные между магнием и водородом, вытесняют водород из растворов кислот. При этом на поверхности некоторых металлов также образуются защитные пленки, тормозящие реакцию. Так, оксидная пленка на алюминии делает этот металл стойким не только в воде, но и в растворах некоторых кислот. Свинец не растворяется в серной кислоте при ее концентрации ниже 80 %, так как образующаяся при взаимодействии свинца с серной кислотой соль $PbSO_4$ нерастворима и создает на поверхности металла защитную пленку. Явление глубокого торможения окисления металла, обусловленное наличием на его поверхности защитных оксидных или солевых пленок, называется пассивностью, а состояние металла при этом — пассивным состоянием.

Металлы способны вытеснять друг друга из растворов солей. Направление реакции определяется при этом их взаимным положением в ряду напряжений. Рассматривая конкретные случаи таких реакций, следует помнить, что активные металлы вытесняют водород не только из воды, но и из любого водного раствора. Поэтому взаимное вытеснение металлов из растворов их солей практически происходит лишь в случае металлов, расположенных в ряду после магния.

* Потенциалы металлов в воде, конечно, отличны от их потенциалов в стандартных условиях; в большинстве случаев они имеют* более отрицательное значение. Но, как правило, это не сказывается на правильности выводов о способности металлов вытеснять водород из воды.

Вытеснение металлов из их соединений другими металлами впервые подробно изучал Бекетов *. В результате своих работ он расположил металлы по их химической активности в «вытеснительный ряд», являющийся прототипом ряда напряжений металлов.

Взаимное положение некоторых металлов в ряду напряжений и в периодической системе на первый взгляд не соответствует друг другу. Например, согласно положению в периодической системе химическая активность калия должна быть больше, чем натрия, а натрия — больше, чем лития. В ряду же напряжений наиболее активным оказывается литий, а калий занимает среднее положение между литием и натрием. Цинк и медь по их положению в периодической системе должны иметь приблизительно равную химическую активность, но в ряду напряжений цинк расположен значительно раньше меди. Причина такого рода несоответствий состоит в следующем.

При сравнении металлов, занимающих то или иное положение в периодической системе, за меру их химической активности — восстановительной способности — принимается величина энергии ионизации свободных атомов. Действительно, при переходе, например, сверху вниз по главной подгруппе I группы периодической системы энергия ионизации атомов уменьшается, что связано с увеличением их радиусов (т. е. с большим удалением внешних электронов от ядра) и с возрастающим экранированием положительного заряда ядра промежуточными электронными слоями (см. § 31). Поэтому атомы калия проявляют большую химическую активность — обладают более сильными восстановительными свойствами, — чем атомы натрия, а атомы натрия — большую активность, чем атомы лития.

При сравнении же металлов в ряду напряжений за меру химической активности принимается работа превращения металла, находящегося в твердом состоянии, в гидратированные ионы в водном растворе. Эту работу можно представить как сумму трех слагаемых: энергии атомизации — превращения кристалла металла в изолированные атомы, энергии ионизации свободных атомов металла и энергии гидратации образующихся ионов. Энергия атомизации характеризует прочность кристаллической решетки данного металла. Энергия ионизации атомов — отрыва от них валентных электронов — непосредственно определяется положением металла в периодической системе. Энергия, выделяющаяся при гидратации, зависит от электронной структуры иона, его

* Николай Николаевич Бекетов (1828—1911) — крупный русский ученый — физико-химик. Выдающимся трудом Бекетова являются его «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими», опубликованные в 1865 г. Он открыл свойство алюминия вытеснять при высокой температуре металлы из их оксидов. Это открытие впоследствии легло в основу металлургии (см. § 192), получившей широкое применение в металлургии. Бекетов осуществил многочисленные термохимические измерения. Он впервые (с 1865 г.) ввел преподавание физической химии как учебной дисциплины.

варяда и раднуса. Ионы лития и калия, имеющие одинаковый заряд, но различные радиусы, будут создавать около себя неодинаковые электрические поля. Поле, возникающее вблизи маленьких ионов лития, будет более сильным, чем поле около больших ионов калия. Отсюда ясно, что ионы лития будут гидратироваться с выделением большей энергии, чем ионы калия.

Таким образом, в ходе рассматриваемого превращения затрачивается энергия на атомизацию и ионизацию и выделяется энергия при гидратации. Чем меньше будет суммарная затрата энергии, тем легче будет осуществляться весь процесс и тем ближе к началу ряда напряжений будет располагаться данный металл. Но из трех слагаемых общего баланса энергии только одно — энергия ионизации — непосредственно определяется положением металла в периодической системе. Следовательно, нет оснований ожидать, что взаимное положение тех или иных металлов в ряду напряжений всегда будет соответствовать их положению в периодической системе. Так, для лития суммарная затрата энергии оказывается меньшей, чем для калия, в соответствии с чем литий стоит в ряду напряжений раньше калия.

Для меди и цинка затрата энергии на ионизацию свободных атомов и выигрыш ее при гидратации ионов близки. Но металлическая медь образует более прочную кристаллическую решетку, чем цинк, что видно из сопоставления температур плавления этих металлов: цинк плавится при $419,5^{\circ}\text{C}$, а медь только при 1083°C . Поэтому энергия, затрачиваемая на атомизацию этих металлов, существенно различна, вследствие чего суммарные энергетические затраты на весь процесс в случае меди гораздо больше, чем в случае цинка, что и объясняет взаимное положение этих металлов в ряду напряжений.

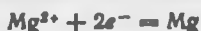
При переходе от воды к неводным растворителям взаимное положение металлов в ряду напряжений может изменяться. Причина этого лежит в том, что энергия сольватации ионов различных металлов по-разному изменяется при переходе от одного растворителя к другому.

В частности, ион меди весьма энергично сольватируется в некоторых органических растворителях; это приводит к тому, что в таких растворителях медь располагается в ряду напряжений до водорода и вытесняет его из растворов кислот.

Таким образом, в отличие от периодической системы элементов, ряд напряжений металлов не является отражением общей закономерности, на основе которой можно давать разностороннюю характеристику химических свойств металлов. Ряд напряжений характеризует лишь окислительно-восстановительную способность электрохимической системы «металл — ион металла» в строго определенных условиях: приведенные в нем величины относятся к водному раствору, температуре 25°C и единичной концентрации (активности) ионов металла.

101. Электролиз. Электролизом называется совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

Примером электролиза может служить электролиз расплава хлорида магния. При прохождении тока через расплав $MgCl_2$ катионы магния под действием электрического поля движутся к отрицательному электроду. Здесь, взаимодействуя с приходящими по внешней цепи электронами, они восстанавливаются:



Анионы хлора перемещаются к положительному электроду и, отдавая избыточные электроны, окисляются. При этом первичным процессом является собственно электрохимическая стадия — окисление ионов хлора



а вторичным — связывание образующихся атомов хлора в молекулы:



Складывая уравнения процессов, протекающих у электродов, получим суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, происходящей при электролизе расплава $MgCl_2$:



Эта реакция не может протекать самопроизвольно; энергия, необходимая для ее осуществления, поступает от внешнего источника тока.

Как и в случае химического источника электрической энергии, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом; электрод, на котором происходит окисление, называется анодом. Но при электролизе катод заряжен отрицательно, а анод — положительно, т. е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента. Причина этого заключается в том, что процессы, протекающие при электролизе, в принципе обратны процессам, идущим при работе гальванического элемента. При электролизе химическая реакция осуществляется за счет энергии электрического тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нем химической реакции превращается в электрическую энергию.

При рассмотрении электролиза водных растворов нельзя упустить из виду, что, кроме ионов электролита, во всяком водном растворе имеются еще ионы, являющиеся продуктами диссоциации воды — H^+ и OH^- . В электрическом поле ионы водорода перемещаются к катоду, а ионы OH^- — к аноду. Таким образом, у катода могут разряжаться как катионы электролита, так и катионы

водорода. Аналогично у анода может происходить разряд как анионов электролита, так и гидроксид-ионов. Кроме того, молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению.

Какие именно электрохимические процессы будут протекать у электродов при электролизе, прежде всего будет зависеть от относительных значений электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии. Это означает, что на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, имеющих наибольший электродный потенциал, а на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом. На протекание некоторых электрохимических процессов оказывает тормозящее действие материал электрода; такие случаи оговорены ниже.

Рассматривая катодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов, ограничимся важнейшим случаем — катодным восстановлением, приводящим к выделению элементов в свободном состоянии. Здесь нужно учитывать величину потенциала процесса восстановления ионов водорода. Этот потенциал зависит от концентрации ионов водорода (см. стр. 273) и в случае нейтральных растворов ($\text{pH} = 7$) имеет значение $\mathcal{E} = -0,059 \cdot 7 = -0,41$ В. Поэтому, если катионом электролита является металл, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем $-0,41$ В, то из нейтрального раствора такого электролита на катоде будет выделяться металл. Такие металлы находятся в ряду напряжений вблизи водорода (начиная приблизительно от олова) и после него. Наоборот, если катионом электролита является металл, имеющий потенциал значительно более отрицательный, чем $-0,41$ В, металл восстанавливаться не будет, а произойдет выделение водорода. К таким металлам относятся металлы начала ряда напряжений — приблизительно до титана. Наконец, если потенциал металла близок к значению $-0,41$ В (металлы средней части ряда — Zn , Cr , Fe , Cd , Ni), то в зависимости от концентрации раствора и условий электролиза* возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; нередко наблюдается совместное выделение металла и водорода.

Электрохимическое выделение водорода из кислых растворов происходит вследствие разряда ионов водорода. В случае же нейтральных или щелочных сред оно является результатом электрохимического восстановления воды:

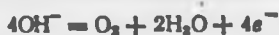


* К важнейшим условиям электролиза относятся плотность тока, температура, состав раствора. Плотностью тока называется отношение силы тока к рабочей площади электрода.

Таким образом, характер катодного процесса при электролизе водных растворов определяется прежде всего положением соответствующего металла в ряду напряжений. В ряде случаев большое значение имеют pH раствора, концентрация ионов металла и другие условия электролиза.

При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным анодом. Инертным называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза. Активным называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. В качестве материалов для инертных анодов чаще всего применяют графит, уголь, платину.

На инертном аноде при электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фтороводорода и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. В зависимости от pH раствора этот процесс протекает по-разному и может быть записан различными уравнениями. В щелочной среде уравнение имеет вид



а в кислой или нейтральной:



В рассматриваемых случаях электрохимическое окисление воды является энергетически наиболее выгодным процессом. Кислородсодержащие анионы или не способны окисляться, или их окисление происходит при очень высоких потенциалах. Например, стандартный потенциал окисления иона SO_4^{2-}



равен 2,01 В, что значительно превышает стандартный потенциал окисления воды (1,229 В). Стандартный потенциал окисления иона F^- имеет еще большее значение (2,866 В).

При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода разряжаются анионы. В частности, при электролизе растворов HI , HBr , HCl и их солей у анода выделяется соответствующий галоген. Отметим, что выделение хлора при электролизе HCl и ее солей противоречит взаимному положению систем



и



в ряду стандартных электродных потенциалов. Эта аномалия связана со значительным перенапряжением (см. § 104) второго

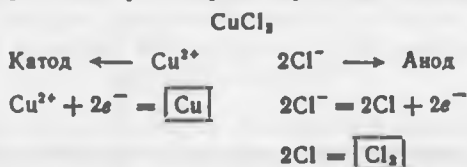
этих двух электродных процессов — материал анода оказывает тормозящее действие на процесс выделения кислорода.

В случае активного анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд аниона (т. е. его окисление) и электрохимическое окисление металла анода (так называемое анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов раньше обенх других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла. В противном случае будет идти выделение кислорода или разряд аниона.

Рассмотрим несколько типичных случаев электролиза водных растворов.

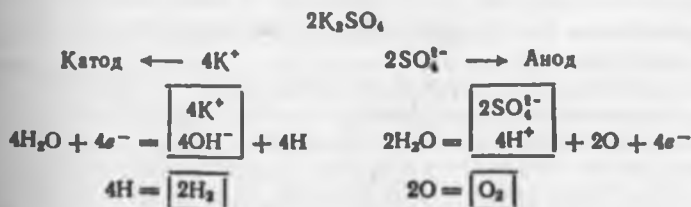
Электролиз раствора CuCl_2 с инертным анодом. Медь в ряду напряжений расположена после водорода: поэтому у катода будет происходить разряд ионов Cu^{2+} и выделение металлической меди. У анода будут разряжаться хлорид-ионы.

Схема электролиза * раствора хлорида меди (II):



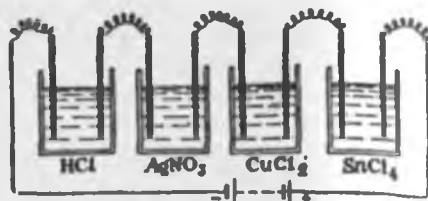
Электролиз раствора K_2SO_4 с инертным анодом. Поскольку калий в ряду напряжений стоит значительно раньше водорода, то у катода будет происходить выделение водорода и накопление ионов OH^- . У анода будет идти выделение кислорода и накопление ионов H^+ . В то же время в катодное пространство будут приходить ионы K^+ , а в анодное — ионы SO_4^{2-} . Таким образом, раствор во всех его частях будет оставаться электронейтральным. Однако в катодном пространстве будет накапливаться щелочь, а в анодном — кислота.

Схема электролиза раствора сульфата калия:



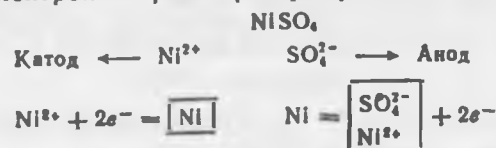
* На этой и на последующих схемах в рамки заключены формулы веществ, являющихся конечными продуктами электролиза.

Рис. 86. Схема установки, иллюстрирующей закон Фарадея.



Электролиз раствора NiSO_4 с никелевым анодом. Стандартный потенциал никеля ($-0,250 \text{ В}$) несколько больше, чем $-0,41 \text{ В}$; поэтому при электролизе нейтрального раствора NiSO_4 на катоде в основном происходит разряд ионов Ni^{2+} и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс — окисление металла, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды, а тем более — потенциала окисления иона SO_4^{2-} . Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора сульфата никеля:



Этот процесс применяется для электрической очистки никеля (так называемое электролитическое рафинирование, см. § 103).

102. Законы электролиза. С количественной стороны процесс электролиза впервые был изучен в 30-х годах XIX века выдающимся английским физиком Фарадеем*, который в результате своих исследований установил следующие законы электролиза:

1. Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

Этот закон вытекает из сущности электролиза. Как уже говорилось, в месте соприкосновения металла с раствором происходит электрохимический процесс — взаимодействие ионов или молекул электролита с электронами металла, так что электролитическое образование вещества является результатом этого процесса. Ясно, что количество вещества, получающегося у электрода, всегда будет пропорционально числу прошедших по цепи электронов, т. е. количеству электричества.

2. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

* Майкл Фарадей (1791—1867) — один из крупнейших английских физиков и химиков. Большая часть его работ относится к области электричества. Он установил законы электролиза, открыл явление электромагнитной индукции. Впервые получил в жидком виде ряд газов (хлор, аммиак и др.). Открыл бензол и изобутилен.

Пусть, например, электрический ток последовательно проходит через растворы соляной кислоты, нитрата серебра, хлорида меди(II) и хлорида олова(IV) (рис. 86). Через некоторое время определяют количества выделившихся продуктов электролиза. Оказывается, что за время, в течение которого из раствора соляной кислоты выделяется 1 г водорода, т. е. 1 моль атомов, из остальных растворов выделяются указанные ниже массы металлов:

	Электролит		
	AgNO_3	CuCl_2	SnCl_4
Масса выделившегося на катоде металла, г	107,9	31,8	29,7
Атомная масса металла	107,87	63,55	118,69

Сопоставляя выделившиеся массы металлов с атомными массами тех же металлов, находим, что выделяется 1 моль атомов серебра, $1/2$ моля атомов меди и $1/4$ моля атомов олова. Другими словами, количества образовавшихся на катоде веществ равны их эквивалентам. К такому же результату приводит и измерение количеств веществ, выделяющихся на аноде. Так, в первом, третьем и четвертом приборах выделяется по 35,5 г хлора, а во втором — 8 г кислорода; нетрудно видеть, что и здесь вещества образуются в количествах, равных их эквивалентам.

Рассматривая второй закон электролиза с точки зрения электронной теории, нетрудно понять, почему при электролизе вещества выделяются в химически эквивалентных количествах. Обратимся, например, к электролизу хлорида меди(II). При выделении меди из раствора каждый ион меди получает от катода два электрона, и в то же время два хлорид-иона отдают электроны аноду, превращаясь в атомы хлора. Следовательно, число выделившихся атомов меди всегда будет вдвое меньше числа выделившихся атомов хлора, т. е. массы меди и хлора будут относиться друг к другу, как их эквивалентные массы.

Измерениями установлено, что количество электричества, обуславливающее электрохимическое превращение одного эквивалента вещества, равно 96485 (округленно 96500) кулонам. Величина 96500 Кл/моль называется постоянной Фарадея и обозначается буквой F .

Второй закон электролиза дает прямой метод определения эквивалентов различных элементов. На этом же законе основаны расчеты, связанные с электрохимическими производствами.

Законы электролиза относятся к электролизу растворов, расплавов и твердых электролитов с чисто ионной проводимостью.

103. Электролиз в промышленности. Важнейшее применение электролиз находит в металлургической и химической промышленности и в гальванотехнике.

В металлургической промышленности электролизом расплавленных соединений и водных растворов получают металлы, а так-

же производят электролитическое рафинирование — очистку металлов от вредных примесей и извлечение ценных компонентов.

Электролизом расплавов получают металлы, имеющие сильно отрицательные электродные потенциалы, и некоторые их сплавы.

При высокой температуре электролит и продукты электролиза могут вступать во взаимодействие друг с другом, с воздухом, а также с материалами электродов и электролизера. В результате этого простая, в принципе, схема электролиза (например, электролиз $MgCl_2$ при получении магния) усложняется.

Электролитом обычно служат не индивидуальные расплавленные соединения, а их смеси. Важнейшим преимуществом смесей является их относительная легкоплавкость, позволяющая проводить электролиз при более низкой температуре.

В настоящее время электролизом расплавов получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий и кальций. Для получения калия, бария, рубидия и цезия электролиз расплавов практически не применяется из-за высокой химической активности этих металлов и большой их растворимости в расплавленных солях. В последние годы электролизом расплавленных сред получают некоторые тугоплавкие металлы.

Электролитическое выделение металла из раствора называется электроэкстракцией. Руда или обогащенная руда — концентрат (см. § 192) — подвергается обработке определенными реагентами, в результате которой металл переходит в раствор. После очистки от примесей раствор направляют на электролиз. Металл выделяется на катоде и в большинстве случаев характеризуется высокой чистотой. Этим методом получают главным образом цинк, медь и кадмий.

Электролитическому рафинированию металлам подвергают для удаления из них примесей и для перевода содержащихся в них компонентов в удобные для переработки продукты. Из металла, подлежащего очистке, отливают пластины и помещают их в качестве анодов в электролизер. При прохождении тока металл подвергается анодному растворению — переходит в виде катионов в раствор. Далее катионы металла разряжаются на катоде, образуя компактный осадок чистого металла. Содержащиеся в аноде примеси либо остаются нерастворенными, выпадая в виде анодного шлама, либо переходят в электролит, откуда периодически или непрерывно удаляются.

Рассмотрим в качестве примера электрорафинирование меди. Основным компонентом раствора служит сульфат меди — наиболее распространенная и дешевая соль этого металла. Но раствор $CuSO_4$ обладает низкой электрической проводимостью. Для ее увеличения в электролит добавляют серную кислоту. Кроме того, в раствор вводят небольшие количества добавок, способствующих получению компактного осадка металла.

Металлические примеси, содержащиеся в неочищенной («черновой») меди, можно разделить на две группы:

1) Fe, Zn, Ni, Co. Эти металлы имеют значительно более отрицательные электродные потенциалы, чем медь. Поэтому они анодно растворяются вместе с медью, но не осаждаются на катоде, а накапливаются в электролите. В связи с этим электролит периодически подвергают очистке.

2) Au, Ag, Pb, Sn. Благородные металлы (Au, Ag) не претерпевают анодного растворения, а в ходе процесса оседают у анода, образуя вместе с другими примесями анодный шлак, который периодически извлекается. Олово же и свинец растворяются вместе с медью, но в электролите образуют малорастворимые соединения, выпадающие в осадок и также удаляемые.

Электролитическому рафинированию подвергают медь, никель, свинец, олово, серебро, золото.

К гальванотехнике относятся гальваностегия и гальванопластика. Процессы гальваностегии представляют собой нанесение путем электролиза на поверхность металлических изделий слоев других металлов для предохранения этих изделий от коррозии, для придания их поверхности твердости, а также в декоративных целях. Из многочисленных применяемых в технике гальванотехнических процессов важнейшими являются хромирование, цинкование и никелирование.

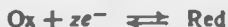
Сущность гальванического нанесения покрытий состоит в следующем. Хорошо очищенную и обезжиренную деталь, подлежащую защите, погружают в раствор, содержащий соль того металла, которым ее необходимо покрыть, и присоединяют в качестве катода к цепи постоянного тока; при пропускании тока на детали осаждается слой защищающего металла. Наилучшая защита обеспечивается мелкокристаллическими плотными осадками. Такие осадки обладают, кроме того, лучшими механическими свойствами.

Гальванопластикой называются процессы получения точных металлических копий с рельефных предметов электроосаждением металла. Путем гальванопластики изготавливают матрицы для прессования различных изделий (граммофонных пластинок, пуговиц и др.), матрицы для тиснения кожи и бумаги, печатные радиотехнические схемы, типографские клише. Гальванопластику открыл русский академик Б. С. Якоби (1801—1874) в тридцатых годах XIX века.

К гальванотехнике относятся также другие виды электрохимической обработки поверхности металлов: электрополирование стали, оксидирование алюминия, магния. Последнее представляет собой анодную обработку металла, в ходе которой определенным образом изменяется структура оксидной пленки на его поверхности. Это приводит к повышению коррозионной стойкости металла. Кроме того, металл приобретает при этом красивый внешний вид.

В химической промышленности методом электролиза получают различные продукты; к числу их относятся фтор, хлор, едкий натр, водород высокой степени чистоты, многие окислители, в частности пероксид водорода.

104. Электрохимическая поляризация. Перенапряжение. Когда электрод находится при потенциале, равном равновесному, на нем устанавливается электрохимическое равновесие:



При смещении потенциала электрода в положительную или в отрицательную сторону на нем начинают протекать процессы окисления или восстановления. Отклонение потенциала электрода от его равновесного значения называется электрохимической поляризацией или просто поляризацией.

Поляризацию можно осуществить включением электрода в цепь постоянного тока. Для этого необходимо составить электролитическую ячейку из электролита и двух электродов — изучаемого и вспомогательного. Включая ее в цепь постоянного тока, можно сделать изучаемый электрод катодом или (при обратном включении ячейки) анодом. Такой способ поляризации называется поляризацией от внешнего источника электрической энергии.

Рассмотрим простой пример поляризации. Пусть медный электрод находится в 0,1 M растворе CuSO_4 , не содержащем никаких примесей, в том числе растворенного кислорода. Пока цепь не замкнута, потенциал электрода при 25°C будет иметь равновесное значение, равное

$$\mathcal{E} = 0,337 + 0,030 \lg 10^{-1} \approx 0,31 \text{ В}$$

а на границе металла с раствором установится электрохимическое равновесие:



Подключим электрод к отрицательному полюсу источника тока — сделаем его катодом. Избыток электронов, который появится теперь на электроде, сдвинет потенциал электрода в отрицательную сторону и одновременно нарушит равновесие. Электроны будут притягивать катионы меди из раствора — пойдет процесс восстановления:



Если подключить электрод не к отрицательному, а к положительному полюсу источника тока — сделать его анодом, то вследствие удаления части электронов потенциал электрода сместится в положительную сторону и равновесие также нарушится. Но теперь на электроде будет протекать процесс окисления, так как в ходе этого процесса высвобождаются электроны:



Таким образом, поляризация электрода в отрицательную сторону связана с протеканием процесса восстановления, а поляризация в положительную сторону — с протеканием процесса окисления. Процесс восстановления иначе называют катодным процессом, а процесс окисления — анодным. В связи с этим поляризация в отрицательную сторону называется катодной поляризацией, а в положительную — анодной.

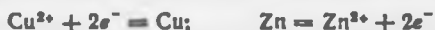
Другой способ поляризации электрода — это контакт его с электрохимической системой, электродный потенциал которой имеет более положительное или более отрицательное значение, чем потенциал рассматриваемого электрода.

Рассмотрим работу медно-цинкового гальванического элемента. При разомкнутой цепи как на медном, так и на цинковом электродах устанавливаются электрохимические равновесия. Но электродные потенциалы, отвечающие этим равновесиям, различны. В случае 0,1 г растворов они равны:

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,337 + 0,030 \lg 10^{-1} \approx 0,31 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,763 + 0,030 \lg 10^{-1} \approx -0,79 \text{ В}$$

При замыкании цепи оба электрода оказывают друг на друга поляризующее действие: потенциал медного электрода под влиянием контакта с цинком сдвигается в отрицательную сторону, а потенциал цинкового электрода под влиянием контакта с медью — в положительную. Иначе говоря, медный электрод поляризуется катодно, а цинковый — анодно. Одновременно на обоих электродах нарушаются электрохимические равновесия и начинают протекать электрохимические процессы: катодный процесс на медном электроде и анодный — на цинковом:



Поляризация электрода — необходимое условие протекания электродного процесса. Кроме того, от ее величины зависит скорость электродного процесса: чем сильнее поляризован электрод, тем с большей скоростью протекает на нем соответствующая полуреакция.

Кроме величины поляризации на скорость электродных процессов влияют некоторые другие факторы. Рассмотрим катодное восстановление ионов водорода. Если катод изготовлен из платины, то для выделения водорода с заданной скоростью необходима определенная величина катодной поляризации. При замене платинового электрода на серебряный (при неизменных прочих условиях) для получения водорода с прежней скоростью понадобится большая поляризация. При замене катода на свинцовый поляризация потребует еще большая. Следовательно, различные металлы обладают различной каталитической активностью по отношению к процессу восстановления ионов водорода. Величина поляризации, необходимая для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется перенапряжением данного электродного процесса. Таким образом, перенапряжение выделения водорода на различных металлах различно.

В табл. 20 приведены для 1 н. растворов величины катодной поляризации, которую необходимо осуществить на электроде для

выделения на нем водорода со скоростью 0,1 мл в минуту с 1 см² рабочей поверхности электрода.

Т а б л и ц а 20. Перенапряжение выделения водорода на различных металлах

Металл электрода	Электролит	Перенапряжение выделения водорода, В	Металл электрода	Электролит	Перенапряжение выделения водорода, В
Железо	HCl	0,5	Цинк	H ₂ SO ₄	1,0
Медь	H ₂ SO ₄	0,6	Ртуть	H ₂ SO ₄	1,2
Серебро	HCl	0,7	Свинец	H ₂ SO ₄	1,3

Выяснение связи между величиной поляризации и скоростью электродного процесса является важнейшим методом изучения электрохимических процессов. При этом результаты измерений обычно представляют в виде поляризационных кривых — кривых зависимости плотности тока на электроде от величины поляризации. Вид поляризационной кривой того или иного электродного процесса отражает особенности его протекания. Методом поляризационных кривых изучают кинетику и механизмы окислительно-восстановительных реакций, работу гальванических элементов, явления коррозии и пассивности металлов, различные случаи электролиза.

Большой вклад в развитие кинетики электродных процессов и теории перенапряжения внес советский ученый А. Н. Фрумкин*.

Глава X ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДЫ

105. Дисперсное состояние вещества. Дисперсные системы. Кристаллы любого вещества, например сахара или хлорида натрия, можно получить разного размера — крупные и мелкие. Каков бы ни был размер кристаллов, все они имеют одинаковую для данного вещества внутреннюю структуру — молекулярную или ионную кристаллическую решетку.

При растворении в воде кристаллов сахара и хлорида натрия образуются соответственно молекулярные и ионные растворы. Таким образом, одно и то же вещество может находиться в различной степени раздробленности: макроскопически видимые частицы (>0,2—0,1 мм, разрешающая способность глаза), микроско-

* Александр Наумович Фрумкин (1895—1976) — крупнейший советский электрохимик, академик, лауреат Ленинской и Государственной премий. Разработал количественную теорию влияния электрического поля на адсорбцию молекул, развил учение о строении границы металл — раствор, внес значительный вклад в теорию э. д. с. гальванического элемента.

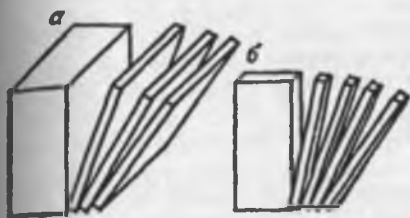


Рис. 87. Одно-, двух- и трехмерное диспергирование вещества приводит к образованию пленочно-(а), волокнисто-(б) и корпускулярнодисперсных (в) систем.

пически видимые частицы (от 0,2—0,1 мм до 400—300 нм*, разрешающая способность микроскопа при освещении белым светом) и отдельные молекулы (или ионы).

Постепенно складывались представления о том, что между миром молекул и микроскопически видимых частиц находится область раздробленности вещества с комплексом новых свойств, присущих этой форме организации вещества.

Представим себе кубик какого-либо вещества, который будем разрезать параллельно одной из его плоскостей, затем полученные пластинки начнем нарезать на палочки, а последние — на кубики (рис. 87). В результате такого диспергирования (дробления) вещества получаются пленочно-, волокнисто- и корпускулярнодисперсные (раздробленные) системы. Если толщина пленок, поперечник волокон или частиц (корпускул) меньше разрешающей способности оптического микроскопа, то они не могут быть обнаружены с его помощью. Такие невидимые в оптический микроскоп частицы называют коллоидными, а раздробленное (диспергированное) состояние веществ с размером частиц от 400—300 нм до 1 нм — коллоидным состоянием вещества.

Дисперсные (раздробленные) системы являются гетерогенными. Они состоят из сплошной непрерывной фазы — дисперсионной среды и находящейся в этой среде раздробленных частиц того или иного размера и формы — дисперсной фазы.

Поскольку дисперсная (прерывная) фаза находится в виде отдельных небольших частиц, то дисперсные системы, в отличие от гетерогенных со сплошными фазами, называют микрогетерогенными, а коллоиднодисперсные системы называют также ультрамикрогетерогенными, чтобы подчеркнуть, что в этих системах граница раздела фаз не может быть обнаружена в световом микроскопе.

* В этой главе мы будем иметь дело с миром малых величин. Напомним, что в системе СИ: 1 м (метр) = 10^2 см (сантиметра) = 10^3 мм (миллиметра) = 10^6 мкм (микрометра) = 10^9 нм (нанометра). Другие часто применяемые единицы — мк (микрон) и ммк (миллимикрон), причем: 1 см = 10 мм = 10^4 мк = 10^7 ммк. Таким образом: 1 нм = 10^{-9} м = 10^{-7} см = 1 ммк; 1 мкм = 10^{-6} м = 10^{-4} см = 1 мк.

Когда вещество находится в окружающей среде в виде молекул или ионов, то такие растворы называют истинными, т. е. гомогенными однофазными растворами.

Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость диспергируемого вещества и дисперсионной среды. Например, нельзя получить коллоидные растворы сахара или хлорида натрия в воде, но они могут быть получены в керосине или в бензоле, в которых эти вещества практически нерастворимы.

Дисперсные системы классифицируют по дисперсности, агрегатному состоянию дисперсионной фазы и дисперсионной среды, интенсивности взаимодействия между ними, отсутствию или образованию структур в дисперсных системах.

Количественной характеристикой дисперсности (раздробленности) вещества является степень дисперсности (степень раздробленности, D) — величина, обратная размеру (a) дисперсных частиц:

$$D = \frac{1}{a}$$

Здесь a равно либо диаметру сферических или волокнистых частиц, либо длине ребра кубических частиц, либо толщине пленок.

Степень дисперсности численно равна числу частиц, которые можно плотно уложить в ряд (или в стопку пленок) на протяжении одного сантиметра. В табл. 21 приведены условно принятые границы размеров частиц систем с различной раздробленностью вещества.

Таблица 21. Классификация корпускулярнодисперсных систем по степени дисперсности

Системы	Раздробленность вещества	Поперечник частиц, см	Степень дисперсности D , см ⁻¹	Число атомов в одной частице
Грубодисперсные	Макроскопическая	$1-10^{-2}$	$1-10^2$	$> 10^{10}$
	Микроскопическая	$10^{-2}-10^{-6}$	10^2-10^6	$> 10^9$
Предельно-высокодисперсные	Коллоидная	$10^{-6}-10^{-7}$	10^6-10^7	10^9-10^3
	Молекулярная и ионная	$10^{-7}-10^{-8}$	$> 10^7$	$< 10^3$

Если все частицы дисперсионной фазы имеют одинаковые размеры, то такие системы называют монодисперсными (рис. 88, а и б). Частицы дисперсионной фазы неодинакового размера образуют полидисперсные системы (рис. 88, в).

С повышением дисперсности все большее и большее число атомов вещества находится в поверхностном слое, на границе раздела фаз, по сравнению с их числом внутри объема частиц дисперсной фазы. Соотношение между поверхностью и объемом характеризует удельная поверхность: $S_{уд} = S/V$, которая для частиц сферической формы равна

$$S_{уд} = 4\pi r^2 / (4/3\pi r^3) = 3/r = 6/d$$

а для частиц кубической формы

$$S_{уд} = 6l^2/l^3 = 6/l$$

где r — радиус шара; d — его диаметр; l — длина ребра куба.

Так, удельная поверхность вещества, раздробленного до микронных кубиков, составляет $6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. При этом из 1 см^3 образуется 10^{12} микронных кубиков с суммарной поверхностью ($S = S_{уд} \cdot V$), равной $6 \cdot 10^4 \text{ см}^2$ (6 м^2). При дальнейшем дроблении 1 см^3 вещества до кубиков коллоидной дисперсности, например с длиной ребра $l = 10^{-6} \text{ см}$ (10 нм), их число достигает 10^{18} частиц, суммарная поверхность — $6 \cdot 10^8 \text{ см}^2$ (600 м^2), а удельная поверхность — $6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$.

Следовательно, с повышением дисперсности вещества все большее значение имеют его свойства, определяемые поверхностными явлениями, т.е. совокупностью процессов, происходящих в межфазовой поверхности. Таким образом, своеобразие дисперсных систем определяется большой удельной поверхностью дисперсной фазы и физико-химическим взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды на границе раздела фаз.

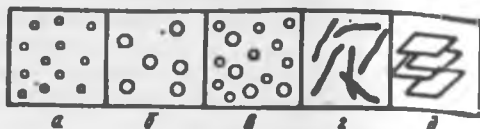
Многообразие дисперсных систем обусловлено тем, что образующие их фазы могут находиться в любом из трех агрегатных состояний. При схематической записи агрегатного состояния дисперсных систем первым указывают буквами Г (газ), Ж (жидкость) или Т (твердое) агрегатное состояние дисперсионной среды, затем ставят тире и записывают агрегатное состояние дисперсной фазы.

Дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой называют аэрозолями. Туманы представляют собой аэрозоли с жидкой дисперсной фазой ($G_1 - Ж_2$), а пыль и дым — аэрозоли с твердой дисперсной фазой ($G_1 - T_2$); пыль образуется при диспергировании веществ, а дым — при конденсации летучих веществ.

Пены — это дисперсия газа в жидкости ($Ж_1 - G_2$), причем в пенах жидкость вырождается до тонких пленок, разделяющих отдельные пузырьки газа. Эмульсиями называют дисперсные системы, в которых одна жидкость раздроблена в другой, нерастворяющей ее жидкости ($Ж_1 - Ж_2$). Низкодисперсные системы твердых частиц в жидкостях ($Ж_1 - T_2$) называют суспензиями, или взвесьями, а предельно-высокдисперсные — колло-

Рис. 88. Свободнодисперсные системы:

корпускулярно- (а — в), волокнисто- (г) и пленочно-дисперсные (д); а, б — монодисперсные; в — полидисперсная система.



ными растворами, или золями*, часто лиозолями, чтобы подчеркнуть, что дисперсионной средой является жидкость (от греч. «линос» — жидкость). Если дисперсионной средой является вода, то такие золи называют гидрозолями, а если органическая жидкость — органозолями.

В твердой дисперсионной среде могут быть диспергированы газы, жидкости или твердые тела. К системам $T_1 - T_2$ (твердые пены) относятся пенопласты, пенобетон, пемза, шлак, металлы с включением газов. Как своеобразные твердые пены можно рассматривать и хлебобулочные изделия. В твердых пенах газ находится в виде отдельных замкнутых ячеек, разделенных дисперсионной средой. Примером системы $T_1 - Ж_2$ является натуральный жемчуг, представляющий собой карбонат кальция, в котором коллоидно-диспергирована вода.

Большое практическое значение имеют дисперсные системы типа $T_1 - T_2$. К ним относятся важнейшие строительные материалы (например, бетон), а также металлокерамические композиции (керметы, стр. 639) и ситаллы (стр. 500).

К дисперсным системам типа $T_1 - T_2$ относятся также некоторые сплавы, цветные стекла, эмали, ряд минералов, в частности некоторые драгоценные и полудрагоценные камни, многие изверженные горные породы, в которых при застывании магмы выделились кристаллы.

Цветные стекла образуются в результате диспергирования в силикатном стекле примесей металлов или их оксидов, придающих стеклу окраску. Например, рубиновое стекло содержит 0,01—0,1% золота с размером частиц 4—30 мкм. Условия получения ярко-красных рубиновых и других окрашенных стекол изучались еще М. В. Ломоносовым. Эмали — это силикатные стекла с включениями пигментов (SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2), придающих эмалям непрозрачность и окраску. Драгоценные и полудрагоценные камни часто представляют собой оксиды металлов, диспергированные в глиноземе или кварце (например, рубин — это Cr_2O_3 , диспергированный в Al_2O_3).

Дисперсные системы могут быть свободнодисперсными (рис. 88) и связнодисперсными (рис. 89, а — в) в зависимости от отсутствия или наличия взаимодействия между частицами дисперсной фазы. К свободнодисперсным системам относятся аэрозоли, лиозоли, разбавленные суспензии и эмульсии. Они текучи. В этих системах частицы дисперсной фазы не имеют контактов, участвуют в беспорядочном тепловом движении, свободно перемещаются под действием силы тяжести. Связнодисперсные системы — твердообразны; они возникают при контакте частиц дисперсной фазы, приводящем к образованию структуры в виде каркаса или сетки. Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы и придает ей способность сохранять форму. Подобные структурированные коллоидные системы называют гелями.

* Термин *золь* происходит от латинского «solutio», что означает раствор, и введен тогда, когда еще не было установлено коренное отличие коллоидных растворов как гетерогенных систем от истинных растворов.

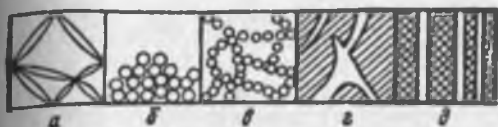


Рис. 89. Связнодисперсные (а — в) и капиллярнодисперсные (б, в) системы:

гель (а), коагулят с плотной (б) и рыхлой — «арочной» (в) структурой.

Переход золя в гель, происходящий в результате понижения устойчивости золя, называют гелеобразованием (или желатинированием). Сильно вытянутая и пленочно-листочковая форма дисперсных частиц повышает вероятность контактов между ними и благоприятствует образованию гелей при малой концентрации дисперсной фазы. Порошки, концентрированные эмульсии и суспензии (пасты), пены — примеры связнодисперсных систем. Почва, образовавшаяся в результате контакта и уплотнения дисперсных частиц почвенных минералов и гумусовых (органических) веществ, также представляет собой связнодисперсную систему.

Сплошную массу вещества могут пронизывать поры и капилляры, образующие капиллярнодисперсные системы (рис. 89, г, д). К ним относятся, например, древесина, разнообразные мембраны и диафрагмы, кожа, бумага, картон, ткани.

106. Состояние вещества на границе раздела фаз. Все жидкости и твердые тела ограничены внешней поверхностью, на которой они соприкасаются с фазами другого состава и структуры, например, с паром, другой жидкостью или твердым телом. Свойства вещества в этой межфазной поверхности, толщиной в несколько поперечников атомов или молекул, отличаются от свойств внутри объема фазы. Внутри объема чистого вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии любая молекула окружена себе подобными молекулами. В пограничном слое молекулы находятся во взаимодействии или с разным числом молекул (например, на границе жидкости или твердого тела с их паром), или с молекулами различной химической природы (например, на границе двух взаимно малорастворимых жидкостей). Чем больше различие в напряженности межмолекулярных сил, действующих в каждой из фаз, тем больше потенциальная энергия межфазовой поверхности, кратко называемая поверхностной энергией.

Работу, затрачиваемую на изотермическое и обратимое образование единицы новой поверхности раздела фаз и равную изменению энергии Гиббса в соответствующем процессе (см. § 67), называют удельной свободной поверхностной энергией (σ). В случае границы двух конденсированных фаз эту величину называют пограничным, а для границы жидкости с ее парами — поверхностным натяжением.

Поверхностное и пограничное натяжение выражаются в единицах работы, деленных на единицы площади (напомним, что $1 \text{ эрг} = 1 \text{ дин} \cdot \text{см} = 10^{-7} \text{ Дж}; 1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$): •

$$1 \text{ эрг/см}^2 = 10^{-7} \text{ Дж/м}^2 = 1 \text{ дин/см}$$

Значение σ зависит от природы соприкасающихся фаз, температуры и добавок растворенных веществ.

Для большинства чистых жидкостей на границе с воздухом, насыщенным их парами (малополярной средой) поверхностное натяжение находится в пределах $1-5 \cdot 10^{-2}$ Дж/м², а для сильно полярной жидкости — воды — при 20°C $\sigma = 7,275 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². С повышением температуры величина σ уменьшается (ослабление межмолекулярного взаимодействия), и при критической температуре, когда исчезает граница между жидкостью и паром, $\sigma = 0$.

Для расплавленных солей при 400—1000°C $\sigma \approx 0,15$ Дж/м². Для ртути при комнатной температуре $\sigma \approx 0,48$ Дж/м². Для других металлов в расплавленном состоянии σ достигает 1 Дж/м² и более.

Все самопроизвольные процессы происходят в направлении уменьшения энергии Гиббса (см. § 67). Аналогично на границе раздела фаз самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии, равной произведению ее удельного значения (σ) на площадь поверхности (S). Во всех системах произведение σS стремится к минимальному значению, возможному для данной системы при сохранении постоянства ее объема. Вследствие этого дисперсные системы принципиально термодинамически неустойчивы.

Если σ постоянно, то самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения суммарной поверхности (S), приводящие к уменьшению дисперсности, т. е. к укрупнению частиц. Поэтому происходит слияние мелких капель в туманах, дождевых облаках и эмульсиях, агрегация высокодисперсных частиц в более крупные образования. Все это приводит к разрушению дисперсных систем: туманы и дождевые облака проливаются дождем, эмульсии расслаиваются, коллоидные растворы коагулируют, т. е. разделяются на осадок дисперсной фазы (коагулят, рис. 89, б, в) и дисперсионную среду, или, в случае вытянутых частиц дисперсной фазы, превращаются в гель (рис. 89, а).

Способность раздробленных систем сохранять присущую им степень дисперсности называется агрегативной устойчивостью. Агрегативная неустойчивость коллоидного состояния вещества отличает его от агрегативно устойчивых грубодисперсных и молекулярных систем. Агрегативной неустойчивостью коллоидного состояния вещества обуславливается изменчивость коллоидных систем как во времени, так и под влиянием добавок разнообразных веществ*.

Если в той или иной системе величина поверхности не может изменяться, то самопроизвольное убывание произведения σS осуществляется путем уменьшения σ на границе раздела фаз. Это

* В учение об агрегативной неустойчивости как качественной особенности коллоидного состояния вещества и в развитие представлений о стабилизаторах дисперсности большой вклад внес Николай Петрович Песков (1880—1940) — профессор Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева.

является причиной адсорбционных процессов (см. § 109), состоящих в изменении концентрации и состава веществ на границе раздела фаз. Общая направленность самопроизвольных процессов к уменьшению свободной поверхностной энергии не только является причиной лабильности высокодисперсных систем, но и открывает путь стабилизации дисперсности путем изменения межфазовых поверхностей (см. § 113).

Высокодисперсное состояние вещества — качественно особая форма его существования. Поэтому область естествознания, изучающая объективные физические и химические закономерности поверхностных явлений и гетерогенных высокодисперсных систем, сформировалась в самостоятельную научную дисциплину, называемую коллоидной химией.

107. Коллоиды и коллоидные растворы. Частицы коллоидных размеров могут иметь различную внутреннюю структуру, что существенно сказывается как на методах получения коллоидных растворов, так и на их свойствах. Существуют следующие три типа внутренней структуры первичных частиц коллоидных размеров.

I тип — суспензоиды (или необратимые коллоиды, лиофобные коллоиды). Так называют коллоидные растворы металлов, их оксидов, гидроксидов, сульфидов и других солей. Первичные частицы дисперсной фазы коллоидных растворов этих веществ по своей внутренней структуре не отличаются от структуры соответствующего компактного вещества и имеют молекулярную или ионную кристаллическую решетку. Суспензоиды — типичные гетерогенные высокодисперсные системы, свойства которых определяются очень сильно развитой межфазной поверхностью. От суспензий они отличаются более высокой дисперсностью. Суспензоидами их называли потому, что, как и суспензии, они не могут длительно существовать в отсутствие стабилизатора дисперсности. Необратимыми их называют потому, что осадки, остающиеся при выпаривании таких коллоидных растворов, не образуют вновь золей при контакте с дисперсионной средой. Леофобными (греч. «линос» — жидкость, «фобия» — ненавижу) их называли, предполагая, что особые свойства коллоидных растворов этого типа обусловлены очень слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды. Концентрация лиофобных золей невелика, обычно меньше 0,1 %. Вязкость таких золей незначительно отличается от вязкости дисперсионной среды.

Леофобные золи, как вообще дисперсные системы, в соответствии с их промежуточным положением между миром молекул и крупных тел, могут быть получены двумя путями: методами диспергирования, т. е. измельчения крупных тел, и методами конденсации молекулярно- или ионнорастворенных веществ. Измельчение путем дробления, помола, истирания дает сравнительно крупнодисперсные порошки (< 60 мкм). Более тонкого измельчения до-

стигают с помощью специальных аппаратов, получивших название коллоидных мельниц, или применяя ультразвук.

Метод конденсации состоит в получении нерастворимых соединений путем реакций обмена, гидролиза, восстановления, окисления. Проводя эти реакции в сильно разбавленных растворах и в присутствии небольшого избытка одного из компонентов, получают не осадки, а коллоидные растворы. К конденсационным методам относится также получение лиозолей путем замены растворителя. Например, коллоидный раствор каппфоль можно получить, выливая ее спиртовой раствор в воду, в которой каппфоль нерастворима.

Как было выяснено ранее (§ 106), чем выше дисперсность, тем больше свободная поверхностная энергия, тем больше склонность к самопроизвольному уменьшению дисперсности. Поэтому для получения устойчивых, т. е. длительно сохраняющихся, суспензий, эмульсий, коллоидных растворов необходимо не только достигнуть заданной дисперсности, но и создать условия для ее стабилизации. Ввиду этого устойчивые дисперсные системы состоят не менее чем из трех компонентов: дисперсионной среды, дисперсной фазы и третьего компонента — стабилизатора дисперсной системы.

Стабилизатор может иметь как ионную, так и молекулярную, часто высокомолекулярную, природу. Ионная стабилизация золей лиофобных коллоидов связана с присутствием малых концентраций электролитов, создающих ионные пограничные слои между дисперсной фазой и дисперсионной средой (см. § 112 и 113).

Высокомолекулярные соединения (белки, полипептиды, поливиниловый спирт и другие), добавляемые для стабилизации дисперсных систем, называют защитными коллоидами. Адсорбируясь на границе раздела фаз, они образуют в поверхностном слое сетчатые и гелеобразные структуры, создающие структурно-механический барьер, который препятствует объединению частиц дисперсной фазы. Структурно-механическая стабилизация имеет решающее значение для стабилизации взвесей, паст, пен, концентрированных эмульсий.

II тип — ассоциативные, или мицеллярные, коллоиды. Их называют также полуколлоидами. Коллоиднодисперсные частицы этого типа возникают при достаточной концентрации дифильных* молекул низкомолекулярных веществ путем их ассоциации в агрегаты молекул — мицеллы — сферической или пластинчатой формы (рис. 90):

Молекулярный, истинный раствор $\rightleftharpoons$ Мицеллярный коллоидный раствор (золь)

* Дифильными называют молекулы, которые состоят из углеводородного радикала, имеющего сродство к неполярным растворителям, и гидрофильной (полярной) группы, имеющей сродство к воде.



рис. 30. Растворы мицеллярных коллоидов: молекулярный раствор (а), коллоидные растворы со сферическими (б) и пластинчатыми (в) мицеллами.

Дифильная молекула: 1 — углеводородный радикал; 2 — полярная ($-\text{OON}$, $-\text{OH}$, NH_2) группа.

Мицеллы представляют собой скопления правильно расположенных молекул, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами.

Образование мицелл характерно для водных растворов моющих веществ (например, мыл — щелочных солей высших жирных кислот) и некоторых органических красителей с большими молекулами. В других средах, например в этиловом спирте, эти вещества растворяются с образованием молекулярных растворов.

III тип — молекулярные коллоиды. Их называют также обратимыми или лиофильными (от греч. «филио» — люблю) коллоидами. К ним относятся природные и синтетические высокомолекулярные вещества с молекулярной массой от десяти тысяч до нескольких миллионов*. Молекулы этих веществ имеют размеры коллоидных частиц, поэтому такие молекулы называют макромолекулами.

Разбавленные растворы высокомолекулярных соединений — это истинные, гомогенные растворы, которые при предельном разведении подчиняются общим законам разбавленных растворов. Растворы высокомолекулярных соединений могут быть приготовлены также с высоким содержанием по массе — до десяти и более процентов. Однако молярная концентрация таких растворов мала из-за большой молекулярной массы растворенного вещества. Так, 10 %-ный раствор вещества с молекулярной массой 100 000 представляет собой лишь примерно 0,0011 М раствор.

Для получения растворов молекулярных коллоидов достаточно привести сухое вещество в контакт с подходящим растворителем. Неполарные макромолекулы растворяются в углеводородах (например, каучуки — в бензоле), а полярные макромолекулы — в полярных растворителях (например, некоторые белки — в воде и водных растворах солей). Вещества этого типа называли обратимыми коллоидами потому, что после выпаривания их растворов и добавления новой порции растворителя сухой остаток вновь переходит

* О природных и синтетических высокомолекулярных соединениях см. § 177.

в раствор. Название лиофильные коллоиды возникло из предположения (как оказалось — ошибочного), что сильное взаимодействие со средой обуславливает их отличие от лиофобных коллоидов.

Растворение макромолекулярных коллоидов проходит через стадию набухания, являющуюся характерной качественной особенностью веществ этого типа. При набухании молекулы растворителя проникают в твердый полимер и раздвигают макромолекулы. Последние из-за своего большого размера медленно диффундируют в раствор, что внешне проявляется в увеличении объема полимера. Набухание может быть неограниченным, когда конечным его результатом является переход полимера в раствор, и ограниченным, если набухание не доходит до растворения полимера. Ограниченно набухают обычно полимеры с особой, «трехмерной» структурой, отличающейся тем, что атомы всего вещества соединены валентными связями. Химическая модификация полимеров путем «сшивания» их макромолекул с целью уменьшения набухания полимера является важной стадией в производстве многих материалов (дубление сыромятной кожи, вулканизация каучука при превращении его в резину).

Растворы высокомолекулярных соединений имеют значительную вязкость, которая быстро возрастает с увеличением концентрации растворов. Повышение концентрации макромолекулярных растворов, добавки веществ, понижающих растворимость полимера, и часто понижение температуры приводят к застудиванию, т. е. превращению сильно вязкого, но текучего раствора в сохраняющий форму твердообразный студень. Растворы полимеров с сильно вытянутыми макромолекулами застудиваются при небольшой концентрации раствора. Так, желатин и агар-агар образуют студни и гели в 0,2—0,1 % растворах. Высушенные студни способны вновь набухать (существенное отличие от гелей).

Застудивание является важной стадией получения волокнистых материалов из растворов полимеров. Свойства растворов высокомолекулярных соединений с повышенной их концентрация все больше и больше отличаются от свойств растворов низкомолекулярных соединений. Это происходит в результате взаимодействия друг с другом отдельных макромолекул, приводящего к образованию надмолекулярных структур, оказывающих большое влияние на качества изделий (волокон, пластмасс) из полимеров.

Высокомолекулярные соединения, как и любые другие вещества, при подходящих условиях могут быть получены в высокодисперсном — коллоидном состоянии. Такие дисперсии полимеров в нерастворяющих их жидкостях, большей частью в воде, называют латексами. Частицы дисперсной фазы латексов имеют близкую к сферической форму и размеры порядка 10—100 нм.

Термин «коллоиды», что означает «клееподобные» (от греч. «колла» — клей, «ендос» — вид), возник в 1861 г., когда шотландский химик Томас Грэм для разделения веществ применил диализ (рис. 91). Метод диализа основан на неодинаковой способности компонентов растворов к диффузии через тонкие пленки —

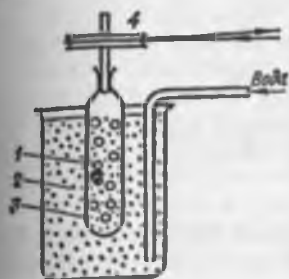


Рис. 91. Схема диализа:

1 — внутренний диализуемый раствор; 2 — наружная жидкость; 3 — диализирующая мембрана (через ее поры проходят только низкомолекулярные вещества); 4 — шкив для вращения мембраны с внутренним раствором.

мембраны (из целлофана, пергаменты, нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы). Этот метод широко применяют для очистки коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений. Вещества, не проникающие через мембраны при диализе, Грэм назвал коллоидами, а вещества, спо-

собные к диализу, — кристаллоидами, так как при выпаривании их растворов образовывались кристаллические осадки.

Деление веществ на кристаллоиды и коллоиды оказалось ошибочным. П. П. Веймарн, доцент Петербургского горного института, получил ряд типичных «кристаллоидов» в коллоидном состоянии, тем самым доказав (1906 г.), что любое вещество при подходящих условиях может быть получено в коллоидном состоянии.

В 30—40-х годах XX века была выяснена химическая природа первичных частиц обратимых (лиофильных) коллоидов, оказавшихся макромолекулами. В связи с этим от коллоидной химии отделилась новая химическая дисциплина — физическая химия высокомолекулярных соединений. Однако в силу исторических причин, общности молекулярно-кинетических свойств лиофильных и лиофобных коллоидов, частого образования гетерогенных структур в молекулярных коллоидах, а также существования многочисленных композиций из высокомолекулярных соединений и высокодисперсных систем (например, резины, многие лакокрасочные материалы, стеклопластики, пено- и поропласты) предмет коллоидной химии трактуют более расширенно, чем сказано в § 106, а именно, как физическую химию гетерогенного дисперсного состояния вещества, межфазовых поверхностей и высокомолекулярных соединений.

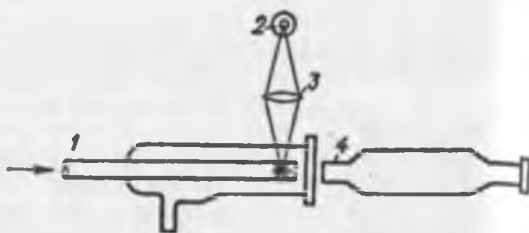
108. Дисперсионный анализ. Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Дисперсионный анализ состоит в определении размеров частиц и удельной поверхности дисперсной фазы, а в случае полидисперсных систем также в установлении распределения диспергированного вещества по фракциям различного размера.

Простейшим методом дисперсионного анализа является ситовой анализ, состоящий в рассеивании исследуемого образца через сита с определенными размерами отверстий. Определив массу каждой из фракций, находят распределение исследуемого образца по фракциям разного размера. Ситовой анализ позволяет анализировать порошки до 60 мкм в поперечнике. Методы дисперсионного анализа более высокодисперсных систем основываются на их оптических и молекулярно-кинетических свойствах.

Взаимодействие света с веществом зависит от соотношения длины волны света и размеров частиц, на которые падает световой поток. Это взаимодействие происходит по законам геометрической оптики (отражение, преломление), если размеры объекта больше

Рис. 92. Схема поточного ультрамикроскопа Б. В. Дерягина и Г. Я. Власенко:

1 — кювета; 2 — источник света; 3 — линза; 4 — тубус микроскопа.



длины волны света. Если размеры частиц меньше половины длины волны света, то происходит рассеивание света в результате его дифракции. Область видимого света характеризуется длиной волн от 760 до 400 нм. Поэтому в молекулярных и коллоидных системах видимый свет рассеивается, а в проходящем свете эти растворы прозрачны. Наибольшей интенсивности рассеивание света достигает в коллоидных системах, для которых светорассеяние является характерной качественной особенностью. Обнаружение в растворе пути луча источника света при рассматривании раствора перпендикулярно к направлению этого луча позволяет отличить коллоидный раствор от истинного. На этом же принципе основано устройство ультрамикроскопа, в котором наблюдения проводят, в отличие от обычного микроскопа, перпендикулярно направлению проходящего через объект света. Схема поточного ультрамикроскопа Б. В. Дерягина и Г. Я. Власенко приведена на рис. 92. С помощью этого прибора определяют концентрацию дисперсных частиц в аэрозолях и коллоидных растворах.

Форму коллоидных частиц, вирусов, многих макромолекул, включая молекулы более крупных белков, впервые оказалось возможным увидеть на флуоресцирующем экране и сфотографировать с помощью электронного микроскопа, изобретенного в конце 30-х годов XX века. Длина волны потока электронов при достаточной ускоряющей разности потенциалов имеет порядок 10^{-10} м, что меньше размеров коллоидных частиц. Поэтому взаимодействие потока электронов с коллоидными частицами происходит по законам геометрической оптики*.

На рис. 93 показаны пределы применимости оптических методов исследования дисперсных систем. Коллоидные частицы проходят через бумажные фильтры, но задерживаются ультрафильтрами (мембранными фильтрами), представляющими собой гели полимеров в виде пленок. Зная радиус пор ультрафильтров, можно оценить размер коллоидных частиц.

Молекулярно-кинетическими называют те свойства, которые связаны с хаотическим тепловым движением частиц, образующих те или иные системы. Различия в молекулярно-кинетическом поведении молекулярно-, коллоидно- и микроскопически-дисперсных систем зависят от размеров частиц, образующих эти системы, и носят количественный характер.

К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия и седиментация.

* Максимальное увеличение электронного микроскопа достигает 600 000 раз, а светового — только 1500 раз.

Броуновским движением называется беспорядочное, хаотичное — подобно рою комаров, пляшущих в солнечном луче, — движение коллоидно- и микроскопически-дисперсных частиц. Это явление получило название по имени английского ботаника Р. Броуна, впервые в 1827 г. обнаружившего под микроскопом непрерывные колебательные движения пылцы растений в ее взвеси в воде.

А. Эйнштейн в 1905 г. и независимо от него польский физик М. Смолуховский в 1906 г. развили молекулярно-статистическую теорию броуновского движения, доказав, что оно является видимым под микроскопом отражением невидимого теплового, хаотичного движения молекул дисперсионной среды. Интенсивность броуновского движения тем больше, чем менее скомпенсированы удары, которые получает одновременно частица со стороны молекул среды; она возрастает с повышением температуры, уменьшением размеров частиц и вязкости среды. Для частиц крупнее 1—3 мкм броуновское движение прекращается. В конце первого десятилетия XX века Жан Перрен, исследуя броуновское движение сферических частиц, вычислил по уравнению Эйнштейна — Смолуховского число Авогадро, оказавшееся в хорошем согласии с его значениями, найденными другими методами. Тем самым была доказана справедливость молекулярно-статистической теории броуновского движения и подтверждена реальность существования молекул дисперсионной среды, находящихся в непрерывном тепловом хаотическом движении. В настоящее время наблюдения за броуновским движением используют для определения размеров дисперсных частиц.

Скорость диффузии при постоянных температуре и вязкости среды зависит от величины и формы частиц. Медленность диффузии является признаком, отличающим коллоидные системы от истинных растворов низкомолекулярных веществ.

Седиментацией называют свободное оседание частиц в вязкой среде под действием гравитационного поля. Скорость оседания прямо пропорциональна ускорению гравитационного поля Земли (g), разности плотностей частиц и окружающей среды, квадрату

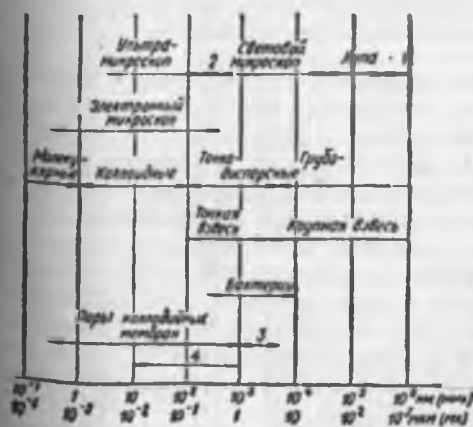


Рис. 12. Границы размеров частиц дисперсных систем и применения различных методов определения дисперсности:

1 — глаз, 2 — ультрафиолетовый микроскоп. Для сравнения показан размер пор бумажных фильтров (J) и пор ультрафильтров (f).

Рис. 94. Схема геля-хроматографии:

1 — на колонку с гелем (сферические светлые частицы) нанесен исследуемый раствор; 2 — после промывания колонки растворителем.

радиуса оседающих сферических частиц и обратно пропорциональна вязкости среды (закон Стокса, 1880 г.).

Седиментируют только достаточно крупные частицы. Так, частицы кварца размером 5 мкм оседают в воде за час на 3 см. Седиментация частиц размером 1 мкм и менее препятствует броуновское движение. Поэтому истинные и коллоидные растворы, включая растворы высокомолекулярных соединений, седиментационно устойчивы, а суспензии — неустойчивы.

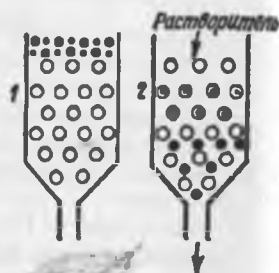
Предоставив суспензии осесть под действием силы тяжести, через определенные промежутки времени определяют массу частиц, накопившихся на чашечке, погруженной в суспензию на определенную глубину. Так можно установить распределение частиц по фракциям разного размера. Такой метод дисперсионного анализа суспензий получил название седиментационного анализа. Его широко применяют при изучении дисперсных систем с размерами частиц от 100 до 1 мкм, в частности почв и грунтов.

Применение ультрацентрифуг, в которых ускорение в миллион раз превосходит ускорение силы тяжести, дало возможность изучить седиментацию белков и других высокомолекулярных соединений, а также вирусов.

За последние годы широкое применение для разделения высокомолекулярных веществ и определения их молекулярной массы нашел предложенный Л. Поратом и П. Флодином (Швеция) метод геля-фильтрации (гель-хроматографии). Гель-хроматография состоит в фильтровании исследуемого раствора через колонки, заполненные зернами набухающего трехмерного полимера (сефадекса). Набухшие зерна сефадекса представляют собой своеобразные «клетки», внутрь которых могут проникнуть путем диффузии только молекулы (ионы) подходящего размера. Более крупные молекулы проходят с фильтрационным потоком мимо зерен сефадекса (рис. 94). Набор различных марок сефадексов с возрастающим размером «клеток» позволяет отделять низкомолекулярные вещества от высокомолекулярных, разделять макромолекулы, изучать образование ассоциатов в макромолекулярных растворах.

109. Сорбция и сорбционные процессы. Молекулярная адсорбция. Сорбцией (от латинского «sorbeo» — поглощаю, втягиваю) называют любой процесс поглощения одного вещества (сорбтива) другим (сорбентом), независимо от механизма поглощения. В зависимости от механизма сорбции различают адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию.

Адсорбцией называют изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбция происходит на любых межфазовых поверхностях, и адсорбироваться могут любые вещества. Адсорбционное равновесие, т. е. равновесное распределение вещества между пограничным слоем и граничащими фазами, является динамическим равновесием и быстро устанавливается. Адсорбция уменьшается с повышением температуры,



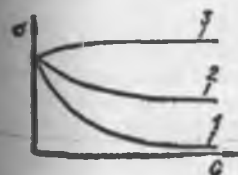
В ряде случаев поглощение одного вещества другим не ограничивается поверхностным слоем, а происходит во всем объеме сорбента. Такое поглощение называют абсорбцией. Примером процесса абсорбции является растворение газов в жидкостях. Поглощение одного вещества другим, сопровождающееся химическими реакциями, называют хемосорбцией. Так, поглощение аммиака или хлороводорода водой, поглощение влаги и кислорода металлами с образованием оксидов и гидроксидов, поглощение диоксида углерода оксидом кальция — примеры хемосорбционных процессов. Капиллярная конденсация состоит в ожигении паров в микропористых сорбентах. Она происходит вследствие того, что давление паров над вогнутым мениском жидкости в смачиваемых ею узких капиллярах меньше, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости при той же температуре.

Таким образом, сорбционные процессы различны по их механизму. Однако любой сорбционный процесс начинается с адсорбции на границе соприкасающихся фаз, которые могут быть жидкими, газообразными или твердыми.

Как указывалось в § 106, все самопроизвольные процессы на границах раздела фаз происходят в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии. Следовательно, положительная адсорбция, приводящая к повышению концентрации вещества в пограничном слое, возможна только в том случае, если при этом уменьшается величина поверхностного натяжения.

Рассмотрим взаимосвязь поверхностного натяжения растворов с адсорбцией на границе раздела жидкость/газ. Поверхностное натяжение растворов зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации последнего и от температуры. Зависимость поверхностного натяжения растворов при постоянной температуре от концентрации растворенного вещества называют *изотермой поверхностного натяжения*. Растворенные вещества или понижают поверхностное натяжение растворителя, и в таком случае их называют *поверхностно-активными веществами* (ПАВ), или повышают поверхностное натяжение (*поверхностно-инактивные вещества*), или не влияют на величину поверхностного натяжения растворителя (рис. 95). В водных растворах поверхностно-активны полярные органические соединения (спирты, кислоты, амины, фенолы). Поверхностно-инактивно большинство сильных электролитов.

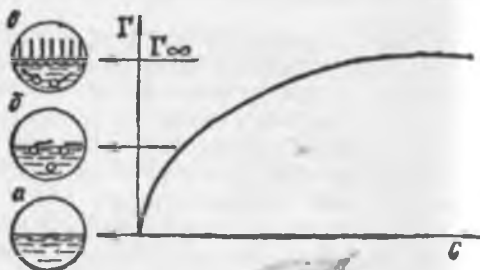
Поверхностно-активные вещества делятся на две большие подгруппы: 1) истинно растворимые в воде и 2) мицеллярные коллоиды.

Рис. 95. Изотермы поверхностного натяжения растворов (σ — поверхностное натяжение, C — концентрация раствора):

1, 2 — растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) с большей (1) и меньшей (2) поверхностной активностью; 3 — раствор поверхностно-инактивного вещества.

Рис. 96. Изотерма поверхностного избытка (Γ) в растворах поверхностно-активного вещества.

Структура поверхностного слоя: а — чистый растворитель; б — ненасыщенный мономолекулярный слой ПАВ; в — насыщенный мономолекулярный слой ПАВ.



ды. ПАВ первой подгруппы представляют собой дифильные молекулы с короткими углеводородными радикалами, а ПАВ второй подгруппы — дифильные молекулы с длинными углеводородными радикалами, малорастворимые в воде.

Разность концентраций растворенного вещества в поверхностном слое и в таком же слое внутри объема раствора называют поверхностным избытком этого вещества и обозначают греческой буквой Γ («гамма»). ПАВ положительно адсорбируются в поверхностном слое и, следовательно, для них $\Gamma > 0$, поскольку это приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Напротив, поверхностно-инактивные вещества адсорбируются отрицательно, т. е. их концентрация в поверхностном слое меньше, чем в объеме раствора ($\Gamma < 0$). При этом поверхностное натяжение несколько возрастает в результате того, что в растворах сильных электролитов поверхностные молекулы воды втягиваются внутрь раствора с большей силой, чем в чистой воде.

Пример изотермы адсорбции для поверхностно-активного вещества показан на рис. 96. Как видно, с увеличением концентрации раствора Γ достигает предельного значения (Γ_∞), когда весь поверхностный слой занят молекулами ПАВ, вытеснившими молекулы растворителя. В таких насыщенных мономолекулярных поверхностных слоях молекулы ПАВ правильно ориентированы — своей полярной группой к полярной фазе (например, воде), а неполярным углеводородным радикалом — к неполярной фазе (например, воздуху), образуя подобие частокола.

Аналогично изменяется пограничное натяжение и происходит адсорбция третьего компонента на границе двух несмешивающихся жидкостей.

Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел также происходит в результате уменьшения свободной поверхностной энергии. Ввиду трудности измерения поверхностного натяжения твердых тел, об адсорбции на них судят, непосредственно определяя количество адсорбированного вещества. Последнее тем больше, чем больше поверхность адсорбента. Поэтому для осуществления адсорбционных процессов весьма важно создание высокопористых адсорбентов с развитой внутренней поверхностью, которую характеризуют удельной поверхностью, т. е. поверхностью, приходящейся на 1 г сорбента. Важнейшими пористыми сорбентами являются активный уголь и силикагель. Поглощающая

способность угля подмечена еще в XVIII веке. Однако лишь в 1915 г. Н. Д. Зелинский* разработал способ получения активных углей, предложив их в качестве универсальных поглотителей отравляющих веществ, и совместно с Э. Л. Кумантом сконструировал угольный противогаз с резиновой маской. Один из первых способов активирования древесного угля состоял в обработке его перегретым паром для удаления смолистых веществ, образующихся при сухой перегонке древесины и заполняющих поры в обычном угле. Современные методы получения и исследования активных углей в нашей стране разработаны М. М. Дубининым**. Удельная поверхность активных углей достигает 1000 м² на грамм. Активный уголь является гидрофобным адсорбентом, плохо поглощает пары воды и очень хорошо — углеводороды.

Для поглощения паров воды широко применяют гидрофильный адсорбент, представляющий собой аэрогель обезвоженной кремниевой кислоты и получивший название силикагеля. Промышленность изготавливает ряд марок силикагеля с различным размером и распределением пор.

В отличие от поверхности жидкостей, не все точки поверхностей твердых тел равноценны в отношении их адсорбционной способности. При малых концентрациях газов адсорбция происходит мономолекулярно по наиболее активным участкам адсорбента — его «активным центрам», представляющим собой отдельные атомы или группы атомов поверхности, силовое поле которых наименее насыщено. При адсорбции газов, находящихся при температурах ниже их критической температуры, мономолекулярная адсорбция с увеличением давления может переходить в полимолекулярную.

Повышение температуры и понижение давления приводят к десорбции газов и паров. Вследствие этого сорбционно-десорбционные методы широко применяют в промышленности для извлечения различных веществ из воздушной среды, а также для разделения газов и паров.

При адсорбции растворенных веществ из растворов на твердых адсорбентах всегда, в той или иной степени, происходит также адсорбция растворителей. Поэтому адсорбция из растворов носит конкурентный характер между поглощением растворенных веществ и растворителя. Адсорбироваться могут как растворенные неэлектролиты, так и электролиты. В связи с этим различают молекулярную и ионную адсорбцию из растворов.

* Николай Дмитриевич Зелинский (1861—1953), академик, Герой Социалистического Труда, основатель крупной школы химиков-органиков. Ему принадлежат классические работы в области органического катализа, а также по химии нефти и получению из нее многих ценных продуктов.

** Михаил Михайлович Дубинин (род. 1901 г.) — академик, лауреат Государственных премий, глава крупной научной школы в области сорбции. Внес большой вклад в разработку современных представлений о механизме сорбции газов и паров, а также методов получения и исследования сорбентов.

С целью уменьшения адсорбции растворителя при молекулярной сорбции из водных растворов обычно применяют гидрофобный адсорбент — активный уголь, а при сорбции из неполярных растворителей (углеводородов) гидрофильный адсорбент — силикагель. Адсорбция протекает по активным центрам адсорбента, часто мономолекулярно и высокоизбирательно. Изотермы молекулярной адсорбции из растворов, так же как газов и паров, имеют вид кривой, приведенной на рис. 96. Десорбцию, осуществляемую с помощью жидкостей, обычно называют элюцией, а жидкости или растворы, применяемые для этих целей, элюентами.

Сорбция может происходить в статических или в динамических условиях. Сорбцию называют статической, когда поглощаемое вещество (сорбтив), находящееся в газообразной или жидкой фазе, приведено в контакт с неподвижным сорбентом или перемешивается с ним. Статическую активность сорбента характеризуют количеством поглощенного вещества на единицу массы сорбента в определенных условиях.

Динамической сорбцию называют в том случае, когда поглощаемое вещество находится в подвижной жидкой или газообразной фазе, которая фильтруется через слой сорбента. Динамическую активность адсорбента характеризуют временем от начала пропуска сорбтива до его проскока, т. е. до появления его за слоем адсорбента (Н. А. Шилов, 1917 г.). В промышленности сорбционно-десорбционные процессы, как правило, осуществляют в динамических условиях, так как это обеспечивает непрерывность технологических процессов и возможность их автоматизации.

110. Ионнообменная адсорбция. При адсорбции электролитов преимущественно адсорбируются или катионы, или анионы, которые заменяются на эквивалентное количество ионов того же знака из адсорбента. Раствор остается при этом электронеутральным. Таким образом, адсорбция электролитов происходит путем эквивалентного обмена ионов одинакового знака, а потому получила название ионнообменной адсорбции. Ионнообменный механизм адсорбции электролитов первоначально был подмечен агрономами и почвоведом при вытеснении одних ионов почвенных электролитов другими. К. К. Гедройц* доказал (1918 г.) эквивалентность обмена катионов в почвах и создал учение о почвенном поглощающем комплексе (высокодисперсной органоминеральной части почвы), обуславливающим способностью почв удерживать необходимые растениям растворимые соли в доступной для корневого питания форме.

Неорганические и органические материалы, способные к обмену ионов, получили название ионитов. Их делят на катиониты (для обмена катионов) и аниониты (для обмена анионов). Разнообразные синтетические ионнообменные материалы химической промышленности выпускаются в виде зернистых порошков, волокон и мембран.

* Константин Казанович Гедройц (1872—1932) — академик, лауреат Ленинской премии, крупнейший почвовед-агрохимик. Основоположник учения о почвенном поглощающем комплексе и его роли в плодородии почвы, автор многих методов химического анализа почв.

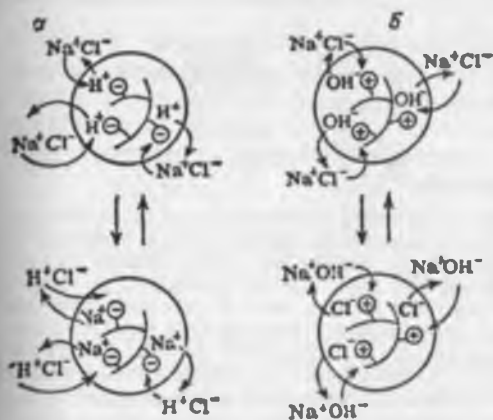


Рис. 97. Схема ионного обмена в зернах катионита (а) и анионита (б).

Потенциалопределяющие — ионогенные группы, химически связанные с каркасом ионита: соответственно $\text{Э}^+ \oplus$. Катионит в H^+ -форме, анионит в OH^- -форме; H^+ и OH^- — ионы, которые в растворе NaCl обмениваются, соответственно, на ионы Na^+ и Cl^- .

Органические и неорганические иониты нерастворимы в воде. Они представляют собой трехмерный каркас, в который включены несущие заряд группы атомов, называемые потенциалопределяющими ионами.

Ионы противоположного знака называют противоионами. Они связаны с потенциалопределяющими ионами каркаса электростатическими силами, а потому способны к обмену на другие ионы. Так, структуру стекла составляет трехмерная сетка кремнекислородных (силикатных) ионов. В пустотах этой трехмерной кремнекислородной решетки находятся катионы щелочных или щелочноземельных металлов, удерживаемые электростатическими силами и способные к обмену на другие катионы (в частности, на ионы водорода).

В органических ионитах трехмерный каркас образован сеткой из углеродных атомов, с которыми ковалентно связаны, например, сульфо-, карбокси- или триметиламмоний-группы:

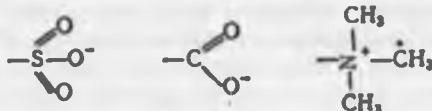
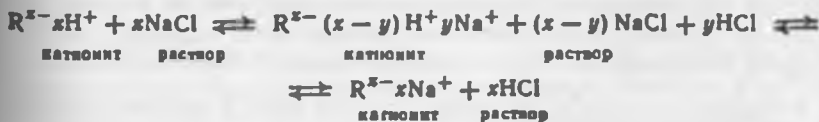


Рис. 97 иллюстрирует обмен катионов на H^+ -форме катионита и обмен анионов на OH^- -форме анионита.

Ионный обмен является обратимым процессом. Катионит как поливалентный электролит с валентностью x запишем схематично как R^{x-} . Тогда после внесения H^+ -формы катионита в раствор электролита, например, NaCl , установится равновесие:



Максимальное количество ионов, которое поглощается обменным путем 1 г ионита, называют емкостью поглощения,

или обменной емкостью *. Она достигает 6—10 мэкв/г. Ионообменное равновесие определяется природой ионита, гидратацией обменивающихся ионов, их концентрацией в фазе ионита и в растворе. Обмен разновалентных ионов зависит также от величины их заряда. Большой вклад в разработку теории и практики ионного обмена внес Б. П. Никольский **.

Иониты широко используют для уменьшения жесткости воды и ее обессоливания (см. § 212), для выделения и разделения разнообразных неорганических и органических ионов. Ионный обмен используют в кожевенной, гидролизной, фармацевтической промышленности для очистки растворов, а также для удаления солей из сахарных сиропов, молока, вин. С помощью ионитов улавливают ионы ценных элементов из природных растворов и отработанных вод различных производств. Промышленное производство многих продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (антибиотиков, аминокислот) оказалось возможным лишь было значительно удешевлено благодаря использованию ионитов. Применение ионного обмена позволило усовершенствовать методы качественного и количественного анализа многих неорганических и органических веществ.

К веществам, обладающим ионообменными свойствами, принадлежат некоторые марки стекол. Их структуру составляет силикатный каркас и электростатически связанные с ним катионы, способные к обмену на ионы водорода раствора. Из таких стекол изготовляют *стеклянные электроды*, обладающие свойствами водородного электрода (см. стр. 272). Стеклообразные электроды применяют для определения pH растворов в условиях, когда пользование водородным электродом затруднительно или невозможно (например, в присутствии сильных окислителей). Разработаны также стекла, электродный потенциал которых определяется концентрацией ионов металлов, — например, иона натрия.

III. Хроматография. Мысль о том, что адсорбция в динамических условиях улучшит разделение сложных смесей, впервые возникла у М. С. Цвета. Исходя из этой идеи, он в 1903 г. предложил новый метод анализа таких смесей, названный им *хроматографическим*.

Сущность метода заключается в следующем. Раствор исследуемой смеси вводят в «хроматографическую колонку» — стеклянную трубку, заполненную адсорбентом, предварительно промытым, а затем пропитанным растворителем. Компоненты смеси адсорбируются в верхней части колонки, не разделяясь или разделяясь лишь частично; образуется первичная хроматограмма (рис. 98, а). Затем ее «проявляют». Для этого в колонку подают чистый растворитель (элюент), который десорбирует ранее адсорбированные вещества и перемещает их со своим потоком вниз по колонке. При

* Емкость поглощения почв относят к 100 г почвы и называют обменной поглотительной способностью почвы.

** Борис Петрович Никольский (род. 1900 г.) — академик, Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской и Государственных премий, глава крупной научной школы в области ионного обмена, автор термодинамического обоснования ионообменной теории стеклянного электрода.

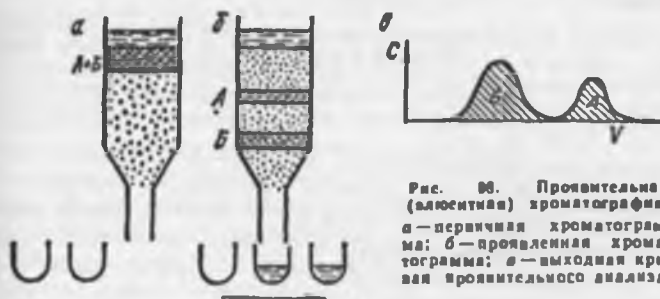


Рис. 98. Проявительная (элютивная) хроматография: а — первичная хроматограмма; б — проявленная хроматограмма; в — выходная кривая проявительного анализа.

движении по колонке происходят многократные акты адсорбции и десорбции, приводящие к разделению компонентов смеси в соответствии с законом адсорбционного замещения М. С. Цвета (1910 г.), который состоит в следующем: если растворенные вещества А, В, С, ... по своему относительному сродству к адсорбенту образуют адсорбционный ряд $A > B > C \dots$, тогда каждый из членов адсорбционного ряда вытесняет последующий и, в свою очередь, вытесняется предыдущими, более сильно адсорбирующими. В результате на колонке образуется проявленная хроматограмма (рис. 98, б). М. С. Цвет применил этот метод для разделения на адсорбентах белого цвета (мел, оксид кальция, крахмал, целлюлоза) смеси пигментов листьев растений. Проявленная хроматограмма расцвечивалась зонами разнообразной окраски. Отсюда возникло название предложенного М. С. Цветом метода — хроматография («цветопись» от греч. «хромос» — цвет, «графе» — писать).

Продолжая промывание колонки растворителем, достигают выхода из нее разделяющихся веществ, которые обнаруживают путем анализа последовательных порций вытекающего из колонки раствора (элюата). Если построить выходную кривую, т. е. график зависимости концентрации элюата (С) от объема пропущенного через колонку раствора (V), то на этой кривой выходу компонентов исходной смеси из колонки соответствуют хроматографические пики (рис. 98, в). Часто не происходит полного разделения компонентов и отдельные пики взаимно перекрываются. Построение выходных кривых является наиболее распространенной формой колоночной хроматографии, так как не связано ни с окраской разделяемых компонентов, ни с цветом адсорбента.

В 1936 г. М. М. Дубинин осуществил адсорбционную хроматографию паров; в последующие годы появились новые варианты хроматографического метода. В настоящее время хроматографией называют такие физико-химические методы разделения компонентов смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ, которые осуществляют путем сорбции в динамических условиях.

В зависимости от преобладающего физико-химического сорбционного процесса, определяющего разделение компонентов смеси, различают хроматогра-

фию адсорбционную, ионообменную и распределительную. Разделяемые компоненты могут находиться в подвижной жидкой или газовой фазе, а неподвижная фаза может быть как твердой, так и жидкой. Зерна адсорбента или ионита могут заполнять колонну (колоночная хроматография) или составлять тонкий плотный слой на стеклянной пластинке (тонкослойная хроматография).

Создание и совершенствование хроматографических методов исследования в значительной степени обусловило быстрые темпы развития современной молекулярной биологии, химии редкоземельных и трансурановых элементов. Хроматографические методы выделения и разделения разнообразных веществ осуществлены также в крупных промышленных масштабах.

Большое значение для анализа очень малых объемов растворов (0,01—0,1 мл) приобрела распределительная хроматография на бумаге, предложенная Консденом (Англия) в 1944 г. Она основана на том, что между двумя несмешивающимися жидкостями третий компонент распределяется в соответствии с характерным для этого вещества коэффициентом распределения, представляющим отношение его концентраций в граничащих жидкостях (закон распределения, см. § 76).

Для осуществления хроматографического процесса необходимо, чтобы один слой жидкости перемещался относительно другого. В этом случае распределение растворенных веществ между двумя слоями жидкости происходит многократно в динамических условиях. При хроматографии на бумаге одна, более полярная жидкость сорбируется волокнами бумаги, образуя фиксированную (неподвижную) жидкую фазу; другая, менее полярная жидкость, смачивая волокна бумаги, поднимается по листу в силу явления капиллярного поднятия.

На рис. 99 показана схема распределительной хроматографии на бумаге («восходящая хроматография»). На стартовую линию полости хроматографической бумаги раздельно наносят по капле исследуемого раствора смеси веществ ($A + B$) и предполагаемого компонента смеси — «свидетеля» (рис. 99, I). Нижний край полоски бумаги погружают в растворитель. Когда фронт растворителя почти достигнет верхнего края полоски бумаги, пройдя путь L_0 (рис. 99, II), компоненты исходной смеси, при правильно подобранной системе растворителей, разделяются на ряд пятен, которые выявляют соответствующими цветными реакциями на ожидаемые компоненты и сравнением с положением пятен «свидетелей». Путь, пройденный компонентом A исходной смеси (L_A), определяется коэффициентом распре-

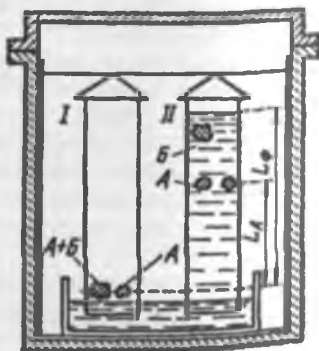


Рис. 99. Восходящая распределительная хроматография на бумаге.

ления для данного вещества. Относительная величина этого пути L_A/L_Φ , обозначаемая Rf_A , является характерной для каждого вещества в определенной системе растворителей.

112. Электрокинетические явления. Электрокинетическими явлениями называют перемещение одной фазы относительно другой в электрическом поле и возникновение разности потенциалов при течении жидкости через пористые материалы (потенциал протекания) или при оседании частиц (потенциал оседания). Перенос коллоидных частиц в электрическом поле называется *электрофорезом*, а течение жидкости через капиллярные системы под влиянием разности потенциалов — *электроосмосом*. Оба эти явления были открыты профессором Московского университета Ф. Ф. Рейсом в 1809 г.

Электрокинетические явления свидетельствуют о том, что на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, представляющий собой тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака. В дисперсных системах двойной электрический слой образуют ионы и дипольные молекулы. Ионный двойной электрический слой возникает либо в результате диссоциации ионогенных групп вещества твердой фазы, либо вследствие избирательной адсорбции ионов, достраивающих кристаллическую решетку твердой фазы. В результате на границе между твердой фазой и раствором возникает подобие конденсатора, внутренняя обкладка которого образована потенциалопределяющими ионами, а наружная — противоионами.

Возникновение двойного электрического слоя путем избирательной адсорбции ионов рассмотрим на примере получения коллоидных частиц AgI при взаимодействии $AgNO_3$ и KI в их сильно разбавленных растворах при небольшом избытке KI .

На поверхности кристаллов преимущественно адсорбируются ионы, идентичные ионам, образующим кристаллическую решетку, либо сходные с ними. В рассматриваемом случае будут адсорбироваться ионы I^- , и поверхность кристалликов AgI приобретает отрицательный заряд. Межфазовый потенциал, или ϵ -потенциал (греч. ϵ — «эпсилон»), представляет собой работу против кулоновских сил, необходимую для переноса единицы заряда противоположного знака с поверхности кристалла в бесконечность.

Противоионы (в данном случае ионы K^+) находятся под действием электрического поля заряженной

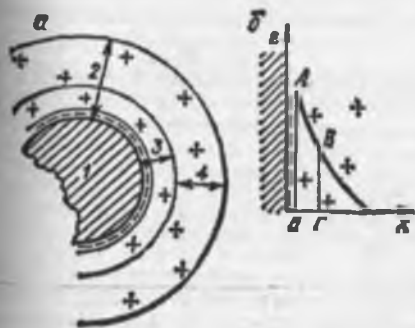
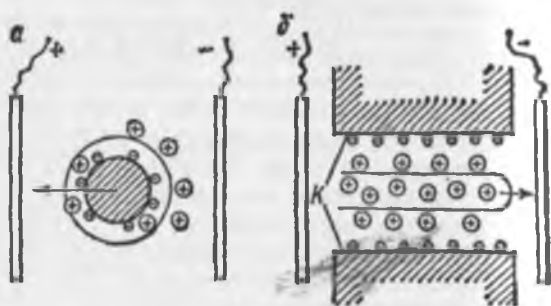


Рис. 189. Схема строения коллоидной мицеллы (а) и изменения потенциала (б) в двойном электрическом слое:

1 — ядро; 2 — двойной электрический слой; 3 — его адсорбционная часть; 4 — его диффузная часть; AB — межфазовый ϵ -потенциал; $B\Gamma$ — электрокинетический ζ -потенциал; ψ — потенциалопределяющие ионы; ϵ — противоионы.

Рис. 101. Схема перемещение коллоидной частицы при электрофорезе (а) и электроосмотического переноса жидкости через капилляр (б) (K — внутренняя поверхность капилляра). Поверхности коллоидной частицы и капилляра заряжены отрицательно.



поверхности и теплового движения, стремящегося равномерно распределить их в объеме. Это приводит к закономерному динамическому распределению противоионов подобно облаку, плотность которого убывает по мере удаления от заряженной поверхности. Внешняя граница этого облака противоионов определяет толщину двойного электрического слоя (рис. 100).

При относительном перемещении фаз, из-за гидратации твердой поверхности и ионов граница скольжения проходит на некотором расстоянии от твердой поверхности. В результате этого двойной электрический слой подразделяется на плотную (адсорбционную) и диффузную части (рис. 100).

Адсорбционная (плотная) часть двойного электрического слоя состоит из потенциалопределяющих ионов и части противоионов. Диффузная часть двойного электрического слоя образована остальными противоионами. Скорость перемещения фаз в электрическом поле определяется величиной потенциала на поверхности скольжения, который поэтому назван электрокинетическим потенциалом и кратко обозначается как ζ -потенциал (дзета-потенциал). Этому потенциалу приписывают знак заряда твердой поверхности.

В постоянном внешнем электрическом поле коллоидная частица перемещается к электроду, знак заряда которого противоположен знаку заряда поверхности коллоидной частицы (рис. 101, а). Электроосмотический перенос жидкости направлен к электроду, имеющему тот же знак, что и поверхность капилляра K (рис. 101, б). В этом случае в электрическом поле подвижны гидратированные противоионы, которые увлекают прилегающие к ним слои воды.

Изменение структуры двойного электрического слоя возможно в нескольких направлениях. При очень малых концентрациях электролитов, по мере заполнения активных центров поверхности потенциалопределяющими ионами, будет происходить увеличение ϕ -потенциала. Противоионы с высокой адсорбционной способностью (например, многозарядные ионы) могут проникнуть в адсорбционный слой в количествах, сверхэквивалентных первоначальным потенциалопределяющим ионам, вызывая изменение знака заряда поверхности с соответствующей перестройкой всего двойного электрического слоя (перезарядка коллоидов).

Диффузная часть двойного электрического слоя наиболее лабильна и изменчива. Противоионы обмениваются на другие ионы

того же знака. Повышение концентрации раствора приводит к «вытеснению» противоионов из диффузной в плотную часть двойного электрического слоя. Толщина двойного электрического слоя и величина ζ -потенциала уменьшаются. При некоторой концентрации раствора (примерно 0,1 н.) все противоионы оказываются вытесненными в адсорбционный слой и ζ -потенциал становится равным нулю. В этом случае изменение межфазового потенциала от его максимального значения на поверхности твердой фазы до нулевого целиком происходит в пределах адсорбционного слоя. Такое состояние коллоидной мицеллы называют **изоэлектрическим состоянием**.

Из сказанного следует, что электрокинетические явления проявляются в разбавленных растворах электролитов ($< 0,1$ н.). Электрокинетический потенциал имеет порядок 0,001—0,1 В. Несмотря на небольшую величину, ζ -потенциал играет существенную роль в устойчивости коллоиднодисперсных систем (см. § 113).

Электрокинетические явления находят практическое применение. Так, с помощью электрофореза проводят формирование различных изделий из тонких взвесей с последующим их спеканием. Метод электрофореза широко применяют для разделения, выделения и исследования биокolloидов, особенно белков. Простой его вариант, называемый электрофорезом на бумаге, состоит в том, что нанесенное на полоску бумаги пятно исследуемой смеси белков разделяется на компоненты по величине их заряда, а следовательно, и скорости движения в поле постоянного электрического тока. Этим методом исследуют качественный и количественный состав белков крови и других биологических жидкостей.

Путем электроосмоса удаляют влагу из капиллярнопористых систем и понижают уровень грунтовых вод при возведении гидротехнических и других сооружений.

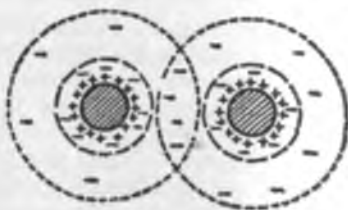
Возникновение электрических полей при течении грунтовых вод помогает в геологической разведке полезных ископаемых и водных источников.

113. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем. Как указывалось в § 106, качественная особенность дисперсных систем состоит в их агрегативной неустойчивости.

Предотвращение агрегации первичных дисперсных частиц возможно в результате действия трех факторов устойчивости дисперсных систем: 1) кинетического, 2) электрического и 3) структурно-механического.

Необходимым условием сближения двух частиц дисперсной фазы является их сближение, достаточное для проявления сил притяжения. Если частота столкновений коллоидных частиц мала, то дисперсная система может быть устойчивой (кинетический фактор устойчивости). Это может иметь место при очень малой концентрации дисперсных частиц (например, в некоторых аэрозолях) или при очень большой вязкости дисперсионной среды (например, в дисперсных системах типа $T_1 \rightarrow T_2$).

Рис. 102. Схема перекрывания ионных атмосфер двух коллоидных частиц.



Большинство устойчивых дисперсных систем кроме дисперсной фазы и дисперсионной среды содержат еще 3-й компонент, являющийся стабилизатором дисперсности. Стабилизатором могут быть как ионы, так и молекулы, в связи с чем различают два механизма стабилизации дисперсных систем: электрический и молекулярно-адсорбционный (стр. 324).

Электрическая стабилизация дисперсных систем связана с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Такая стабилизация имеет основное значение для получения устойчивых лизозолей и суспензий в полярной среде, например в воде. В любом гидролизе все коллоидные частицы имеют одинаковый знак заряда. Однако коллоидная мицелла в целом электронейтральна в результате образования двойного электрического слоя. Поэтому электростатическое отталкивание между коллоидными частицами (электрический фактор устойчивости) возникает только при достаточном их сближении, когда происходит перекрывание их ионных атмосфер (рис. 102). Потенциальная энергия электростатического отталкивания тем больше, чем больше перекрывание диффузных частей двойного электрического слоя коллоидных частиц, т. е. чем меньше расстояние (x) между ними и чем больше толщина двойного электрического слоя.

Кроме электростатического отталкивания между коллоидными частицами, как и между молекулами любого вещества, действуют межмолекулярные силы притяжения, среди которых наибольшую роль играют дисперсионные силы. Действующие между отдельными молекулами дисперсионные силы быстро убывают с увеличением расстояния между ними. Но взаимодействие коллоидных частиц обусловлено суммированием дисперсионных сил притяжения между всеми молекулами, находящимися на поверхности контакта коллоидных частиц. Поэтому силы притяжения между коллоидными частицами убывают медленнее и проявляются на больших расстояниях, чем в случае отдельных молекул.

Потенциальная энергия взаимодействия (U) между коллоидными частицами представляет собой алгебраическую сумму потенциальной энергии электростатического отталкивания (U_0) и потенциальной энергии дисперсионного притяжения (U_d) между ними:

$$U = U_d + U_0$$

Если $U_0 > U_d$ (по абсолютной величине), то отталкивание преобладает над притяжением и дисперсная система устойчива. Если

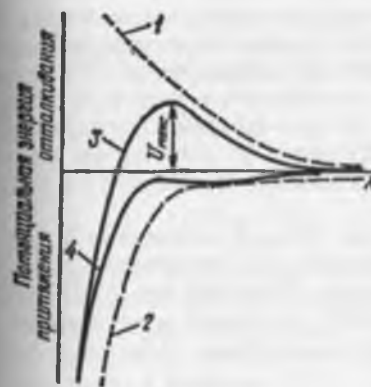


Рис. 103. Потенциальная энергия взаимодействия между двумя одинаково заряженными частицами: 1 — электрическое отталкивание (U_0); 2 — дисперсионное притяжение (U_d); 3 — результирующая энергия взаимодействия (U); 4 — та же, что и 3, но при более крутом наклоне кривой 1; x — расстояние между частицами; $U_{\max}$ — потенциальный барьер взаимодействия дисперсных частиц.

$U_0 < U_d$, то происходит слипание сталкивающихся при броуновском движении коллоидных частиц в более крупные агрегаты и седиментация последних. Коллоидный раствор коагулирует, т. е. разделяется на коагулят (осадок) и дисперсионную среду.

В этом состоит сущность теории электрической стабилизации и коагуляции дисперсных систем, развитой впервые Б. В. Дерягиным* (1937 г.), а затем Л. Д. Ландау и голландскими учеными Фервеем и Овербеком (1948 г.); по первым буквам фамилий авторов ее называют теорией ДЛФО.

На рис. 103 приведены зависимости величин U_d и U_0 от расстояния между коллоидными частицами. При этом, как принято в физике, потенциальной энергии притяжения приписывается знак минус, а отталкивания — знак плюс. Как видно, результирующая энергия взаимодействия (кривая 3 на рис. 103) приводит к притяжению ($U < 0$) на очень малых и отталкиванию ($U > 0$) на больших расстояниях между частицами. Решающее значение для устойчивости дисперсных систем имеет величина потенциального барьера отталкивания ($U_{\max}$), которая, в свою очередь, зависит от хода кривых U_d и U_0 . При больших значениях этого барьера коллоидная система устойчива. Слипание коллоидных частиц возможно лишь при достаточном их сближении. Это требует преодоления потенциального барьера отталкивания. При некоторых небольших положительных значениях $U_{\max}$ (кривая 3) преодолеть его могут лишь немногие коллоидные частицы с достаточно большой кинетической энергией. Это соответствует стадии медленной коагуляции, когда только небольшая часть соударений коллоидных частиц приводит к их слипанию. При медленной коагуляции со временем происходит некоторое уменьшение общего числа коллоидных частиц в результате образования агрегатов из 2—3 первичных частиц, но коагулят не выпадает. Подобную коагуляцию, не сопровождающуюся видимым изменением коллоидного раствора, называют скрытой коагуляцией. При дальнейшем

* Борис Владимирович Дерягин (род. 1902 г.) — советский физико-химик, член-корреспондент Академии наук СССР, автор современной теории устойчивости и коагуляции коллоидов, электрической теории склеивания и прилипания, важных исследований в области аэрозолей.

уменьшения потенциального барьера скорость коагуляции, характеризуемая изменением числа частиц в единицу времени, возрастает. Наконец, если потенциальный барьер переходит из области отталкивания в область притяжения (кривая 4 на рис. 103), наступает быстрая коагуляция, когда каждое соударение коллоидных частиц приводит к их слипанию; в коллоидном растворе образуется осадок — коагулят, происходит явная коагуляция.

Потенциальный барьер отталкивания ($U_{\text{макс}}$) возникает в результате суммирования сил отталкивания и притяжения, действующих между коллоидными частицами. Поэтому все факторы, влияющие на ход кривых 1 и 2 (рис. 103), приводят к изменению как величины $U_{\text{макс}}$, так и положения максимума (т.е. расстояния x , соответствующего $U_{\text{макс}}$).

Значительное уменьшение $U_{\text{макс}}$ происходит в результате изменения потенциальной энергии электростатического отталкивания (т.е. хода кривой 1), вызванного добавлением электролитов к коллоидному раствору. С увеличением концентрации любого электролита происходит перестройка двойного электрического слоя, окружающего коллоидные частицы: все бо́льшая часть противоионов вытесняется из диффузной в адсорбционную часть двойного электрического слоя. Толщина диффузной части двойного электрического слоя (слой 4 на рис. 100), а вместе с ней и всего двойного электрического слоя (слой 2 на рис. 100) уменьшается. Поэтому кривая потенциальной энергии электростатического отталкивания снижается более круто, чем показанная на рис. 103 кривая 1. В результате этого потенциальный барьер отталкивания ($U_{\text{макс}}$) уменьшается и смещается в сторону меньшего расстояния между коллоидными частицами. Когда двойной электрический слой сжимается до толщины адсорбционного слоя (слой 3 на рис. 100), то вся кривая взаимодействия дисперсных частиц оказывается в области притяжения (кривая 4 на рис. 103), наступает быстрая коагуляция. Такое изменение устойчивости коллоидного раствора происходит при добавлении любого электролита.

Коагулирующее действие электролитов характеризуют порогом коагуляции, т.е. наименьшей концентрацией электролита, вызывающей коагуляцию. В зависимости от природы электролита и коллоидного раствора порог коагуляции изменяется в пределах от 10^{-6} до 0,1 моль в литре золя. Наиболее существенное влияние на порог коагуляции оказывает заряд коагулирующего иона электролита, т.е. иона, заряд которого противоположен по знаку заряду коллоидной частицы.

Многозарядные противоионы электролита имеют повышенную адсорбционную способность по сравнению с однозарядными и проникают в адсорбционную часть двойного электрического слоя в больших количествах. При этом порог коагуляции уменьшается не пропорционально заряду противоиона, а значительно быстрее.

Блестящим подтверждением теории ДЛФО явился расчет Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау (1941 г.) соотношения значений порогов коагуляции, вызываемой электролитами, содержащими ионы с разной величиной заряда. Оказалось, что порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени заряда коагулирующего иона. Следовательно, значения порогов коагуляции для одно-, двух-, трех- и четырехзарядных ионов должны относиться, как

$$1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6 \approx 1 : 0,016 : 0,0014 : 0,00024$$

что близко к соотношениям концентраций электролитов, которые наблюдались при коагуляции разнообразных гидрозолей. Сказанное иллюстрируют данные табл. 22, где приведены эквивалентные концентрации электролитов (C_K), вызывающие коагуляцию гидрозоля оксида мышьяка (III).

Таблица 22. Порог коагуляции (C_K) отрицательно заряженного золя As_2O_3 электролитами

Электролит	$C_K \cdot 10^3$, н	$\frac{(C_K)_x}{(C_K)_{LiCl}}$	Электролит	$C_K \cdot 10^3$, н	$\frac{(C_K)_x}{(C_K)_{LiCl}}$
LiCl	58,4	1,00	MgCl ₂	0,717	0,012
NaCl	51,0	0,87	CaCl ₂	0,649	0,011
KCl	49,5	0,85	SrCl ₂	0,635	0,011
KNO ₃	50,0	0,86	AlCl ₃	0,093	0,0016

Молекулярно-адсорбционная стабилизация дисперсных систем играет большую роль в устойчивости дисперсий как в водной, так и в неводных средах. Дисперсные системы в неводных средах в принципе менее устойчивы, чем в водной среде. В неполярной и не содержащей воды дисперсионной среде частицы дисперсной фазы лишены электрического заряда. Электрический фактор стабилизации отсутствует. Между дисперсными частицами действуют только силы взаимного притяжения. Ослабление этих сил, приводящее к стабилизации дисперсных систем, может происходить в результате образования вокруг коллоидных частиц адсорбционных слоев из молекул дисперсионной среды и растворенных в ней веществ. Такие слои ослабляют взаимное притяжение частиц дисперсной фазы и создают механическое препятствие их сближению.

Стабилизация дисперсных систем за счет сольватации дисперсной фазы молекулами дисперсионной среды возможна как в полярных, так и в неполярных средах. Так, гидратация частиц глины и кремниевой кислоты имеет существенное значение для устойчивости суспензий глины и золя кремниевой кислоты в водной среде,

Однако стабилизация дисперсных систем значительно более эффективна при добавлении к ним поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений, адсорбирующихся на границе раздела фаз. Адсорбционные слои ПАВ и высокомолекулярных соединений, обладая упругостью и механической прочностью, предотвращают слипание дисперсных частиц. Образование таких молекулярно-адсорбционных твердообразных поверхностных слоев П. А. Ребиндер* назвал структурно-механическим фактором стабилизации дисперсных систем. Этот механизм стабилизации играет основную роль при получении предельно устойчивых высококонцентрированных пен, эмульсий, коллоидных растворов и суспензий не только в неводных, но и в водных средах. Для структурно-механической стабилизации дисперсий в водной среде применяют мыла щелочных металлов, белки, крахмал, а в неводных средах — мыла щелочноземельных металлов, смолы, каучуки. Такие вещества называют защитными коллоидами.

114. Структурообразование в дисперсных системах. Физико-химическая механика твердых тел и дисперсных структур. Как указывалось в § 105, дисперсные системы разделяют на две большие группы: свобододисперсные, или неструктурированные, и связнодисперсные, или структурированные системы. Последние образуются в результате возникновения контактов между дисперсными частицами. Особенности этих контактов зависят от природы, величины, формы, концентрации дисперсных частиц, а также от их распределения по размерам и взаимодействия с дисперсионной средой.

На рис. 104 схематично показаны виды возможных контактов между частицами в структурированных дисперсных системах. Выделяют два, резко различающихся по своим свойствам, типа пространственных структур, названных П. А. Ребиндером коагуляционными и конденсационными структурами. Основное различие этих структур состоит в неодинаковой природе контакта между частицами дисперсной фазы. В коагуляционных структурах этот контакт осуществляется или через очень тонкие прослойки дисперсионной среды (рис. 104, а) и точечные контакты (рис. 104, в), или при участии макромолекул (рис. 104, б). Конденсационные структуры возникают как результат склеивания, сваривания, срастания частиц дисперсной фазы на отдельных участках поверхности (рис. 104, г).

* Петр Александрович Ребиндер (1898—1972) — советский физико-химик, академик, Герой Социалистического Труда, лауреат Государственных премий, основатель крупной научной школы в области физической химии дисперсных систем. Разработанные им пути управления свойствами дисперсных систем, процессы их образования и разрушения тесно связаны с решением крупных технических задач.

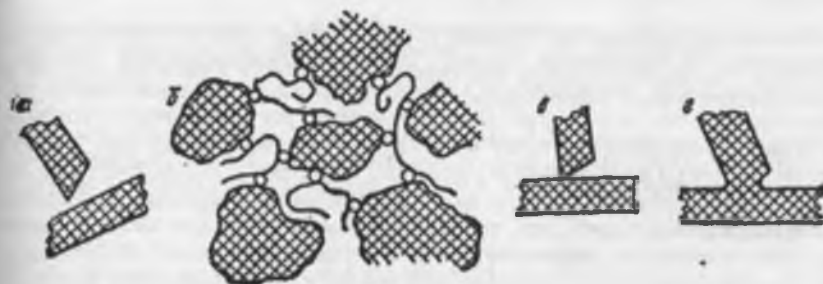


Рис. 104. Виды контактов в пространственных дисперсных структурах: а, б — коагуляционные с макромолекулярными сольватными (а) и высокомолекулярными (б) слоями; в — точечные; г — фазовые контакты.

Коагуляционные пространственные структуры образуются из свобододисперсных систем, когда дисперсионное притяжение между частицами преобладает над электростатическим отталкиванием. В этом случае энергия результирующего взаимного притяжения частиц сравнима с энергией их теплового броуновского движения.

На первых этапах коагуляционного взаимодействия возникают агрегаты из двух, трех, а иногда и цепочек первичных дисперсных частиц; коллоидный раствор сохраняет текучесть, так как развитие структуры не дошло до образования непрерывной сетки. Возникает жидкообразная коагуляционная структура (соответствующая стадии скрытой коагуляции, см. § 113). В потоке жидкости агрегаты распадаются и вновь образуются; каждой скорости потока соответствует своя равновесная величина агрегатов, а следовательно, и оказываемого ими сопротивления потоку жидкости. Поэтому возникновение пространственных структур в растворах обнаруживается по изменению вязкости в зависимости от скорости потока жидкости*.

Дальнейший рост агрегатов приводит к образованию коагулята (седимента) или геля (рис. 89 на стр. 300). Возникает твердообразная пространственная коагуляционная структура, которая может быть плотной или рыхлой.

Плотная структура (рис. 89, б) возникает, когда частицы дисперсной фазы укладываются в осадке наиболее плотно, «скользя» друг относительно друга; если первичные частицы соединяются в цепочки, то коагуляционная структура будет рыхлой — «арочной» (рис. 89, в). Образованию геля (рис. 89, а) особенно благоприятствует вытянутая форма частиц дисперсной фазы, но при больших концентрациях гелеобразование возможно и в случае сферических частиц, если они склонны к цепочкообразованию.

* Для обычных жидкостей в условиях ламинарного (последовательного) потока вязкость (коэффициент внутреннего трения) не зависит от скорости течения жидкости.

Свежеполученные коагуляты во многих случаях способны вновь переходить в состояние золя. Такой изотермический переход коагулят $\rightarrow$ золь называют пептизацией, а вызывающие его вещества — пептизаторами. Пептизаторы являются стабилизаторами дисперсных систем и могут быть веществами как ионной (электролиты), так и молекулярной природы. Адсорбируясь на поверхности первичных частиц, пептизаторы ослабляют взаимодействие между ними, что приводит к распаду агрегатов и переходу коагулята в состояние золя. Пептизацию часто наблюдают при промывании дистиллированной водой находящихся на фильтре свежеполученных осадков гидроксидов и сульфидов металлов. Промывание дистиллированной водой уменьшает концентрацию электролитов, что приводит к изменению структуры двойного электрического слоя — часть противоионов переходит из адсорбционного в диффузный слой, возрастает электрокинетический потенциал частиц коагулята. В результате осадок гидроксида или сульфида на фильтре уменьшается — пептизируется, проходя через поры фильтра в виде золя.

Обычно пептизируемость коагулятов уменьшается со временем в результате развития точечных контактов между первичными частицами; происходит упрочнение коагуляционных структур. Подобное самопроизвольное изменение свойств коллоидных растворов, коагулятов, студней и гелей называют старением коллоидов. Оно проявляется в агрегации частиц дисперсной фазы, в уменьшении их числа и степени их сольватации (в случае водных растворов — гидратации), а также в уменьшении поверхности раздела между фазами и адсорбционной способности.

Коагуляционные структуры обладают определенным комплексом механических свойств, обусловленным тонкими прослойками дисперсионной среды на участках контактов частиц дисперсной фазы. Сетчатый каркас из дисперсных частиц удерживается за счет межмолекулярных сил, которые невелики. Поэтому прочность коагуляционных структур незначительна.

Для коагуляционных структур, образованных частицами вытянутой или пластинчатой формы, а также цепочечными агрегатами, характерна тиксотропия (от греч. «тиксис» — встраивание, «трепо» — изменяется). Так называют обратимое разрушение структуры с переходом в текучее состояние при механических воздействиях, например при встраивании, и самопроизвольное восстановление структуры, «отвердевание» в покое. Тиксотропность может быть полезным свойством: например, масляные краски, будучи разжижены механическим воздействием, не стекают с вертикальных поверхностей в результате тиксотропного структурирования.

Коагуляционные структуры проявляют структурную вязкость, т. е. изменение вязкости от предельно высоких значений, когда структура еще не разрушена, до предельно низких величин при полном разрушении структуры и ориентация частиц их длинной осью по направлению потока жидкости. Различие между этими предельными значениями вязкости может достигать 10^3 — 10^6 раз. Высококонцентрированные коагуляционные структуры (пасты), пластины, т. е. их деформация необратима.

При высушивании материалов, имеющих коагуляционную структуру, коагуляционные контакты переходят в точечные, прочность материала быстро возрастает, но он теряет пластичность. Оводнение такого высушенного материала (например, бумажной массы, высушенной глины, керамической массы) приводит к его размоканию со снижением прочности.

Слабое взаимодействие частиц в сухих дисперсных системах обуславливает их пылевидность, что, в частности, отрицательно сказывается на плодородии слабоструктурированных почв. Плохую структуру почв исправляют, внося в них органические удобрения. В настоящее время структуру почв улучшают также, вводя в них синтетические полимеры, например полнакриламиды. Концентрация их в почве должна быть такова, чтобы макромолекулы, адсорбируясь на почвенных частицах, связали несколько таких частиц в единый агрегат (рис. 104, б). Аналогичным путем достигают закрепления песков и создают упрочненные грунтовые дороги.

Конденсационные дисперсные структуры в зависимости от механизма возникновения фазового контакта (рис. 104, з) между частицами дисперсной фазы подразделяются на два подтипа: а) структуры спекания (срастания) и б) кристаллизационные структуры твердения.

Конденсационные структуры спекания (срастания) возникают в результате сварки, сплавления, спекания или склеивания дисперсных частиц в точках касания. Такая структура получается при термической обработке коагуляционной структуры, когда частицы дисперсной фазы «свариваются» по местам точечных контактов. Она характерна для ряда адсорбентов (силикагель, алюмогель), которые вследствие рыхлой их структуры являются хрупкими.

При высокой плотности упаковки дисперсных частиц конденсационные структуры спекания приобретают высокую прочность и часто жаропрочность. Такими композициями из металла и тугоплавкого оксида металла, например спеченный алюминиевый порошок (САП). На алюминиевый порошок наращивают тонкую оксидную пленку и порошок спекают под давлением. Структура САП представляет собой каркас из пленки Al_2O_3 толщиной 10—20 нм, в ячейки которой включены зерна алюминия с сохранением частичных контактов между ними. Таким образом, конденсационные структуры представляют собой непрерывные каркасы дисперсной фазы и дисперсионной среды, вдвинутые друг в друга и не потерявшие дисперсности.

Конденсационная структура может быть получена и при конденсации дисперсной фазы из пересыщенных паров, растворов или расплавов. При образовании и росте зародышей новой фазы из концентрированных пересыщенных систем может возникнуть непрерывный сетчатый каркас путем срастания и переплетения растущих частиц дисперсной фазы. Если эти частицы представляют собой кристаллы, возникающие структуры называют кристаллизационно-конденсационными структурами твердения.

Образование кристаллизационных структур в процессе гидратационного твердения минеральных вяжущих материалов (алюминатно-силикатных цементов, гипса, извести) детально изучено школой П. А. Ребиндера.

Бетонная смесь состоит из цемента, заполнителей — песка, гравия, щебня — в воде. Зерна цемента, представляющие собой алюминаты и силикаты кальция, постепенно растворяются, и из пересыщенного раствора выделяются менее растворимые кристаллы гидратов. Твердение бетонной массы состоит в срастании

я переплетении этих кристаллов, связывающих песок, гравий и щебень в монолит. Введение в бетонные смеси поверхностно-активных веществ, электролитов, применение вибрационных механических воздействий привели к разработке новой технологии изготовления бетонных изделий повышенной прочности и твердости с одновременным улучшением экономических показателей производства.

Сцепление элементов конденсационных структур осуществляется путем образования химических связей, что обуславливает значительную прочность этих структур. Конденсационные структуры не тиксотропны и не пластичны, это упруго-хрупкие, необратимо разрушаемые структуры, в отличие от тиксотропно-обратимых коагуляционных структур.

Область науки, изучающая физическую химию процессов деформирования, разрушения и образования материалов и дисперсных структур, называется физико-химической механикой твердых тел и дисперсных структур. Она сформировалась в середине нашего века благодаря работам П. А. Ребиндера и его школы как новая область научного знания, пограничная коллоидной химии, молекулярной физике твердого тела, механике материалов и технологии их производства. Основной задачей физико-химической механики является создание материалов с заданными свойствами и оптимальной для целей их применения структурой. В частности, физико-химическая механика ставит своей задачей повышение прочности материалов. Этим достигается снижение массы и увеличение срока службы изделий, уменьшение расхода материалов на их изготовление, что приводит к повышению экономической эффективности производства.

Другая задача физико-химической механики тесно связана с механической технологией — обработкой металлов, горных пород, стекол, пластиков путем дробления, давления, резания, волочения — и состоит в управлении происходящими при этом процессами деформации, образования новых поверхностей и диспергирования.

В 1928 г. П. А. Ребиндер обнаружил, что прочность кристаллов каменной соли и кальцита значительно понижается в водных растворах ПАВ по сравнению с их прочностью на воздухе. Так был открыт эффект адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел, названный «эффектом Ребиндера».

В результате адсорбции ПАВ по местам дефектов кристаллической решетки (микротрещины, зародышевые трещины, границы зерен в поликристаллических материалах) облегчаются деформация и разрушение любых твердых материалов. Адсорбция ПАВ уменьшает поверхностную энергию и тем самым облегчает образование новых поверхностей при разрушении материалов.

Эффект адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел нашел широкое применение при совершенствовании разнообразных технологических процессов. Используя этот эффект, удалось достигнуть значительного повышения скоростей при бурении и проходке скважин в горных породах, облегчить обработку металлов резанием, давлением и волочением, повысить чистоту поверхностей при шлифовании и полировании, создать более совершенные смазки, облегчившие обработку деталей машин.

Прочность реальных материалов из-за дефектов их кристаллической структуры значительно ниже прочности идеальных монокристаллов. Если диспергировать материал до частиц, размеры которых сопоставимы с расстояниями между дефектами структуры, то прочность таких высокодисперсных частиц будет близка к прочности идеальных твердых тел. Отсюда возникла идея о повышении прочности материалов путем их измельчения с последующим свариванием, спеканием уплотненных дисперсных порошков. На основе этой идеи разработано производство новых материалов и изделий из них — порошковая металлургия, металлокерамика (см. § 229).

Широкие возможности создания новых материалов открываются на основе композиций из неорганических веществ и полимеров органических соединений. Примером их являются резины, состоящие из вулканизованных каучуков и сажи, масса которой достигает 50 % массы резины. В зависимости от соотно-

шения компонентов и от распределения серы в сажи в каучуке можно получать резины с разнообразными свойствами. На этом примере полезно подчеркнуть различие понятий о веществах и материалах. Каучук, сажа, сера — это вещества, из которых создается материал определенной структуры — резина.

Глава ВОДОРОД XI

Водород (Hydrogenium) был открыт в первой половине XVI века немецким врачом и естествоиспытателем Парацельсом. В 1776 г. Г. Кавендиш (Англия) установил его свойства и указал отличия от других газов. Лавуазье первый получил водород из воды и доказал, что вода есть химическое соединение водорода с кислородом (1783 г.).

Водород имеет три изотопа: протий ^1H , дейтерий ^2H или D и тритий ^3H или T. Их массовые числа равны 1, 2 и 3. Протий и дейтерий стабильны, тритий — радиоактивен (период полураспада 12,5 лет). В природных соединениях дейтерий и протий в среднем содержатся в отношении 1 : 6800 (по числу атомов). Тритий находится в природе в ничтожно малых количествах.

Ядро атома водорода ^1H содержит один протон. Ядра дейтерия и трития включают кроме протона соответственно один и два нейтрона.

Молекула водорода состоит из двух атомов. Приведем некоторые свойства, характеризующие атом и молекулу водорода:

Энергия ионизация атома, эВ	13,60
Сродство атома к электрону, эВ	0,75
Относительная электроотрицательность	2,1
Радиус атома, нм	0,046
Межъядерное расстояние в молекуле, нм	0,0741
Стандартная энтальпия диссоциации молекулы при 25 °C, кДж/моль	436,1

115. Водород в природе. Получение водорода. Водород в свободном состоянии встречается на Земле лишь в незначительных количествах. Иногда он выделяется вместе с другими газами при вулканических извержениях, а также из буровых скважин при добычании нефти. Но в виде соединений водород весьма распространен. Это видно уже из того, что он составляет девятую часть массы воды. Водород входит в состав всех растительных и животных организмов, нефти, каменного и бурого углей, природных газов и ряда минералов. На долю водорода из всей массы земной коры, считая воду и воздух, приходится около 1 %. Однако при пересчете на проценты от общего числа атомов содержание водорода в земной коре равно 17 % *.

* Такое большое различие между величинами, выражающими содержание водорода в процентах от общего числа атомов и в процентах по массе, объясняется тем, что атомы водорода намного легче атомов других элементов, в частности наиболее распространенных в земной коре кислорода и кремния.

Рис. 106. Аппарат Киппа.

Водород — самый распространенный элемент космоса. На его долю приходится около половины массы Солнца и большинства других звезд. Он содержится в газовых туманностях, в межзвездном газе, входит в состав звезд. В недрах звезд происходит превращение ядер атомов водорода в ядра атомов гелия. Этот процесс протекает с выделением энергии, для многих звезд, в том числе для Солнца, он служит главным источником энергии. Скорость процесса, т. е. количество ядер водорода, превращающихся в ядра гелия в одном кубическом метре за одну секунду, мала. Поэтому и количество энергии, выделяющейся за единицу времени в единицу объема, мало. Однако, вследствие огромности массы Солнца, общее количество энергии, генерируемой и излучаемой Солнцем, очень велико. Оно соответствует уменьшению массы Солнца приблизительно на 4 млн. т в секунду.

В промышленности водород получают главным образом из природного газа. Этот газ, состоящий в основном из метана, смешивают с водяным паром и с кислородом. При нагревании смеси газов до 800—900 °С в присутствии катализатора происходит реакция, которую схематически можно изобразить уравнением



Полученную смесь газов разделяют. Водород очищают и либо используют на месте получения, либо транспортируют в стальной баллоне под повышенным давлением.

Важным промышленным способом получения водорода служит также его выделение из коксового газа или из газов переработки нефти. Оно осуществляется глубоким охлаждением, при котором все газы, кроме водорода, сжижаются.

В лабораториях водород получают большей частью электролизом водных растворов NaOH или KOH. Концентрация этих растворов выбирается такой, которая отвечает их максимальной электрической проводимости (25 % для NaOH и 34 % для KOH). Электроды обычно изготовляют из листового никеля. Этот металл не подвергается коррозии в растворах щелочей, даже будучи анодом. В случае надобности получающийся водород очищают от паров воды и от следов кислорода. Из других лабораторных методов наиболее распространен метод выделения водорода из растворов серной или соляной кислот действием на них цинка. Реакцию обычно проводят в аппарате Киппа (рис. 105).

116. Свойства и применение водорода. Водород — бесцветный газ, не имеющий запаха. При температуре ниже —240 °С (критическая температура водорода) он под давлением сжижается



температура кипения жидкого водорода —252,8 °С (при нормальном атмосферном давлении). Если быстро испарять эту жидкость, то получается твердый водород в виде прозрачных кристаллов, плавящихся при —259,2 °С.

Водород — самый легкий из всех газов, он в 14,5 раза легче воздуха; масса 1 л водорода при нормальных условиях равна 0,09 г. В воде водород растворим очень мало, но в некоторых металлах, например в никеле, палладии, платине, растворяется в значительных количествах.

С растворимостью водорода в металлах связана его способность диффундировать через металлы. Кроме того, будучи самым легким газом, водород обладает наибольшей скоростью диффузии: его молекулы быстрее молекул всех других газов распространяются в среде другого вещества и проходят через разного рода перегородки. Особенно велика его способность к диффузии при повышенном давлении и высоких температурах. Поэтому работа с водородом в таких условиях сопряжена со значительными трудностями.

Диффузия водорода в сталь при высоких температурах может вызвать водородную коррозию стали. Этот совершенно особый вид коррозии состоит в том, что водород взаимодействует с имеющимся в стали углеродом, превращая его в углеводороды (обычно в метан), что приводит к резкому ухудшению свойств стали.

Химические свойства водорода в значительной степени определяются способностью его атомов отдавать единственный имеющийся у них электрон и превращаться в положительно заряженные ионы. При этом проявляется особенность атома водорода, отличающая его от атомов всех других элементов: отсутствие промежуточных электронов между валентным электроном и ядром. Ион водорода, образующийся в результате потери атомом водорода электрона, представляет собой протон, размер которого на несколько порядков меньше размера катионов всех других элементов. Поэтому поляризующее действие протона очень велико, вследствие чего водород не способен образовывать ионных соединений, в которых он выступал бы в качестве катиона. Его соединения даже с наиболее активными неметаллами, например с фтором, представляют собой вещества с полярной ковалентной связью.

Атом водорода способен не только отдавать, но и присоединять один электрон. При этом образуется отрицательно заряженный ион водорода с электронной оболочкой атома гелия. В виде таких ионов водород находится в соединениях с некоторыми активными металлами. Таким образом, водород имеет двойственную химическую природу, проявляя как окислительную, так и восстановительную способность. В большинстве реакций он выступает в качестве восстановителя, образуя соединения, в которых степень его окисленности равна +1. Но в реакциях с активными металлами он

выступает в качестве окислителя: степень окисленности его в соединениях с металлами равна —1.

Таким образом, отдавая один электрон, водород проявляет сходство с металлами первой группы периодической системы, а присоединяя электрон, — с неметаллами седьмой группы. Поэтому водород в периодической системе обычно помещают либо в первой группе и в то же время в скобках в седьмой, либо в седьмой группе и в скобках в первой.

Соединения водорода с металлами называются гидридами. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой соли, т. е. химическая связь между металлом и водородом в них ионная. Это кристаллы белого цвета. Все они нестойки и при нагревании разлагаются на металл и водород. При действии на них воды протекает окислительно-восстановительная реакция, в которой гидрид-ион H^- выступает в качестве восстановителя, а водород воды — в качестве окислителя:



В результате реакции образуются водород и основание. Например, гидрид кальция реагирует с водой согласно уравнению:



Эта реакция используется для определения следов влаги и для их удаления.

Кроме солеобразных известны металлообразные и полимерные гидриды. По характеру химической связи в металлообразных гидридах последние близки к металлам. Они обладают значительной электрической проводимостью и металлическим блеском, но очень хрупки. К ним относятся гидриды титана, ванадия, хрома. В полимерных гидридах (например, в гидридах цинка и алюминия) атомы металла связаны друг с другом водородными «мостиками», подобно тому, как это имеет место в молекулах борводородов (стр. 612).

Если к струе водорода, выходящей из какого-нибудь узкого отверстия, поднести зажженную спичку, то водород загорается и горит несветящимся пламенем, образуя воду:



При поджигании смеси 2 объемов водорода с 1 объемом кислорода соединение газов происходит почти мгновенно во всей массе смеси и сопровождается сильным взрывом. Поэтому такую смесь называют *гремучим газом*. Стандартная энтальпия этой реакции в расчете на 1 моль образующейся жидкой воды равна —285,8 кДж, а в расчете на 1 моль водяного пара — 241,8 кДж. Таким образом, при горении водорода выделяется большое количество теплоты. Температура водородного пламени может достигать 2800 °С. Водородно-кислородным пламенем пользуются для сварки и резки металлов, для плавления тугоплавких металлов.

При низких температурах водород с кислородом практически не взаимодействуют. Если смешать оба газа и оставить смесь, то и через несколько лет в ней нельзя обнаружить даже признаков воды. Если же смесь водорода с кислородом поместить в запаянный сосуд и держать в нем при 300 °С, то уже через несколько дней образуется немного воды. При 500 °С водород полностью соединяется с кислородом за несколько часов, а при нагревании смеси до 700 °С происходит быстрый подъем температуры и реакция заканчивается практически мгновенно. Поэтому, чтобы вызвать взрыв смеси, нужно нагреть ее хотя бы в одном месте до 700 °С.

Малая скорость взаимодействия водорода с кислородом при низких температурах обусловлена высокой энергией активации этой реакции. Молекулы водорода и кислорода очень прочны; любое столкновение между ними при комнатной температуре оказывается неэффективным. Лишь при повышенных температурах, когда кинетическая энергия сталкивающихся молекул делается большой, некоторые соударения молекул становятся эффективными и приводят к образованию активных центров.

Применение катализатора может сильно увеличить скорость взаимодействия водорода с кислородом. Внесем, например, кусочек платинированного (т. е. покрытого мелко раздробленной платиной) асбеста в смесь водорода с кислородом. Взаимодействие между газами настолько ускоряется, что через короткое время происходит взрыв.

Напомним, что реакция между водородом и кислородом является цепной и протекает по разветвленному механизму (см. § 62).

При высокой температуре водород может отнимать кислород от многих соединений, в том числе от большинства оксидов металлов. Например, если пропускать водород над нагретым оксидом меди, то происходит восстановление меди:



Поэтому водород применяют в металлургии для восстановления некоторых цветных металлов из их оксидов. Главное применение водород находит в химической промышленности для синтеза хлороводорода (см. § 121), для синтеза аммиака (см. § 138), идущего в свою очередь на производство азотной кислоты и азотных удобрений, для получения метилового спирта (см. § 169) и других органических соединений. Он используется для гидрогенизации * жиров (см. § 173), угля и нефти. При гидрогенизации угля и нефти бедные водородом низкосортные виды топлива превращаются в высококачественные.

* В основе процессов гидрогенизации лежит присоединение водорода к молекулам исходных веществ.

Водород используют для охлаждения мощных генераторов электрического тока, а его изотопы находят применение в атомной энергетике (см. стр. 108).

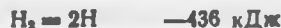
Атомарный водород. При высокой температуре молекулы водорода диссоциируют на атомы:



Осуществить эту реакцию можно, например, раскаляя ток вольфрамовую проволочку в атмосфере сильно разреженного водорода. Реакция обратима, и чем выше температура, тем сильнее равновесие смещено вправо. При 2000 °C степень диссоциации (т. е. доля молекул, подвергшихся диссоциации) составляет только 0,1 %, при 3000 °C — 9 %, при 4000 °C — 62,5 %, при 5000 °C — 94,7 % (все величины относятся к случаю, когда давление в системе равно нормальному атмосферному давлению).

Атомарный водород получается также при действии тихого электрического разряда на молекулярный водород, находящийся под давлением около 70 Па. Образующиеся при этих условиях атомы водорода не сразу соединяются в молекулы, что дает возможность изучать их свойства.

При разложении водорода на атомы поглощается большое количество теплоты:



Отсюда понятно, что атомы водорода должны быть гораздо активнее его молекул. Чтобы молекулярный водород вступил в какую-либо реакцию, молекулы должны сперва распасться на атомы, для чего необходимо затратить большое количество энергии. При реакциях же атомарного водорода такой затраты энергии не требуется.

Действительно, атомарный водород уже при комнатной температуре восстанавливает многие оксиды металлов, непосредственно соединяется с серой, азотом и фосфором; с кислородом он образует пероксид водорода.

117. Пероксид водорода H_2O_2 . Пероксид (перекись) водорода представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость плотностью 1,45 г/см³, затвердевающую при -0,48 °C. Это очень непрочное вещество, способное разлагаться со взрывом на воду и кислород, причем выделяется большое количество теплоты:



Водные растворы пероксида водорода более устойчивы; в прохладном месте они могут сохраняться довольно долго. *Пергидроль* — раствор, который поступает в продажу, — содержит 30 % H_2O_2 . В нем, а также в высококонцентрированных растворах пероксида водорода содержатся стабилизирующие добавки.

Разложение пероксида водорода ускоряется катализаторами. Если, например, в раствор пероксида водорода бросить немного диоксида марганца MnO_2 , то происходит бурная реакция и выделяется кислород. К катализаторам, способствующим разложению пероксида водорода, принадлежат медь, железо, марганец, а также ионы этих металлов. Уже следы этих металлов могут вызвать распад H_2O_2 .

Пероксид водорода образуется в качестве промежуточного продукта при горении водорода, но ввиду высокой температуры

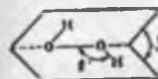
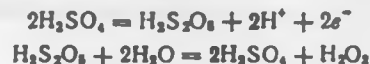


Рис. 106. Схема строения молекулы H_2O_2 . Угол θ близок к 100°, угол φ — к 95°. Длины связей: O — H 0,097 нм, O — O 0,149 нм.

водородного пламени тотчас же разлагается на воду и кислород. Однако если направить водородное пламя на кусок льда, то в образующейся воде можно обнаружить следы пероксида водорода.

Пероксид водорода получается также при действии атомарного водорода на кислород.

В промышленности пероксид водорода получают в основном электрохимическими методами, например анодным окислением растворов серной кислоты или гидросульфата аммония с последующим гидролизом образующейся при этом пероксодвухсерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (см. § 132). Происходящие при этом процессы можно изобразить схемой:



В пероксиде водорода атомы водорода ковалентно связаны с атомами кислорода, между которыми также осуществляется простая связь. Строение пероксида водорода можно выразить следующей структурной формулой: $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$.

Молекулы H_2O_2 обладают значительной полярностью ($\mu = 2,13\text{D}$), что является следствием их пространственной структуры (рис. 106).

В молекуле пероксида водорода связи между атомами водорода и кислорода полярны (вследствие смещения общих электронов в сторону кислорода). Поэтому в водном растворе под влиянием полярных молекул воды пероксид водорода может отщеплять ионы водорода, т. е. он обладает кислотными свойствами. Пероксид водорода — очень слабая двухосновная кислота ($K_1 = 2,6 \cdot 10^{-12}$); в водном растворе он распадается, хотя и в незначительной степени, на ионы:



Диссоциация по второй ступени



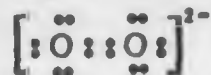
практически не протекает. Она подавляется присутствием воды — вещества, диссоциирующего с образованием ионов водорода в большей степени, чем пероксид водорода. Однако при связывании ионов водорода (например, при введении в раствор щелочи) диссоциация по второй ступени происходит.

С некоторыми основаниями пероксид водорода реагирует непосредственно, образуя соли. Так, при действии пероксида водорода на водный раствор гидроксида бария выпадает осадок BaO_2 .

риевой соли пероксида водорода:



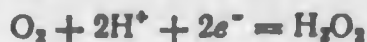
Соли пероксида водорода называются пероксидами или перекисями. Они состоят из положительно заряженных ионов металла и отрицательно заряженных ионов O_2^{2-} , электронное строение которых можно изобразить схемой:



Степень окисленности кислорода в пероксиде водорода равна -1 , т. е. имеет промежуточное значение между степенью окисленности кислорода в воде (-2) и в молекулярном кислороде (0). Поэтому пероксид водорода обладает свойствами как окислителя, так и восстановителя, т. е. проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Все же для него более характерны окислительные свойства, так как стандартный потенциал электрохимической системы



в которой H_2O_2 выступает как окислитель, равен $1,776 \text{ В}$, в то время как стандартный потенциал электрохимической системы



в которой пероксид водорода является восстановителем, равен $0,682 \text{ В}$. Иначе говоря, пероксид водорода может окислять вещества, $\mathcal{E}^\circ$ которых не превышает $1,776 \text{ В}$, а восстанавливать только те, $\mathcal{E}^\circ$ которых больше $0,682 \text{ В}$. По табл. 18 (на стр. 277) можно видеть, что в первую группу входит гораздо больше веществ.

В качестве примеров реакций, в которых H_2O_2 служит окислителем, можно привести окисление нитрита калия



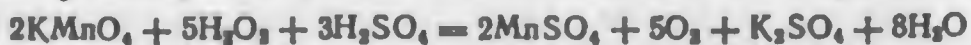
и выделение иода из иодида калия:



Как пример восстановительной способности пероксида водорода укажем на реакции взаимодействия H_2O_2 с оксидом серебра(I)



а также с раствором перманганата калия в кислой среде:



Если сложить уравнения, отвечающие восстановлению пероксида водорода и его окислению, то получится уравнение самоокисления-самовосстановления пероксида водорода:

