

А. Г. БЕСЧАСТНОВ

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования БССР
в качестве учебного пособия для студентов
инженерно-технических (нехимических) специальностей
высших учебных заведений

МИНСК
«ВЫШЭЙШАЯ ШКОЛА»
1977

54
Б 53

Рецензенты: докт. хим. наук проф. И. Н. Путилова;
кафедра химии Волгоградского сельскохозяйственного инсти-
тута (зав. кафедрой химии доц. В. П. Оголева).

УДК 54(0,75.8)

Бесчастнов А. Г.

Б 53 **Общая химия.** Минск, «Вышэйш. школа», 1977.

464 с. с ил.

В книге излагаются теоретические основы курса общей химии: мате-
рия и вещество; строение атома; химическая связь и строение молекул;
термохимия с элементами термодинамики; химическая кинетика и рав-
новесие; растворы; металлы и сплавы; окислительно-восстановительные
реакции; электрохимия; органические соединения и химия полимеров
и др. Химическим явлениям в соответствующих случаях дана необходи-
мая физическая интерпретация.

Пособие предназначено для студентов инженерно-технических (не-
химических) специальностей высших учебных заведений.— Библиогр.:
с. 458.

Б $\frac{20502-025}{M 304(05)-77}$ 46—77

54

© Издательство «Вышэйшая школа», 1977.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Роль химии в жизни человека в наши дни выросла до гигантских масштабов и продолжает возрастать. Это стало возможным благодаря высоким темпам развития химической науки, которыми в значительной степени химия обязана использованию физических теорий и методов.

Поскольку причинность многих химических явлений имеет физическую природу, изучение химии должно сопровождаться рассмотрением соответствующего физического материала. Другим мотивом, побуждающим изложение некоторых физических представлений в курсе химии, служит то обстоятельство, что общая химия изучается студентами на первом курсе, тогда как курс физики предполагает изучение материала, привлекаемого химией, на один-два семестра позже. По этой причине лектор вынужден делать многочисленные экскурсы в физику, либо отсылать слушателей к соответствующим ее разделам, что создает неудобства для студентов, особенно первого курса, еще не овладевших вузовскими формами обучения. Получается несколько нелогично: с самого начала изучения курса химии в теме «Строение атома» используется понятие дискретности изменения энергии для микрочастиц, а изложение опыта Франка и Герца программой (да и отводимым временем) не предусмотрено. Опираясь понятием спин электрона, в то же время не рассматривается опыт Штерна и Герлаха. Если не пояснить физической сущности данных явлений, то слушатель должен принять эти истины на веру, что снижает интерес к науке. Таких примеров можно было бы привести довольно много.

Учитывая эти обстоятельства, а также то, что химия — одна из фундаментальных естественных наук, формирующих инженера, автором сделана попытка создать пособие, которое облегчило бы студентам углубленное усвоение программного материала курса химии, ставшего за последние годы намного сложнее.

В меру возможности, руководствуясь объемом и назначением книги, автор стремился не доводить истин в готовом виде, а разъяснять их в сопутствующих основному материалу физических выкладках, которые набраны петитом.

Современное пособие по химии не отвечало бы требованию времени, если бы в нем игнорировался термодинамический подход к объяснению явлений. Поэтому автор счел необходимым включить в пособие элементы термодинамики. Оценка процесса с термодинамической точки зрения имеет обобщающий характер и потому дает весьма важную информацию. Читатель, для которого термодинамические сведения почему-либо окажутся нежелательными, может опустить их, что не повлечет за собой затруднения в усвоении основного химического материала.

Автор приносит глубокую благодарность проф. И. Н. Путиловой за ценные замечания, способствовавшие улучшению содержания пособия, проф. Р. Б. Добротину за обсуждение книги и критический разбор отдельных глав, доц. В. П. Оголевой и коллективу возглавляемой ею кафедры химии, а также канд. физ.-мат. наук С. С. Гусеву, канд. техн. наук Л. Е. Симченко, кандидатам хим. наук Г. С. Сорокиной, Г. Н. Роганову, А. П. Недашковскому, А. В. Оботурову, канд. филос. наук А. И. Сорокину за сделанные критические замечания. Автор признателен также сотрудникам кафедры химии Белорусского института механизации сельского хозяйства, оказывавшим помощь при подготовке рукописи к изданию.

Отличительная особенность пособия предопределяет возможные недостатки и упущения как в части содержания, так и в методическом отношении. Автором с благодарностью будут приняты все замечания, которые читатель захочет сделать, руководствуясь желанием улучшить книгу.

Автор

СТУДЕНТУ О МЕТОДИКЕ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИИ

Вузовская система обучения во многом отлична от школьной как по формам обучения и контроля, так и по объему информации. Вчерашний школьник, попадая в необычную вузовскую обстановку, не всегда находит в себе силы и умение выработать правильную методику изучения дисциплин. Часто он поступает так, как поступал в школе: изучение предмета сводит к чтению учебников, конспекта. Однако чтение, если даже при этом все понятно, — *не есть* изучение, а всего лишь ознакомление с материалом, и потому нельзя ограничиваться этой стадией познания. Нередко указанное заблуждение привносится из школы как следствие распространенного тезиса: «Сколько раз Вы *читали* урок?»

Химия как естественная наука прежде всего предполагает развитие мышления (а не описание химических фактов), поэтому уравнения реакций, математические выражения химических законов, химические явления в целом должны быть осмыслены и поняты, для чего требуется *проработка* каждой темы. Материал может считаться усвоенным, если изучающий его воспроизводит основные положения и выводы, не прибегая к книге, и умеет применить теорию в решении задач. Особенно трудный материал требует повторного к нему возвращения. Каждая тема должна быть таким образом проработана до экзаменов. Экзамен — завершающая фаза изучения предмета. Он позволяет суммировать химические знания в целостную систему.

В вузовской системе обучения не принято выдавать экзаменационные вопросы. Их заменяет программа, которая по любому предмету доводится до студента. Поэтому будущий инженер должен выработать в себе потребность прорабатывать материал учебников, лекций, обязательно пользуясь программой.

О СВЯЗИ ХИМИИ И ФИЗИКИ

Проблема соотношения физики и химии имеет свою давнюю историю. Как естественнонаучные дисциплины они то обособлялись, то вновь сближались. Однако общая тенденция состоит в прогрессирующем их сближении и усилении взаимопроникновения. При этом специфическая особенность химии как науки не

утрачивается. Взаимосвязь химии и физики, перенесение методов исследования одной науки в другую, особенно физических методов в химию, всегда было весьма плодотворным и способствовало их ускоренному развитию. Так, открытие периодического закона в химии стимулировало развитие атомной физики, до тех пор не существовавшей. И напротив, химическая форма движения материи описывается законами волновой механики, которая является детищем физики. Тесное переплетение и взаимное обогащение этих наук было замечено еще в XVIII в. основоположником русской науки М. В. Ломоносовым: «Химик без знания физики подобен человеку, который всего искать должен ощупом. И сии две науки так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут». Великий Менделеев, чье имя увековечено открытием периодического закона в химии, оценивал химические явления с физических позиций. Как подчеркивал акад. С. И. Вавилов, «в области химии Менделеев был физиком».

В настоящее время, когда совершается дифференциация наук, сопровождаемая выделением их новых ветвей, например в химии — ядерной химии, радиохимии, радиационной химии, при одновременной их интеграции, заключающейся в «размывании» границ между науками (химией и физикой, химией и биологией и др.), союз химии и физики продолжает быть крайне полезным.

Проникновение химии в глубь микромира, познание структуры вещества на уровне элементарных частиц и выявление на этой основе свойств тел во многом стало возможным благодаря использованию достижений физики. Многие химические явления имеют физическую причинность, и сущность их может быть понята при применении физических знаний. Именно поэтому изложение химии не должно быть отделено от физики.

ГЛАВА I. МАТЕРИЯ И ДВИЖЕНИЕ. ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Все, что нас окружает в виде бесконечного многообразия вещей — от элементарных частиц микромира до метagalактики, представляет собой материю. Материя имеет бесчисленное множество конкретных форм и проявлений. Каждая такая форма наделена характерными для нее свойствами, которые могут изменяться, а формы превращаться одна в другую. Неизменным остается основное свойство материи — быть *объективной реальностью*, существующей вне и независимо от нашего сознания. Таким образом, материя мыслится как «философская категория для обозначения объективной реальности...» (В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 18, с. 131).

Физика и химия изучают обе формы материи — вещество и поле.

Вещество являет собой ту форму существования материи, которая предполагает достаточно большую совокупность атомов. Атомы образуют молекулы, из атомов и молекул состоят все окружающие нас тела. Для вещества характерны корпускулярные свойства, т. е. свойства частиц, что предопределяет у них наличие массы покоя. Следует, однако, иметь в виду, что понятие «вещество» не тождественно понятию «материя» в философском смысле, ибо оно характеризует лишь одну из конкретных форм или свойств материи.

Под *полем* понимают такую форму материи, посредством которой осуществляются связь и взаимодействие между частицами вещества или целыми телами. Поле проявляется в виде сил, действующих между этими частицами (телами). Примерами различных полей могут служить гравитационное, электромагнитное, поле ядерных сил и т. д. Для поля характерно отсутствие массы покоя и проявление себя преимущественно в виде энергии.

В классической (доквантовой) физике вещество противопоставляется полю. Применительно к свету это будет означать противопоставление корпускулярных его свойств волновым. Однако современная теория поля рассматривает частицы как проявление соответствующих полей. В то же самое время всякая движущаяся частица обладает волновыми свойствами. Из этого следует, что материи присущи как корпускулярные, так и волно-

вые свойства (§ III.17 и III.23). Эти формы материи (вещество—поле) могут переходить одна в другую, что позволяет говорить о единой корпускулярно-волновой природе материи.

Материя существует в движении. Движение — неотъемлемое и всеобщее ее свойство, внутренних, присущий ей атрибут, форма ее бытия. Нет материи без движения, как и нет движения без материального носителя. Среди огромного разнообразия видов движения материи Ф. Энгельс выделял в качестве основных пять форм: *механическую, физическую, химическую, биологическую и социальную*. Формы движения, как и формы материи, имеют свои отличительные особенности, обусловленные спецификой их материального носителя, т. е. того объекта, с которым они связаны (элементарные частицы, ядро, атом, молекула, физическое тело, живой организм и т. д.). Каждая из этих форм соответствует различному *уровню структурной организации материи*. Так, химическая форма движения возникает на уровне атома, физическая — на уровне элементарных частиц. Поэтому элементарные частицы и их взаимодействие изучает физика (точнее, физика элементарных частиц). Физика изучает также формы движения на уровне молекул, например тепловое движение молекул (молекулярная физика). Несмотря на качественное отличие форм движения и их разнообразие, они взаимосвязаны между собой и могут переходить из одной формы в другую. Любой объект одновременно обладает различными формами движения, но в зависимости от уровня структурной организации материи одна из них бывает главной. Так, для организма главной является биологическая форма движения, характеризующая жизнь. Другие формы движения будут сопутствующими, низшими по отношению к главной.

Мерой движения материи служит *энергия*. Понятие энергии отражает ту сторону движущейся материи, которая характеризует ее тенденцию к изменению. Мера выражает количественную сторону явления, в данном случае движения как изменения. Говоря об энергии химической или механической, мы тем самым отражаем *неразрывность* меры движения (энергии) с *данной формой* движения (химической, механической и т. д.).

Разные науки изучают различные формы движения материи. Химия, в частности, изучает химическую форму движения, с которой связаны превращения веществ. Сущность химической формы движения материи заключается в перераспределении *валентных* электронов между взаимодействующими атомами. Следствием такого взаимодействия является ассоциация атомов в молекулы или диссоциация молекул на атомы, т. е. образование химических связей или их разрушение.

Поэтому химию можно определить как науку, *изучающую зависимость свойств веществ от их состава и строения и процессы, связанные с превращением веществ, в основе которых лежит перераспределение валентных электронов между взаимо-*

действующими атомами (группами атомов или ионами). Такие превращения называются химическими. Они совершаются в результате взаимодействия электронов и ядер между собой. В химических превращениях свойства, характерные для отдельных атомов, исчезают (сравни свободный Na и в составе NaCl), однако атомы в соединении не утрачивают свою химическую природу (сохраняется заряд ядра), иначе было бы невозможно вновь выделить индивидуальное вещество (например, Na из NaCl).

ГЛАВА II. ОСНОВНЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

Рассматриваемые здесь основные законы химии исторически явились тем фундаментом, на котором получила научное обоснование атомно-молекулярная теория.

§ II.1. Закон сохранения массы (закон Ломоносова — Лавуазье)

Всякое вещество обладает массой. Масса есть физическое понятие, отражающее меру инертных свойств движущейся материи (в отличие от энергии, которая отражает противоположное свойство материи — тенденцию к изменению форм материи). Следовательно, масса не тождественна материи.

Закон сохранения массы, заключающийся в том, что общая масса веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в результате нее, неизменна, наблюдался еще учеными глубокой древности. В исследованиях М. В. Ломоносова (1756) он был подтвержден для закрытых систем (обжиг металлов в запаянных сосудах). Окончательному утверждению этого закона способствовали работы французского химика А. Лавуазье (1789).

Данный закон атомистическая теория легко объясняла неизменностью общего числа атомов до и после реакции и, таким образом, находила в нем свое подтверждение.

Закон сохранения массы вещества верен лишь в практическом отношении. Принцип эквивалентности массы и энергии, вытекающий из теории относительности¹ и выражаемый соотношением

$$E = mc^2, \quad (\text{II.1})$$

показывает, что если в какой-либо системе имеет место изменение энергии E , то должна изменяться и масса (E — энергия движущейся системы, Дж; m — масса этой системы, кг; c — скорость света в вакууме, постоянная величина, равная $\sim 3 \cdot 10^8$ м/с). Поскольку всякое химическое взаимодействие между веществами A и B сопровождается изменением ΔE энергии системы

$$A + B = C + D \pm \Delta E,$$

постольку во всякой реакции происходит изменение массы Δm , равное

$$\Delta m = \Delta E / c^2 \quad (\text{см. также § III.9}).$$

¹ Автор теории относительности немецкий физик А. Эйнштейн (1879—1955), лауреат Нобелевской премии.

Однако изменение массы в химических реакциях ничтожно мало вследствие малой величины энергетических эффектов реакций. Например, при сгорании 32 г серы в кислороде и образовании 1 моля сернистого газа выделяется энергия, равная 71 ккал, т. е.

$$S + O_2 = SO_2, \Delta E (= \Delta H) = -2,96 \cdot 10^5 \text{ Дж}$$

(знак минус указывает на уменьшение энергии в системе). Это соответствует убыли массы сернистого газа на

$$\Delta m = \Delta E/c^2 = 2,96 \cdot 10^5 / (3 \cdot 10^8)^2 = 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ кг} = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ г.}$$

Данная величина, естественно, не может быть определена аналитически, и закон сохранения массы вещества сохраняет свою практическую значимость. Убыль массы становится ощутимой при выделении колоссально большой энергии, что может быть достигнуто в ядерных реакциях. Так, масса энергии, исчисляемой в $8,9876 \cdot 10^{13}$ Дж, соответствует 1 г.

Следует, однако, отметить, что убыль массы не означает ее исчезновения. Универсальный принцип эквивалентности выражает взаимосвязь массы и энергии, их пропорциональность: уменьшается энергия системы, уменьшается и ее масса.

В уравнении (II.1) энергия E складывается из энергии тела в состоянии покоя $E_{\text{пок}}$, которая равна $m_0 c^2$ (здесь m_0 — масса покоя, собственная масса), и кинетической энергии T движущегося тела, равной $\frac{1}{2} m_0 v^2$:

$$E = E_{\text{пок}} + T, \text{ или } E = m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2. \quad (\text{II.2})$$

Используя соотношения (II.1) и (II.2), можно записать

$$m c^2 = E_{\text{пок}} + T \text{ и } m = E_{\text{пок}}/c^2 + T/c^2,$$

т. е. масса тела пропорциональна энергии движущегося тела. Следовательно, масса m движущегося тела больше массы m_0 покоящегося тела ($m > m_0$). Зависимость массы от скорости в теории относительности (релятивистской теории) выражается соотношением

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (\text{II.3})$$

где m — релятивистская масса (масса при больших скоростях движения).

Релятивистская масса начинает заметно отличаться от массы покоя при скоростях v , близких к скоростям света (при $v = 0,8c$ $m = 1,67m_0$), и стремится к бесконечно большой величине при условии, когда $v \rightarrow c$ как к пределу.

Эквивалентность массы и энергии обусловила потребность выражения их в одинаковых единицах измерения, в частности в электрон-вольтах (эВ). Например, масса электрона равна 0,511 МэВ (об электрон-вольт см. § III.9). Вместе с тем эквивалентность массы и энергии позволяет объединить закон сохранения массы (релятивистской) и закон сохранения энергии в единый закон сохранения массы.

Здесь уместно сказать о гениальной научной прозорливости М. В. Ломоносова, который в первой половине XVIII в. (1748 г. — в письме Л. Эйлеру, 1760 г. — в диссертации «Рассуждение о твердости и жидкости тел») сформулировал закон, назвав его всеобщим естественным законом, в котором предвосхитил идеи законов сохранения массы и энергии. По Ломоносову «...все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому, так ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения, ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оные у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

§ II.2. Закон эквивалентов

Немецкий химик И. Рихтер установил (1792—1794), что при взаимодействии кислот и оснований последние реагируют между собой определенными весовыми количествами, названными им *эквивалентами*.

Химическим эквивалентом элемента или соединения в современном понятии называют такое количество его массы, которым он соединяется с 8,00 ед. массы кислорода или 1,008 ед. массы водорода или замещает эти количества в соединениях. Химический эквивалент $\mathcal{E}$ может быть определен из отношений:

$$\mathcal{E} = A/V \text{ (для элемента)} \quad (\text{II.4})$$

и

$$\mathcal{E} = M/\Phi \text{ (для соединений)}, \quad (\text{II.5})$$

где A — атомная масса элемента; V — его валентность в данном соединении; M — молекулярная масса сложного соединения; Φ — некоторое число, значение которого для окисей, кислот, оснований и солей определяется числом эквивалентов другого соединения, вступившего с ним в реакцию.

Примеры:

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}} \text{ в } \text{FeO}, \quad \mathcal{E}_{\text{Fe}} = 55,8/2 = 27,9;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}} \text{ в } \text{Fe}_2\text{O}_3,$$

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}} = 55,8 \cdot 2/6 = 18,6;$$

$$\mathcal{E}_{\text{FeO}} \text{ в } \text{FeO},$$

$$\mathcal{E}_{\text{FeO}} = (55,8 + 16)/2 = 35,9;$$

$$\mathcal{E}_{\text{CO}_2} \text{ в } \text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3,$$

$$\mathcal{E}_{\text{CO}_2} = 44/1 = 44;$$

$$\mathcal{E}_{\text{CO}_2} \text{ в } \text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}, \quad \mathcal{E}_{\text{CO}_2} = 44/2 = 22.$$

Приведенные примеры показывают, что эквивалент одного и того же вещества (или элемента) может быть различным в разных соединениях или реакциях. Эквиваленты веществ в окислительно-восстановительных реакциях определяются отношением молекулярной массы к числу отданных (или присоединенных) электронов (§ X.3).

В химических расчетах пользуются килограмм-эквивалентом (кг-экв, система единиц СИ) и грамм-эквивалентом (г-экв), соответствующими числу килограммов или граммов вещества, равному эквиваленту.

Закон эквивалентов: *массы m реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентам, т. е.*

$$m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2. \quad (\text{II.6})$$

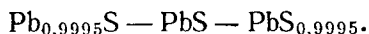
Определенные количественные отношения между реагирующими веществами в химии объединяют понятием *стехиометрических отношений*, выражаемых стехиометрическими коэффициентами, например P_2O_5 , B_2O_3 и др. Стехиометрия (термин введен

И. Рихтером) — часть химии, занимающаяся выводом химических формул веществ и описанием реакций химическими уравнениями.

§ II.3. Закон постоянства состава химических соединений

Утверждению химической атомистики и введению химической символики в значительной степени способствовал закон постоянства состава, заключающийся в том, что *данное химическое соединение, каким бы способом оно ни было получено, имеет один и тот же постоянный состав*. Рождение этого закона — результат многолетнего (1801—1808) научного спора французских химиков Ж. Пруста и К. Бертолле.

Последующее развитие химии привело к выводу о существовании также соединений и переменного состава, поэтому закон постоянства состава имеет ограниченное приложение. По предложению Н. С. Курнакова соединения постоянного состава стали называть *дальтонидами* (в честь Дальтона — английского химика), соединения переменного состава — *бертоллидами* (в честь Бертолле). Примерами бертоллидов могут служить карбиды титана TiC_{1-y} , циркония ZrC_{1-y} , многие нитриды и т. д. В бертоллидах не наблюдается простых стехиометрических отношений, для которых характерны целочисленные стехиометрические коэффициенты. Например, формула карбида циркония при $y=0,3$ принимает вид $ZrC_{0,7}$, состав сульфида свинца может изменяться в пределах



В кристаллическом состоянии ряд веществ должен описываться как соединения типа бертоллидов. Соединения переменного состава очень важны и нередко используются в качестве полупроводников.

§ II.4. Закон кратных отношений

В 1803 г. Дж. Дальтон открыл закон кратных отношений, заключающийся в том, что *в двух соединениях, образованных из одних и тех же элементов, на одно и то же весовое количество какого-либо одного элемента приходятся такие весовые количества другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа*. Поясним сказанное на примере соединений CO и CO₂. Здесь на одну весовую часть углерода в обоих соединениях приходятся разные количества кислорода, относящиеся между собой как 1 : 2.

Это позволило Дальтону выдвинуть экспериментально обоснованную атомную теорию, согласно которой на одинаковое количество атомов одного элемента (в рассматриваемом примере —

на один атом углерода) приходится один, два, три и т. д. атома другого элемента (в приведенном примере — 1 и 2 атома кислорода). Атомная теория легко объясняла и другие законы — сохранения массы, постоянства состава, эквивалентов, что способствовало ее утверждению. Во всех случаях она исходила из концепции неделимости атома. Эти законы, а также законы Гей-Люссака и Авогадро известны в химии как *стехиометрические*.

§ II.5. Правило Дюлонга и Пти (закон удельных теплоемкостей)

Существенным моментом в развитии атомистики явились законы, позволявшие определять атомный вес (атомную массу) элементов, понятие которого ввел Дальтон.

Французские ученые Дюлонг и Пти, изучавшие теплоемкость металлов, в 1819 г. пришли к выводу, который впоследствии стал именоваться законом удельных теплоемкостей: *произведение удельной теплоемкости простого вещества в твердом состоянии на атомную массу соответствующего элемента является величиной приближенно постоянной*, т. е.

$$Ac \cong 25,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/град}, \quad (\text{II.7})$$

где A — масса вещества (в кг), численно равная атомной массе элемента; c — удельная теплоемкость, Дж/кг·град; $25,9 \cdot 10^3$ — атомная теплоемкость, выражающая собой количество тепла, необходимое для нагревания 1 кг-атома простого вещества на 1°C (колеблется в пределах $23,5 \cdot 10^3 \div 28,3 \cdot 10^3$ Дж/град).

На основании этого закона были определены атомные массы ряда элементов, уточнение которых производилось с помощью эквивалента элемента (II.4), вычисленного на основании закона эквивалентов (II.6).

§ II.6. Правило изоморфизма

В современной химии *изоморфизмом* называют явление, заключающееся в способности атомов, ионов или молекул эквивалентно замещать друг друга в кристаллах, образуя при этом кристаллы переменного состава, называемые *твердыми растворами замещения*.

Немецкий ученый-химик Э. Митчерлих в 1819 г. наблюдал сходство внешней кристаллической формы некоторых солей мышьяковой H_3AsO_4 и фосфорной H_3PO_4 кислот. На основании подобия кристаллических форм он допустил возможность содержания в молекулах таких солей одинаковых количеств атомов. Воспользовавшись этим приемом, Митчерлих вычислил атомную массу селена, приписав селенату калия K_2SeO_4 формулу структурно ему изоморфного K_2SO_4 .

Открытое Митчерлихом явление изоморфизма расширяло и укрепляло положения атомной теории строения вещества.

ГЛАВА III. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Утверждение в науке атомно-молекулярной теории не поколебало сложившиеся представления об атомах как неделимой субстанции, которые сохранялись вплоть до конца XIX — начала XX в. В действительности же атом — сложное образование, состоящее из еще более мелких частиц, чем он сам.

СЛОЖНОСТЬ СТРУКТУРЫ АТОМА

Хотя достоверные сведения о сложности структуры атома наукой были добыты к началу XX в. (исследование У. Круксом и Ж. Перреном катодных лучей, состоящих из отрицательно заряженных частиц, открытие в 1896 г. А. Беккерелем радиоактивного излучения, а в 1897 г. Дж. Дж. Томсоном электрона и др.), ряд ученых уже ранее догадывался, что атом не является наименьшей и неделимой частицей материи. В России на это указывали Д. И. Менделеев и А. М. Бутлеров.

Открытая Д. И. Менделеевым периодическая повторяемость свойств элементов свидетельствовала о каких-то внутренних структурных закономерностях в строении атомов, что позволяло ему говорить об атомах как сложных «веществах», «образованных сложением некоторых, еще меньших частей».

А. М. Бутлеров в 1877 г. в статье «Химические явления» подверг сомнению однородность элементарных веществ. Он писал: «Что такое элементарные вещества? Элементарны ли, однородны ли они действительно, по самой сущности своей, или все дело заключается в неизвестности тех условий, при которых эти, так называемые элементы, могли бы, в свою очередь, быть разложены?.. Они (атомы — А. Б.) не суть действительные атомы, неделимые по своей природе, но неделимы только доступными нам средствами...»

Таким образом, исторически формировалось понятие об атоме как сложном образовании, состоящем из субатомных частиц.

§ III.1. Элементарные частицы

В первой трети XX в. стало известно, что атом состоит по крайней мере из трех видов *элементарных частиц* — электрона, протона и нейтрона. Протоны и нейтроны локализованы в ядре

атома, электроны находятся за его пределами, образуя электронную оболочку. Атом в целом представляет собой структурную единицу вещества.

Понятие *элементарный* — относительное. Согласно атомной теории, атом — элементарная частица, не состоящая из других частиц. В действительности же атом имеет сложную структуру и состоит из частиц, в свою очередь способных к распаду. Например, нейтрон, распадаясь, образует протон, электрон и анти-нейтрино [см. уравнение (III.1)]. В настоящее время к элементарным относят те частицы, любые возможные распады которых сопровождаются дефектом масс (см. § III.9), соизмеримым по величине с массой исходной частицы или с массами частиц, возникших при распаде. Общее количество известных теперь элементарных частиц, включая короткоживущие, достигает примерно 200.

Электрон. Еще древним грекам было известно о двух видах электричества, возникающих от трения янтарного или сургучного стержня о шерсть или мех и стеклянной палочки о шелк. Взаим-

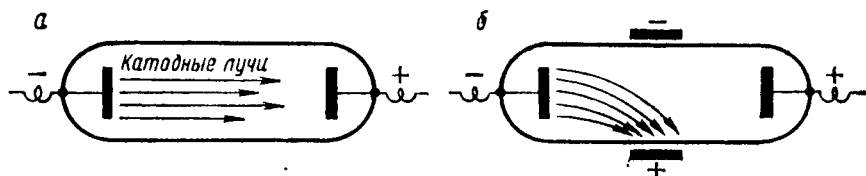


Рис. III.1. Катодные лучи (а) и их отклонение во внешнем электрическом поле (б).

ное притяжение таких стержней объяснялось действием сил, природа которых именовалась *электрической*.

В науку термин «электрон» был введен английским ученым Дж. Стонеем в 1891 г. для обозначения единицы электричества. Стоней считал, что электричество существует в виде единичных зарядов, связанных с атомами. Однако это положение было опровергнуто и требовало доказательств. Электрон был открыт позже (Дж. Дж. Томсон, 1897) благодаря изучению катодных лучей, которые представляют собой особого вида излучение, возникающее в трубке Крукса (катодной трубке). Последняя состоит из вакуумной трубки (рис. III.1, а), из которой выкачан газ до остаточного давления $\approx 0,01$ мм рт. ст., с вставленными внутрь нее электродами, куда подается высокое напряжение (порядка 10 000 В). Изучение катодных лучей (У. Крукс, Ж. Перрен, Дж. Дж. Томсон) показало, что они распространяются прямолинейно со скоростью порядка 10^7 м/с и более, вызывают свечение (флуоресценцию) стекла и других материалов, производят давление и нагревают тела, на которые падают. Катодные лучи представляют собой поток отрицательно заряженных частиц, на что указывает их отклонение во внешнем электрическом поле к положительно заряженному электроду (рис. III.1, б). Откло-

няются катодные лучи и в магнитном поле соответственно тому, как если бы они были заряжены отрицательно (движущиеся заряженные частицы в электрическом поле отклоняются в направлении поля, в магнитном — перпендикулярно к нему).

Катоды, изготовленные из различных металлов, испускают одни и те же частицы. Это дает основание считать, что данные частицы присущи атомам всех элементов.

Существуют и другие доказательства присутствия электронов в телах: термоэлектронная эмиссия (испускание электронов раскаленными металлами), фотоэффект и пр.

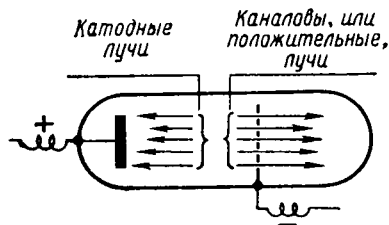


Рис. III.2. Каналовые лучи, образующиеся из следов газа в катодной трубке.

В 1909 г. Р. Миллиkenом был установлен заряд электрона. Электрон имеет наименьший заряд, известный в природе, равный $-1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, или $-4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. (СГСЕ). Это элементарный заряд, принимаемый за единицу.

Масса электрона крайне мала и составляет $\frac{1}{1837}$ часть массы самого легкого элемента водорода. Другие характеристики электрона приведены в табл. III.1.

Протон. Наряду с отрицательно заряженными частицами атомы содержат частицы, несущие положительный заряд. Это обнаруживается в опытах с получением каналовых, или анодных, лучей, подтверждается фактом радиоактивного распада веществ и рядом других физико-химических явлений.

Если в катодной трубке катод выполнить перфорированным (дырчатым), то можно обнаружить поток положительно заряженных частиц, проходящих через отверстия (каналы) катода и движущихся противоположно направлению движения катодных лучей (рис. III.2). Происхождение каналовых лучей, открытых немецким физиком Гольдштейном (1886), объясняется тем, что быстро движущиеся электроны сталкиваются с молекулами оставшегося газа в трубке, выбивают из них электроны, превращая молекулы в ионы. Иначе говоря, катодные лучи ионизируют газ. Заполняя трубку разными газами, исследователи всякий раз получали положительно заряженные частицы, но различной массы. Последнее обуславливается природой газа. Величина заряда таких частиц была либо наименьшей и составляла $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, либо кратна этой величине. В случае, если катодная трубка заполнялась водородом, масса частиц (каналовых лучей)

Табл. III.1. Элементарные

Частица	Год постулирования, обнаружения или открытия	Символ ¹	Природа элемен	
			Масса ²	
			в углеродных единицах	в килограммах
Электрон	1897, Дж. Дж. Томсон	e^-	$5,486 \cdot 10^{-4}$ (1/1837 или 0,00055)	$9,109 \cdot 10^{-31}$
Протон	1886, Е. Гольдштейн 1898, В. Вин 1906, Дж. Дж. Томсон 1919, Э. Резерфорд	p (${}^1_1\text{H}$, H^+)	1,007277	$1,672 \cdot 10^{-27}$
Нейтрон	1921, У. Харкинс Э. Резерфорд 1932, Дж. Чедвик	$({}^1_0n)$	1,008665	$1,674 \cdot 10^{-27}$
Фотон	1900, М. Планк 1905, А. Эйнштейн	γ	Масса покоя равна нулю	

Примечания: 1. Числовые индексы при символах частиц обозначают: между углеродной единицей и килограммом: масса 1 у. е. = $(1,66043 \pm$

практически равнялась массе атома водорода, т. е. представляла собой наименьшую единицу массы. Эти частицы, несущие одновременно и наименьший положительный заряд, были названы *протонами*. Таким образом было установлено (В. Вин, Дж. Дж. Томсон) существование протонов как элементарных частиц. В 1919 г. Э. Резерфорд в осуществленной им ядерной реакции (о ядерных реакциях см. § III.3) обнаружил выделяющиеся протоны. Так дополнительно было подтверждено существование протонов. Сведения о протоне приведены в табл. III.1.

Нейтрон. Открыт Дж. Чедвиком в 1932 г. в ядерной реакции. Нейтрон не несет электрического заряда и потому при исследовании катодных и каналовых лучей не мог быть обнаружен. Нейтрон в свободном состоянии неустойчив и подвержен самопроизвольному распаду в соответствии с реакцией

$${}^1_0n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}, \quad (\text{III.1})$$

частицы и их характеристика

тарных частиц			Спин s , в ед. $\hbar$	Радиус (порядок величи- ны), м	Размещение (локализа- ция) в атоме	Количество в атоме
Заряд						
абсолютная величина	условная величина					
$1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл	—1	$\pm 1/2$	10^{-15}	Оболочка (вне ядра)	Равно поряд- ковому номе- ру элемента	
$4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.						
Численно равна за- ряду электрона	+1	$\pm 1/2$	»	Ядро	То же	
—	0	$\pm 1/2$	»	»	Равно разно- сти между массовым числом и по- рядковым но- мером эле- мента	
—	—	1	—	Излучается или погло- щается при энергетиче- ских перехо- дах в атоме, молекуле		

нижний—величину заряда частицы, верхний—массовое число. 2. Соотношение $0,00031 \cdot 10^{-27}$ кг. 3. Понятие о спине изложено в § 21 данной главы.

где p — протон; e^- — электрон; $\bar{\nu}$ — антинейтрино¹.

Протоны и нейтроны взаимопревращаемы и локализованы в ядре атома. Масса нейтрона несколько больше массы протона. Характеристика нейтрона дана в табл. III.1.

Фотон. Атомы и молекулы газов при нагревании или под воздействием электрического разряда в газоразрядных трубках² возбуждаются и испускают излучение определенных длин волн,

¹ Электронное антинейтрино $\bar{\nu}$ — частица, сопутствующая электрону, рождаемому ядром при его распаде. Антинейтрино движется со скоростью света и практически не взаимодействует с веществом; масса покоя его равна нулю, спин равен $1/2$ и ориентирован вдоль направления движения противоположно ориентации спина у нейтрино, что отражается приставкой *анти* в названии. Нейтрино (антинейтрино) постулировано В. Паули в 1933 г.

² Трубка, подобная катодной, но с меньшим разряжением $-0,1 \div -1,0$ мм рт. ст.

которое можно разложить в спектр. В подобных случаях говорят о спектре испускания (см. § III.4).

Если нагревать тела до различных температур, то окажется, что каждой температуре свойственна та или иная длина волны, которой отвечает максимум энергии излучения (рис. III.3). Из рисунка видно, что максимум излучения, соответствующий вершинам кривых, по мере повышения температуры смещается

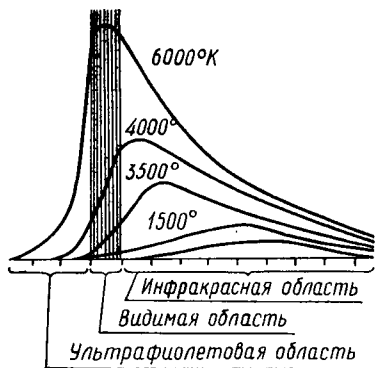


Рис. III.3. График распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела при различных температурах. Ось ординат — интенсивность излучения; ось абсцисс — длина волны.

в область более коротких волн; при этом общее количество излучаемой энергии увеличивается. Отсюда следует, что более коротковолновое излучение несет с собою большую энергию. Описать математическим уравнением экспериментально полученную кривую распределения энергии по всему спектру, пользуясь представлениями классической физики (Вин, Релей и Джинс), не удавалось. Уравнение для кривой было найдено М. Планком. Его формула хорошо описывала *весь* спектр, но для этого необходимо было допустить, что раскаленные тела не могут испускать или поглощать свет той или иной длины волны в произвольно малых количествах, а лишь в виде определенной порции энергии света. Или иначе:

всякое излучение и поглощение световой энергии происходит малыми порциями, так называемыми *квантами*.

Это непривычное понятие можно представить себе по аналогии. Подобно тому, как в металлическом проводнике электричество переносится единичными зарядами, равными заряду электрона, так свет состоит из или поглощается квантами. Кванты света не имеют постоянной величины, а уменьшаются или возрастают пропорционально частоте электромагнитного колебания. Последнее может быть выражено математической зависимостью

$$E = h\nu, \quad (\text{III.2})$$

где E — энергия кванта, Дж; ν — частота электромагнитных волн (частота колебаний), Гц или $1/\text{с}$; h — коэффициент пропорциональности, или постоянная Планка, она же — квант действия; ввиду ее универсального характера носит название *универсальной постоянной Планка*; $h = 6,62517 \cdot 10^{-34}$ Дж·с (система СИ), или $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·с.

В квантовой механике часто применяют также квант действия h^1 , в 2π раз меньший h , т. е. $\hbar = h/2\pi$; $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с и иногда называется постоянной Дирака.

Из уравнения (III.2) видно, что энергия светового кванта $h\nu$ прямо пропорциональна частоте колебаний ν или обратно пропорциональна длине волны λ , поскольку частота связана с длиной волны соотношением $\nu = c/\lambda$, где c — скорость света в вакууме ($c = 299792,5 \cdot 10^3$ м/с).

Приведенные рассуждения, относящиеся к элементарной квантовой теории, позволяют заключить, что излучение более высокой частоты состоит из больших квантов энергии и меньшей частоты (больших длин волн) — из меньших квантов.

То обстоятельство, что свет состоит из квантов энергии, означает существование элементарных частиц света — *фотонов*. Как элементарная частица фотон подтверждает корпускулярную природу света, проявляющуюся в ряде свойств света, в том числе и в явлении фотоэлектрического эффекта (ФЭ).

Известно, что ФЭ заключается в испускании электронов освещаемой поверхностью металла, например цезия. Волновая теория света не в состоянии объяснить ФЭ. Из этой теории следует, что кинетическая энергия испускаемого электрона — *фотоэлектрона* — должна быть пропорциональна интенсивности падающего света. Опыт же показывает, что энергия фотоэлектрона прямо пропорциональна частоте света ν .

Объяснение, которое дает квантовая теория света фотоэффекту, помогает составить представление о фотонах как элементарных частицах. Освещаемая поверхность может рассматриваться как бомбардируемая фотонами. Фотон взаимодействует с электроном вещества; результатом такого взаимодействия, если энергия кванта достаточно велика, является отрыв электрона от атома и удаление его из вещества. Энергия кванта расходуется на совершение работы против сил притяжения электрона ядром. Эта работа носит название *работы выхода* E_i электрона из вещества. Если энергия кванта $h\nu > E_i$, электрону сообщается кинетическая энергия $mv^2/2$, т. е.

$$h\nu = E_i + mv^2/2. \quad (\text{III.3})$$

Кинетическая энергия электрона не зависит от интенсивности падающего света (которая влияет лишь на число испускаемых электронов), а характеризуется частотой излучения, т. е. зависит от длины волны, что определяется в простых физических опытах, где движение электрона тормозится электрическим полем (Милликен, 1916). По величине потенциала тормозящего поля можно найти кинетическую энергию фотоэлектрона. Таким образом, если металл облучается светом меньших длин волн (больших квантов), то кинетическая энергия фотоэлектрона возрастает, и наоборот. Или другой пример. В обычных условиях (при облучении видимым светом) ФЭ обладают наиболее активные щелочные металлы, например рубидий, цезий, отчасти калий. Такие

¹ Символу $\hbar$ предлагается (А.Б.) название *шэт*, образуемое от окончаний *аш* (h) и *эт* (z).

же металлы, как цинк, электронов не испускают, поскольку для них $h\nu < E_i$. Но если цинковую пластинку облучать ультрафиолетовым светом (УФ) с длиной волны $\lambda \leq 3500 \text{ \AA}$, цинк проявляет ФЭ. В этом случае $h\nu_{\text{УФ}} > E_i$ и, следовательно, энергия кванта становится достаточной для отрыва электрона.

В заключение отметим, что фотон обладает массой, энергией, количеством движения (импульсом) и спином. Дополнительные сведения о фотоне приведены в табл. III.1.

§ III.2. Естественная радиоактивность и ее роль в открытии и определении состава атомных ядер

Еще более внушительным явлением, подтверждающим сложность строения атома, которое в последующем революционизировало его исследование, оказалась *естественная радиоактивность*, открытая в 1896 г. французским физиком А. Беккерелем при изучении солей урана. Соли урана и, как потом оказалось, сам уран испускают лучи, которые способны разряжать электроскоп вследствие ионизации воздуха, проникать сквозь вещества, вызывать потемнение фотографической пластинки. Это излучение было названо *радиоактивным*, а явление — естественной радиоактивностью. Изучение его привело М. Кюри и П. Кюри к открытию двух новых радиоактивных элементов: полония и радия (1898). В 1899 г. Дебьерном был открыт актиний — также радиоактивный элемент. Исследованиями Беккереля, Резерфорда, Виллара было показано, что радиоактивное излучение расщепляется в магнитном и электрическом полях и состоит из α (альфа)-, β (бета)- и γ (гамма)-излучений (рис. III.4).

Отклонение α -лучей в магнитном поле (рис. III.4, а) соответствовало тому, что они несут положительный заряд. О положительном заряде α -частиц свидетельствует также их отклонение в электрическом поле в сторону отрицательного полюса (рис. III.4, б). Природа α -лучей выявлена Резерфордом и Содди (1902). Как оказалось, α -лучи состоят из атомов гелия, лишенных своих двух электронов, т. е. из ядер гелия, называемых *гелионами* и обозначаемых ${}^4_2\text{He}$, или, что то же, — ионов гелия He^{2+} . Эти частицы движутся с большими скоростями порядка $1,4 \cdot 10^7 \div 2,06 \cdot 10^7 \text{ м/с}$ ($14 \div 20,6$ тыс. км/с).

β -Лучи в магнитном и электрическом полях отклоняются в сторону, противоположную отклонению α -лучей (см. рис. III.4), что свидетельствует об отрицательном заряде их частиц. Они представляют собой поток электронов и имеют ту же природу, что и катодные лучи, однако их скорость в ряде случаев значительно больше последних и изменяется в диапазоне $(0,3 \div 0,99) c$, т. е. скорости света в пустоте.

γ -Лучи имеют ту же природу, что и свет (электромагнит-

ные колебания), но со значительно меньшей длиной волны ($\lambda \leq 10^{-11}$ м, или $\lambda \leq 0,1 \text{ \AA}$), обладают ничтожно малой массой и очень высокой проникающей способностью (через железную пластину проникают до 30 см). Они не несут заряда и потому в магнитном и электрическом полях не отклоняются. γ -Излучение не бывает самостоятельным, оно сопутствует α - либо β -излучению.

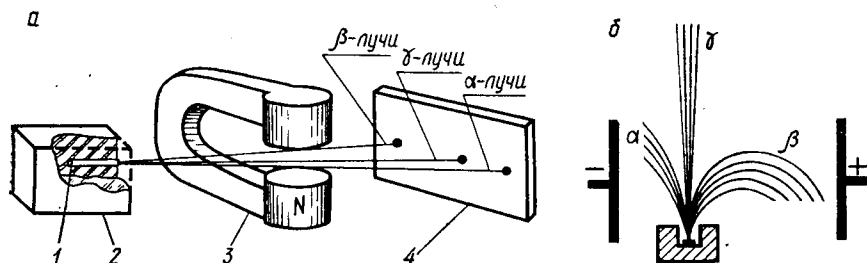


Рис. III.4. Расщепление радиоактивного излучения:

а — в магнитном поле (отклонение частиц перпендикулярно к направлению поля); 1 — радиоактивное вещество; 2 — свинцовый контейнер; 3 — магнит; 4 — фотопластинка; б — в электрическом поле (отклонение частиц совпадает с направлением поля).

Естественной радиоактивностью обладают главным образом тяжелые природные элементы, стоящие в периодической системе за висмутом: полоний, радон, франций, радий и др.

В процессе образования положительно заряженных частиц — протонов атом отдает все или часть своих электронов. Например, азот обнаруживает заряды $+1$, $+2$, $+3$, что соответствует одному, двум или трем отданным электронам, тогда как водород имеет заряд только $+1$, а величина заряда гелия не превышает $+2$, как бы велико ни было напряжение на электродах катодной трубки. Максимальная величина положительного заряда в этих условиях не может быть больше числа содержащихся электронов в атоме. Это дает основание полагать, что атом водорода содержит только один электрон, а атом гелия — два. Отсюда следует, что протон p , являющийся в то же самое время и ионом водорода H^+ , есть не что иное, как ядро атома водорода. Подобно этому ионы гелия He^{2+} являются ядрами гелия и тождественны α -лучам. Уместно отметить, что масса протона, или ядра водорода, очень мало отличается от массы атома водорода в целом — всего лишь на массу электрона, составляющую $1/1837$ часть массы атома. Это указывает на то обстоятельство, что масса атома практически сосредоточена в ядре — центральной части атома, заряженной положительно.

В исследованиях Резерфорда (1911) этот факт был окончательно утвержден (рис. III.5). Резерфорд бомбардировал потоком быстро движущихся α -частиц фольгу из различных металлов при

разной ее толщине. α -Частицы как бы простреливали атом, проходили внутри него. При этом наблюдалось частичное рассеивание (отклонение) α -частиц от прямолинейного пути. Это отклонение могло быть вызвано действием электростатических сил положительно заряженных ядер атомов металла, ибо электроны в силу их меньшей массы и единичного заряда не способны были заметно изменить траекторию α -частиц.

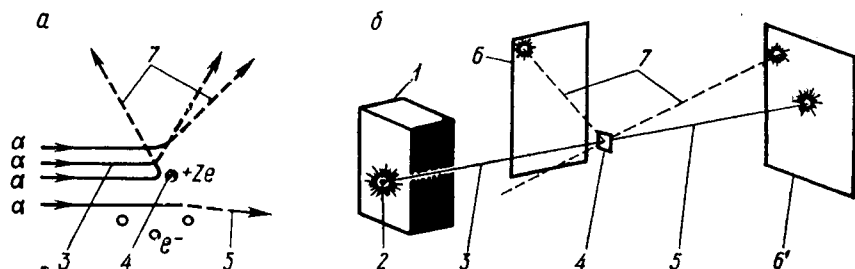


Рис. III.5. Опыт Резерфорда:

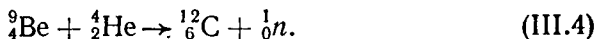
a — схема опыта (e^- — электроны атома, $+Ze$ — ядро); *б* — его аппаратное оформление: 1 — свинцовый контейнер, содержащий в качестве источника радиоактивного излучения радий 2; 3 — пучок α -лучей; 4 — металлическая фольга, рассеивающая α -лучи при прохождении их вблизи ядер (заряд $+Ze$) атомов металла; 5 — проникающий пучок α -частиц, содержащий большую их часть; 6, 6' — флуоресцирующие экраны, покрытые сульфидом цинка и позволяющие фиксировать рассеянные α -частицы 7 и проникающее излучение 5 в виде световых вспышек при ударе α -частицы в экран.

Число рассеянных частиц невелико по сравнению с числом частиц, не изменяющих траекторию (соотношение $1:1,0 \cdot 10^8$). Из этого должно следовать, что электроны и ядро, составляющие атом, имеют в отдельности очень малый объем (величину) в сравнении с размером самого атома. Если это учесть, становится очевидным, что практически вся масса атома сосредоточена в весьма малом объеме ядра. Зная соотношение рассеянных и нерассеянных частиц, толщину фольги, можно приблизительно вычислить диаметр ядра и атома. При диаметре атома, равном нескольким ангстремам ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), радиус ядра будет составлять $10^{-14} \div 10^{-15} \text{ м}$, т. е. диаметр ядра меньше диаметра атома по крайней мере в 10 000 раз.

Более того, по величине отклонения α -частиц опыт позволял приблизительно рассчитать заряды ядер атомов металлов, использованных для изготовления фольги. Так, для Pt, Ag, Cu были определены (Гейгер, Марсден) заряды ядер 77,4; 46,3 и 29,3, в действительности они равны 78, 47 и 29. Расчеты показали также, что отклонить тяжелые и быстролетающие α -частицы от прямолинейного пути могут лишь положительные заряды, практически сосредоточенные в точечном объеме, соответствующем объему ядра атома.

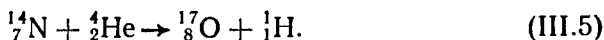
§ III.3. Ядерные реакции. Протонно-нейтронный состав ядра

α -Частицы сыграли свою роль и в открытии нейтрона. В 1930 г. Боте и Беккер, бомбардируя ими бериллий, обнаружили испускаемые им лучи неизвестной природы, обладающие высокой проникающей способностью. В 1932 г. Чедвик установил, что это излучение представляет собой поток нейтронов (см. табл. III.1). Реакция, иллюстрирующая процесс получения нейтронов, может быть выражена уравнением



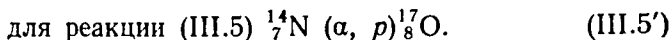
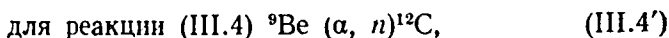
[В ядерной реакции сумма массовых чисел (верхние индексы) и сумма зарядов ядер (нижние индексы) до реакции и после нее остается неизменной.]

Аналогичным образом в 1919 г. Резерфордом были получены протоны при облучении азота α -частицами:



Приведенные реакции являются ядерными. Принципиальное отличие их от обычных химических реакций состоит в том, что в ядерной реакции имеет место расщепление атомного ядра и как следствие превращение одного элемента в другой (в рассмотренных примерах: бериллия — в углерод, азота — в кислород¹). Из этого вытекает, что ядро атома ответственно за *природу элемента*.

Форма ядерных уравнений (III.4), (III.5) называется полной. Существует еще сокращенная запись уравнений реакций, или схемы реакций:



В схеме ядерной реакции перед круглыми скобками и после них пишут соответствующие символы ядер, подвергающихся воздействию и образующихся в результате реакции, с указанием слева вверху их массовых чисел и иногда заряда ядра (внизу). В скобках представляется символ воздействующей частицы и частицы, выделяемой ядром вследствие его расщепления. Схема ядерной реакции позволяет говорить о ее типе: (α, n) — «альфа эн» — реакция (III.4') и (α, p) — «альфа пэ» — реакция (III.5'). Существуют и другие *типы ядерных реакций*: (n, γ) , (n, α) , (d, p) , (n, p) и т. д.

Схема ядерной реакции (p, α) -типа имеет вид



¹ Реакция превращения азота в кислород была первой ядерной реакцией, осуществленной в лабораторных условиях.

Открытие нейтрона и изучение ядерных реакций позволили выдвинуть протонно-нейтронную теорию строения атомных ядер (советский физик Д. Д. Иваненко (1932) и независимо от него немецкий ученый В. Гейзенберг), которая подтвердилась последующим ходом развития науки. Согласно этой теории, ядра атомов состоят из протонов и нейтронов, объединяемых общим названием *нуклоны*. Масса ядра определяется массой нуклонов и характеризуется массовым числом A , равным сумме протонов и нейтронов. Поскольку нуклоны имеют практически одинаковую массу, приблизительно равную 1 у. е. (см. табл. III.1), постольку массовое число A есть ближайшее к массе атома целое число. Заряд ядра характеризуется числом Z и равен общему заряду протонов. Состав ядра для элемента Э записывается в общем случае ${}^A_Z\text{Э}_N$ (здесь N — количество нейтронов). Их число в ядре определяется из соотношения

$$N = A - Z, \quad (\text{III.7})$$

где Z — зарядовое число, равное числу протонов в ядре и соответствующее порядковому номеру элемента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Для атома кальция ($Z = 20$ и $A = 40$) состав ядра может быть записан ${}^{40}_{20}\text{Ca}_{20}$, для серы ($Z = 16$, $A = 32$) — ${}^{32}_{16}\text{S}_{16}$ и т. д.

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ. ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР ЭЛЕМЕНТА

В решении вопроса определения заряда ядра огромную роль сыграли рентгеновские лучи, открытые В. Рентгеном в 1895 г. и названные им X-лучами.

§ III.4. Рентгеновские лучи и рентгеновские спектры

Для получения X-лучей используется трубка (рис. III.6), подобная катодной (см. рис. III.1), в которой получают поток электронов, ускоряемых до высоких скоростей наложенной разностью потенциалов. Быстродвижущиеся электроны ударяются в анод (его называют также антикатодом), покрытый каким-либо тяжелым элементом, например платиной (зеркало анода). При этом протекает процесс, обратный фотоэлектрическому эффекту: разогнанные до больших скоростей электроны в результате соударения с антикатодом снижают свою скорость до значения, близкого к нулю. Согласно законам классической электродинамики, электрический заряд, изменяющий свою скорость, т. е. движущийся с ускорением, должен излучать электромагнитные волны. В этих условиях энергия электрона превращается в квант *рентгеновского*, или *X-излучения*, представляющего собой электромагнитные колебания той же природы, что и свет. (Механизм возникновения рентгеновского излучения изложен в § III.16.) Длина

волны X-лучей составляет $0,1 \div 20 \text{ \AA}$ ($1 \cdot 10^{-2} \div 2,0 \text{ нм}$).¹ Малая длина волны X-излучения обуславливает высокую их проникающую способность и большое значение энергии кванта.

Рентгеновские лучи можно разложить в спектр. Используя в качестве зеркала анода различные элементы, например металлы, можно получить рентгеновские спектры этих элементов. *Спектром* называют картину разложения сложного света, например видимого, на его компоненты по длинам волн, так называе-

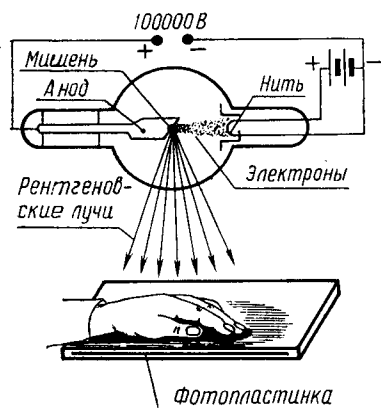


Рис. III.6. Получение рентгеновских лучей в рентгеновской трубке.

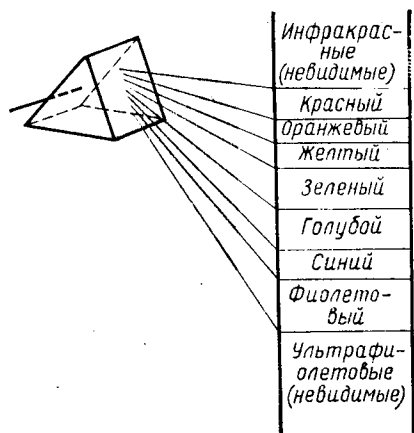


Рис. III.7. Получение спектра видимого света с помощью призмы.

мый *монохроматический свет*. Для этого видимый свет пропускают через призму *спектроскопа*. Вследствие неодинакового преломления монохроматического света видимый свет разлагается на цвета от красного до фиолетового (рис. III.7). Такой спектр называется *непрерывным* или *сплошным*, поскольку состоит из набора всех длин волн в определенном диапазоне.

Непрерывный спектр испускания дают раскаленные твердые или жидкие тела и газы, находящиеся под высоким давлением. Будучи при низком давлении, например в газоразрядных трубках, газы большей частью диссоциируют на атомы. В связи с низкой плотностью, обусловленной разрежением, атомы газа удалены друг от друга на большие расстояния, исключая взаимное влияние. В этих условиях частоты спектра испускания определяются свойствами отдельных атомов и как следствие газы не испускают сплошного спектра. Энергия излучения их сосредоточена в некоторых, очень узких, участках длин волн. Это делает

¹ Диапазон длин волн X-лучей иногда считают $0,04 - 10 \text{ \AA}$.

их спектр *линейчатым*, в нем каждая линия соответствует определенной длине волны (или узкому участку длин волн) (рис. III.8). Х-лучи разлагаются в спектр в том случае, если их вместо призмы пропустить через кристалл, расстояние между атомными плоскостями в решетке (см. § VIII.2) которого соизмеримо с длиной волны излучения.

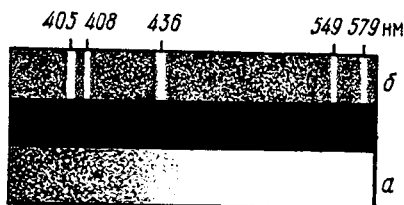


Рис. III.8. Непрерывный и линейчатый спектры (длины волн даны в нанометрах):

а — непрерывный спектр видимого света; б — линейчатый спектр ртутной лампы.



Рис. III.9. Спектр характеристического рентгеновского излучения. К-, L-, M-спектральные серии.

Различают тормозное и характеристическое Х-излучение (тормозной и характеристический рентгеновские спектры). Как уже указывалось, Х-лучи возникают в результате резкого торможения электронов на антикатоде (аноде). Это торможение происходит по-разному: одни электроны тормозятся на самой поверхности анода, что отвечает излучаемому кванту $h\nu$ максимальной величины (длина волны — наименьшая), другие проникают в глубь анода, постепенно теряя энергию, и к моменту конечного акта торможения они будут иметь меньшую энергию, соответствующую Х-лучам большей длины волны. Таким образом, при торможении электронов возникают кванты различной энергии, или Х-лучи разных длин волн. Поскольку количество фотонов, излучаемое в единицу времени, очень велико, то тормозной спектр будет состоять из непрерывного ряда длин волн определенного диапазона. Иначе говоря, тормозное Х-излучение будет *сплошным*. До известной величины потенциала разряда наблюдается сплошной рентгеновский спектр. При некотором, достаточно высоком, потенциале разряда возникает чрезвычайно сильное Х-излучение, дающее линейчатый спектр. Оно называется *характеристическим*. Длины волн характеристических Х-лучей зависят только от материала антикатада рентгеновской трубки.

Характеристический рентгеновский спектр состоит из нескольких

групп линий, называемых *сериями*, значительно отличающихся между собой длиной волны (рис. III.9). Эти серии обозначаются K , L , M , N и т. д. Внутри серии линии обозначаются α , β , γ и т. д. в порядке уменьшения длин волн, например K_α , K_β или L_α , L_β и пр. Одна и та же серия для различных элементов имеет

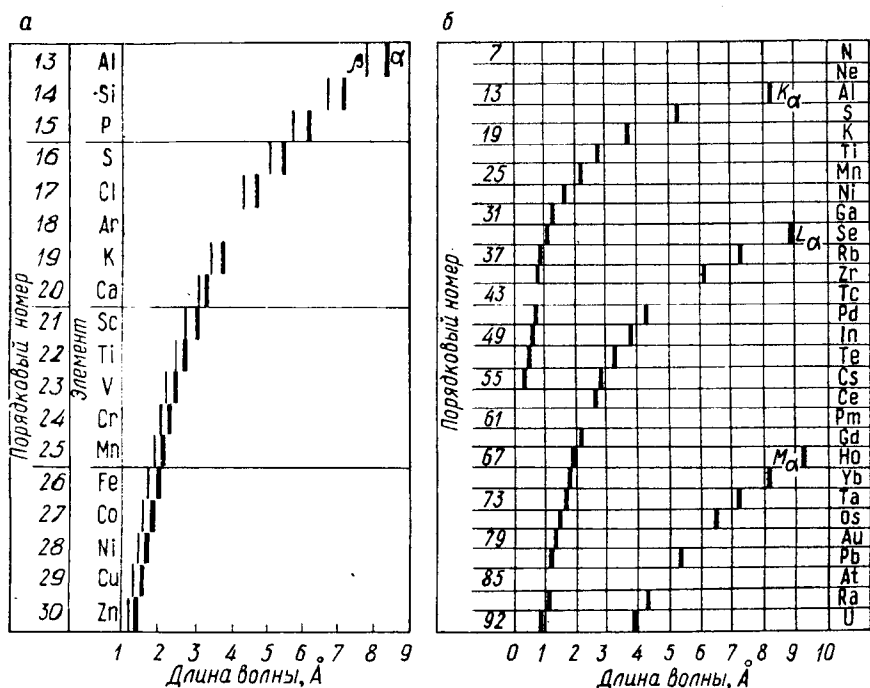


Рис. III.10. Структура спектральных серий рентгеновского излучения различных элементов:

a — K_α - и K_β -линии для элементов с порядковым номерами $Z = 13 \div 30$; b — α -линии серий K , L , M .

аналогичную структуру, т. е. расположение линий (рис. III.10, a). Спектры легких элементов, занимающих начальную часть периодической системы, содержат только серию K ; в спектрах тяжелых элементов последовательно появляются серии L , M , N , O и P (рис. III.10, b). Характеристические рентгеновские спектры являются *атомным свойством*, они не изменяются даже в том случае, когда элемент вступает в химическое соединение.

§ III.5. Закон Мозли. Порядковый номер элементов

Покрывая антикатод простым или сложным веществом, содержащим данный элемент, можно получить характеристические рентгеновские спектры элементов периодической системы в том

порядке, как они в ней расположены. Сопоставление этих спектров позволяет заключить, что с увеличением порядкового номера элемента расположение линий определенной серии характеристического рентгеновского спектра смещается в сторону меньших длин волн. При этом это смещение происходит с соблюдением следующей закономерности: всякий раз удовлетворяется условие

$$\sqrt{Z+1\nu'} - \sqrt{Z\nu'} = \sqrt{Z\nu'} - \sqrt{Z-1\nu'}, \quad (\text{III.8})$$

где ν' — волновое число, равное $1/\lambda$ см⁻¹, определяется количеством волн при длине λ , укладывающихся на 1 см; Z — порядковый номер элемента в периодической системе химических элементов.

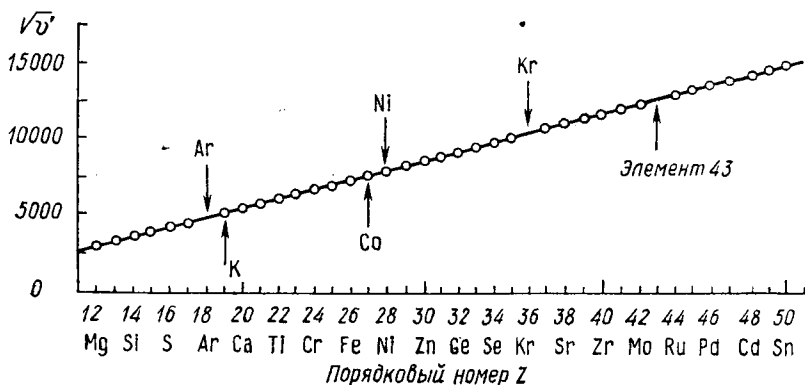


Рис. III.11. График линейной зависимости между $\sqrt{\nu'}$ и Z для K_{α} -линий характеристического рентгеновского спектра элементов.

Иначе говоря, разности значений корней квадратных из волновых чисел аналогичных линий одноименной серии характеристического рентгеновского спектра любых двух соседних элементов равны между собой. Эта закономерность была вскрыта в 1913 г. Мозли. Он обнаружил также, что значения корней квадратных из волновых чисел ($\sqrt{\nu'}$) характеристического рентгеновского спектра элементов ложатся на прямую линию (рис. III.11), если элементы расположить в том порядке, как они размещены в таблице элементов Менделеева. Отсюда следует, что величина $\sqrt{\nu'}$ представляет собой линейную функцию порядкового номера элемента Z в периодической системе. Установленная линейная зависимость, в которой $\sqrt{\nu'}$ есть функция Z , позволяла утверждать, что порядковый номер элемента — величина не случайная (иначе не было бы линейной зависимости), а отражающая существенное свойство элементов.

Опыты Мозли и исследования Резерфорда давали основание полагать, что порядковый номер элемента соответствует положи-

тельному заряду ядра. Так, в 1914 г. был установлен закон Мозли: *корень квадратный из волнового числа определенной линии характеристического рентгеновского спектра является линейной функцией порядкового номера элемента в периодической системе, или величины заряда ядра атома.* Математическое выражение закона применительно к любой из серий следующее:

$$\sqrt{\nu'} = a(Z - b), \quad (\text{III.9})$$

где a — переменный коэффициент, значения которого для различных линий внутри серии неодинаковы; b — константа, характерная для каждой серии спектра; для серии K она равна 1, а для серии L — 7,4.

Константа отражает экранирование ядра электронными слоями, что ведет к ослаблению электростатического взаимодействия ядро — электрон (заряд ядра приравнивается к эффективному заряду $Z - b$).

Нетрудно видеть, что уравнение (III.9) есть уравнение прямой, которое в упрощенном виде можно представить как $y = ax - ab$ или $y = ax - c$, положив $\sqrt{\nu'} = y$, $Z = x$ и $ab = c$.

Соответствие порядкового номера заряду ядра было подтверждено экспериментально путем рассеивания α -частиц металлической фольгой (см. § III.2).

Наряду с тем что закон Мозли сыграл определенную роль в установлении факта соответствия номера элемента заряду ядра, он явился подтверждением порядка расположения Менделеевым элементов в его таблице. С одной стороны, закон позволил окончательно утвердить наличие в природе еще неизвестных элементов, существование которых считалось вероятным на основании периодического закона, с другой — показал невозможность существования элементов, например, между водородом и гелием. Из графика, изображенного на рис. III.11, видно отсутствие элемента № 43 — технеция (Tc).¹ Существование Tc предвидел Менделеев на основании открытого им периодического закона (в таблице элементов Tc был обозначен им как гипотетический элемент эка-марганец, что означает *первый за марганцем* в подгруппе последнего).

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН. АТОМНОЕ ЯДРО

Закон периодичности лежит в основе всей химии и является теоретическим обобщением в учении о строении и свойствах материи.

¹ Технеций — элемент, «вымерший» на Земле в результате радиоактивного распада. Его присутствие в земной коре обусловлено спонтанным делением урана. Искусственно получается вследствие накопления в ядерных (урановых) реакторах в виде изотопа технеция-99.

§ III.6. Изотопы и изотопный эффект. Изобары

Как уже отмечалось (см. § III.3), ядра атомов состоят из протонов и нейтронов. Физическими методами установлено, что при одинаковом числе протонов в ядре число нейтронов в нем может быть разным. Следовательно, атомы одного и того же элемента могут иметь различную массу. Это так называемые *изотопы*. Термин изотоп означает равносторонний, находящийся в том же самом месте (клетке) периодической системы. Масса изотопов и их соотношение в природных элементах могут быть определены с помощью масс-спектрометрии.

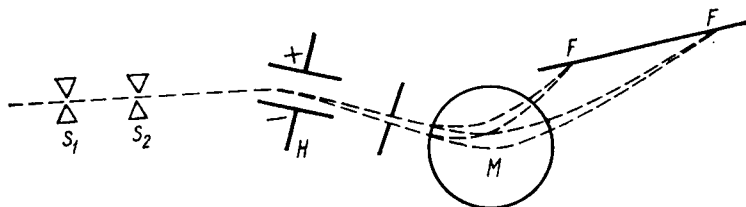


Рис. III.12. Масс-спектрограф Астона:

S_1 и S_2 — диафрагмы для выделения параллельного пучка лучей; H и M — соответственно электрические и магнитные поля; FF — фотопластинка.

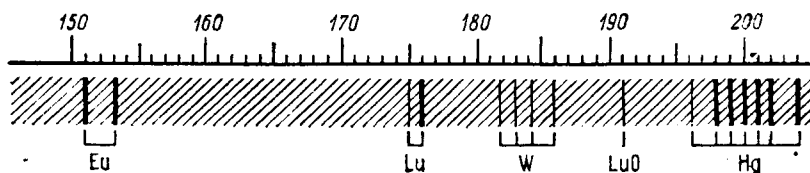


Рис. III.13. Масс-спектр препаратов лютеция (Lu) и европия (Eu), взятых в виде оксалатов. Заметны линии изотопа ртути (из манометра) и вольфрама (от анода).

Каналовы лучи (см. § III.1) по своей природе являются положительно заряженными ионами. В подобные ионы можно перевести атомы практически любого элемента (обычно путем испарения металла анода или соли исследуемого элемента, осажденной на нити накаливания). Каналовы лучи могут быть изучены в закатодном пространстве, т. е. в пространстве после прохождения каналов катода. Под воздействием электрического и магнитного полей заряженные частицы отклоняются по-разному. Величина их отклонения при одинаковом заряде и прочих равных условиях определяется массой (частицы с большей массой испытывают меньшее отклонение от прямолинейного пути). Воздействуя последовательно на ионы электрическим и магнитным полями с взаимно перпендикулярным направлением их силовых линий (рис. III.12), частицы с одинаковой массой можно сконцентрировать в одном месте (черточке — линии) фотографической пластинки и получить таким образом *масс-спектр*. Для нахождения массы исследуемого изотопа его масс-спектр получают на пластинке, предварительно градуированной с помощью изотопов известной массы (рис. III.13). Масс-спектр позволяет определить также и изотопный состав элементов, т. е. число атомов изотопа, выраженное в процентах к общему числу атомов всех изотопов данного элемента, по интенсивности

почернения различных полос на фотопластинке. Описанный прибор носит название *масс-спектрографа*. В настоящее время используются более совершенные приборы — *масс-спектрометры*, отличающиеся тем, что регистрация массы изотопов (в виде ионов) производится электрическими методами (фиксируют максимумы ионных токов).

Масс-спектрометрия дает возможность определять и массу молекул, предварительно ионизированных.

Таким образом, *изотопами называются разновидности одного и того же элемента, ядра атомов которых отличаются массовыми числами, но имеют один и тот же заряд (порядковый номер)*.

Различают элементы *моноизотопные*, или «чистые», состоящие из однородных атомов, и *полиизотопные*, так называемые элементы-плеяды, в состав которых входит несколько изотопов. К моноизотопным элементам относятся F, Al, Be, Na, P, Sc, Mn, Co, As, Au, Bi, I, Cs и др. Большинство химических элементов полиизотопны. Число устойчивых изотопов у элементов меняется от 1 до 10 (у олова). Например, природный кислород состоит из смеси трех устойчивых изотопов ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O с преобладающим содержанием (99,76%) самого легкого из них; углерод — из двух — ^{12}C и ^{13}C , водород — из двух — протия ^1H и дейтерия ^2H , или D.

Существует также третий изотоп водорода — тритий (^3H , или T). Он радиоактивен, образуется в атмосфере, вероятно, из азота в ядерной реакции под действием нейтронов космических лучей и содержится в количестве $\approx 4 \cdot 10^{-15}$ ат. %.

Поскольку элементы состоят из смеси изотопов, то это служит одной из причин выражения атомных масс элементов дробными числами. Например, средний ¹ атомный вес ² хлора при относительном содержании 75,53% изотопа с атомной массой 34,964 и 24,47% с массой 36,961 у. е. определяется из соотношения

$$\text{атомный вес} = \frac{34,964 \cdot 75,53 + 36,961 \cdot 24,47}{100 (= 75,53 + 24,47)} = 35,453 \text{ у. е.}$$

Характерно, что изотопный состав природных элементов не всегда одинаков. Например, кислород воды тяжелее атмосферного кислорода вследствие увеличенного содержания тяжелого изотопа ^{18}O . В целом же на Земле изотопный состав природных элементов практически постоянен.

Итак, совокупность изотопов образует элемент; поэтому *химическим элементом является вид атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра*. Например, таллий ($Z=81$) представлен двумя природными изотопами ^{203}Tl и ^{205}Tl , неон ($Z=10$) состоит из трех изотопов ^{20}Ne , ^{21}Ne и ^{22}Ne и т. д.

¹ В математическом отношении термину *средний* должен быть предпочтен термин *средневзвешенный*, как наиболее отражающий сущность явления.

² Средняя атомная масса часто называется *атомным весом*.

Изотопы могут быть *стабильными* и *радиоактивными, природными* и *искусственно полученными*. В настоящее время известно около 280 стабильных природных изотопов и почти 1500 радиоактивных, называемых также радиоизотопами.

Атомы изотопов имеют не только равное количество электронов, но и идентичную структуру электронных оболочек, поэтому изотопы и их соединения практически одинаковы по химическим свойствам и более отличаются по физическим, хотя и эта разница не бывает резко выраженной. Только в тех случаях, когда массы атомов изотопов сильно разнятся, что в наибольшей мере свойственно изотопам легких элементов (например, атомная масса дейтерия составляет 200% от массы атома протия), наблюдается заметное различие свойств как самих изотопов, так и соединений, ими образуемых. Отклонение в свойствах изотопов, обусловленное различием атомных масс, называется *изотопным эффектом*. Рассмотрим изотопный эффект на примере водорода (табл. III.2), поскольку массы его природных изотопов различаются значительно больше, чем массы изотопов любого другого полиизотопного элемента.

Табл. III.2. Физические свойства легкой (обыкновенной) и тяжелой (дейтериевой) воды

Показатели	Вода	
	легкая	тяжелая
	H ₂ O	D ₂ O
Молекулярный вес, у. е.	18,015	20,031
Плотность при 25 °С, кг/м ³	996,78	1104,2
Температура, °С		
замерзания (плавления) при 1 атм	0	3,813
кипения при 1 атм	100	101,43
наибольшей плотности	3,98	11,6
Давление пара, мм рт. ст.		
при 25 °С	23,75	20,05
при 100 °С	760	719,6
Растворимость, г NaCl в 100 г воды	35,9	30,5

Как видно из таблицы, тяжелая вода существенно отличается от обыкновенной, особенно по показателям плотности, температуры плавления льда, растворимости в ней солей и др. Наряду с этим она снижает скорость течения многих реакций, оказывает угнетающее действие на живые организмы. Например, семена растений в тяжелой воде не прорастают, а обитатели воды (черви, рыбы) в ней погибают. Содержание тяжелой воды в природ-

ной составляет около 0,02%. Тяжелую воду получают длительным электролизом обычной воды. В процессе электролиза D⁺-ионы разряжаются труднее, чем H⁺-ионы, и вода все время обогащается тяжелой водой. Из 1 т обычной воды можно получить 10 мл тяжелой воды высокой степени чистоты.

Заметны различия физических свойств у изотопов водорода и в виде простых веществ. Например, температура плавления и кипения у дейтерия на несколько градусов выше, чем у протия; сильно отличаются (на 90 кал/г) теплоты возгонки.

Наличие изотопного эффекта используется для разделения изотопов, последующего их изучения и использования. В науке и технике, сельском хозяйстве и медицине находят широкое применение стабильные и радиоактивные изотопы, природные и искусственные.

Изобарами называют атомы разных элементов с одинаковым массовым числом. Например, ${}^{58}_{26}\text{Fe}$ и ${}^{58}_{28}\text{Ni}$, ${}^{228}_{88}\text{Ra}$ и ${}^{228}_{89}\text{Ac}$.

§ III.7. Периодический закон

В 1869 г. Д. И. Менделеев в «Журнале русского химического общества» опубликовал статью, посвященную опыту систематики элементов, в которой утверждал, что «элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств». Развивая открытую периодичность изменения свойств элементов, явившуюся впоследствии фундаментальной теорией химии, Менделеев в 1871 г. в своих знаменитых «Основах химии» поместил таблицу химических элементов, состоявшую из 12 горизонтальных рядов и 8 групп. Номер группы соответствовал высшей валентности элементов по кислороду. Группы подразделялись на главные и побочные подгруппы, а VIII группа содержала переходные элементы. Сформулированный Менделеевым *периодический закон*, отражавший характер изменения свойств элементов в разработанной им таблице элементов, гласил: свойства элементов, а следовательно, и свойства образуемых ими простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от их атомных весов.

Из того обстоятельства, что большинство элементов полиизотопны, следует вывод, что масса атома есть величина *переменная* для данного элемента. Более того, могут быть разные элементы с одинаковой массой их атомов (изобары). *Постоянной* для любого элемента является величина заряда его атомов. Вот почему природа элементов определяется не массой атома, а зарядом его ядра, или, что то же, порядковым номером элемента. Поэтому периодический закон принимает иную формулировку: *химические свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от величин заряда ядер их атомов, или порядкового номера элементов.*

В периодической системе элементов (см. лицевой форзац) имеют место четыре случая, когда последовательность размещения элементов не соответствует возрастанию их атомных масс, а именно: аргон с атомной массой 39,9 помещен в таблицу раньше калия (атомная масса 39,1), то же самое характерно для элементов кобальт — никель, теллур — йод, торий — протактиний. Расположение же элементов в системе по возрастанию порядкового номера не знает исключений, ибо у каждого предшествующего элемента в поименованных парах положительный заряд ядра на единицу меньше.

Систематика элементов по порядковому номеру, так же как и по атомной массе, не объясняет причину периодичности, поскольку и атомная масса и порядковый номер в таблице элементов изменяются монотонно (атомная масса от 1 до ≈ 264 , а порядковый номер от 1 до 104), тогда как химические свойства элементов — периодически. Как будет показано далее (см. § III.26), в основе периодического изменения свойств элементов лежит электронная структура атомов и, в частности, периодическое повторение электронной конфигурации внешнего уровня.

§ III.8. Устойчивые и неустойчивые ядра элементов

Изотопы и изобары некоторых элементов своим существованием обязаны радиоактивному распаду, наблюдающемуся у атомов с неустойчивыми ядрами. Состав и структура ядер атомов изотопов различных элементов неодинаковы. Выделяют, например, ядра легких элементов, в которых соотношение нейтронов и протонов $N/Z \cong 1$, и ядра тяжелых элементов с N/Z , достигающим 1,6. Между нуклонами в ядрах атомов проявляются двоякого рода силы: с одной стороны, ядерные силы притяжения (протон — протон, протон — нейтрон, нейтрон — нейтрон), действующие на очень коротких расстояниях (радиус действия $\leq 1,4$ ферми; 1 ферми = 10^{-13} см), и с другой — электрические силы отталкивания (протон — протон), действие которых простирается на расстояния в 100 000 раз и больше, чем ядерные. Ядерные силы колоссально велики. Результатом их сжимающего действия является реализация огромных плотностей.¹ Ядерные силы относятся к так называемым *сильным взаимодействиям*. Электрические силы принадлежат к другого рода взаимодействию и тоже играют существенную роль, ибо большинство элементарных частиц имеет электрический заряд. По мере возрастания порядкового номера элементов соотношение N/Z увеличивается и достигает 1,5 у полония ($Z=84$). Это служит одной из причин утраты ядром устойчивого состояния. (Стабильность изотопов обусловлена сложной зависимостью энергии связи ядра от числа протонов и нейтронов в нем.)

¹ Обыкновенная игла, изготовленная из ядерного вещества, имела бы вес порядка миллиона тонн.

Элементы, ядра которых характеризуются $Z \geq 84$, радиоактивны. Значения Z и N для прочности ядер очевидны. Так, если ядра образованы четным числом протонов Z и нейтронов N (четно-четные ядра; в этом случае число нуклонов A также четное), то такие ядра наиболее прочны, например $^{16}_8\text{O}$, $^{28}_{14}\text{Si}$ и другие, а элементы наиболее распространены в природе. Менее прочны ядра с нечетным числом протонов (тоже нуклонов A). Очень прочны ядра, содержащие 2, 8, 14, 20, 28, 50 и 82 протона или нейтрона и 126 нейтронов. Эти числа получили название *магических чисел*, а ядра — *магических ядер*. Для магических ядер, согласно оболочечной модели ядра, характерна полная укомплектованность ядерных оболочек нуклонами. Например, магическими по числу протонов являются $^{28}_{28}\text{Ni}$, $^{50}_{50}\text{Sn}$ и $^{82}_{82}\text{Pb}$; по числу нейтронов $^{88}_{50}\text{Sr}$, $^{90}_{50}\text{Zr}$, $^{138}_{56}\text{Ba}$ и др. Дважды магические (по числу протонов и нейтронов) ^4_2He , $^{16}_8\text{O}$, $^{28}_{14}\text{Si}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$ и $^{208}_{82}\text{Pb}$.

§ III.9. Энергия связи. Дефект массы

Прочность ядра характеризуется полной энергией его связи, т. е. той суммарной энергией, которую необходимо затратить, чтобы разъединить все нуклоны ядра. Полная энергия связи соответствует энергии, выделяющейся при образовании ядра, и эквивалентна *дефекту массы*, т. е. уменьшению массы системы по сравнению с суммарной массой составляющих ее элементарных частиц, взятых в отдельности. Пусть $\sum m_i$ — суммарная масса i нуклонов, составляющих ядро, взятых в отдельности, m — масса этих же нуклонов в образовавшемся ядре, тогда дефект массы Δm можно выразить как $\Delta m = \sum m_i - m$, а энергию, высвобождающуюся при образовании ядра, ΔE . Пользуясь универсальным соотношением теории относительности (см. § II.1), имеющим вид $E = mc^2$ ($\Delta E = \Delta mc^2$), дефект массы можно выразить как $\Delta m = \Delta E/c^2$. Здесь ΔE соответствует полной энергии связи ядра.

Дефект массы для разных элементов и изотопов различен и во многих случаях (в том числе для легких и тяжелых элементов) близок к 1%. Полная энергия связи нуклонов разных ядер вследствие различия дефектов масс неодинакова. Для сравнительной характеристики энергии связи между нуклонами в различных ядрах пользуются *удельной энергией связи*, т. е. энергией связи, приходящейся на один нуклон ядра.

В качестве примера приведем расчет величин энергии связи ядра и удельной энергии связи для атома гелия, ядро которого ^4_2He состоит из двух протонов и двух нейтронов. Для него $\sum m_i = 2m_p + 2m_n = 2 \cdot 1,007277 + 2 \cdot 1,008665 = 4,031884$ а. е. м. (у. ш.). В действительности же масса гелиона ^4_2He $m = 4,00047$ а. е. м., откуда следует, что дефект ядерной массы $\Delta m = \sum m_i - m = 4,03188 - 4,00047 = 0,03141$ а. е. м. Пользуясь соотношением

1 у. е. = $1,66043 \cdot 10^{-27}$ кг и коэффициентом перехода от массы к энергии, равным $5,61 \cdot 10^{29}$ МэВ/кг¹, вычислим величину полной энергии связи ΔE , соответствующую Δm :

$$\Delta E = \Delta m \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 5,61 \cdot 10^{29} = 0,03141 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 5,61 \cdot 10^{29} = 29,25 \text{ МэВ.}$$

Тогда удельная энергия связи $E_{уд}$ определится как

$$E_{уд} = E/A = 29,25 : 4 = 7,31 \text{ МэВ}$$

(здесь A — число нуклонов в ядре, массовое число).

Удельную энергию связи выражают также в массовых единицах $\Delta m/A$, т. е. дефектом массы на один нуклон. Величина $\Delta m/A$ с увеличением порядкового номера элемента быстро возрастает до максимума у Ni (напомним, что Ni обладает магическим ядром по числу протонов), а затем постепенно падает. Из этого следует, что ядра элементов, массы которых отвечают средним величинам, весьма прочны. Из легких элементов наиболее прочным ядром обладает гелий.

Удельная энергия связи $\Delta m/A$, приходящаяся на каждый нуклон, у некоторых изотопов (O, Bi) имеет большее значение, чем у He. Однако из этого вовсе не вытекает, что ядра их более устойчивы. Если бы для этих элементов величина $\Delta m/A$ не была больше, чем у ядра гелия, тогда был бы возможен распад, например ядра изотопа кислорода ^{16}O на ядра гелия (гелионы): $^{16}\text{O} \rightarrow 4 \cdot ^4\text{He}$.

О величине энергии связи нуклонов ядра (энергии образования ядра) можно составить представление из следующего расчета применительно к ядру атома гелия.

Дефект массы в пересчете на грамм-атом гелия, т. е. на образование 4 г его, составляет $\Delta m' = 0,03141$ г, а выделяющаяся энергия $\Delta E' = \Delta m' c^2 = 0,03141 \cdot 10^{-3} (3 \cdot 10^8)^2 = 0,2827 \cdot 10^{13}$ Дж, что эквивалентно 785 000 кВт·ч электроэнергии.

Дефект массы является второй причиной дробных значений атомных масс, вследствие которой даже отдельные изотопы не имеют целочисленных значений атомной массы. Именно поэтому массовое число, которым характеризуется сумма масс протонов и нейтронов в ядре, берется как ближайшее целое число от значения атомной массы изотопа.

¹ Энергия связи в ядрах обычно выражается в электрон-вольтах (эВ). Электрон-вольт — энергия, которую приобретает заряд в одну элементарную единицу (например, электрон) под действием ускоряющей разности потенциалов $U = 1$ В. Вообще же энергия заряженной частицы, приобретаемая ей при движении в электрическом поле, равна произведению заряда на разность потенциалов начальной и конечной точек пути. Следовательно, электрон, ускоренный разностью потенциалов U В, имеет энергию U эВ; двухзарядный ион, подвергнутый ускоряющему действию того же поля, будет обладать энергией $2U$ эВ и т. д. В практике используют единицу, в 10^6 раз большую — мегаэлектрон-вольт (МэВ). Здесь мега — десятичная приставка (см. прил. 1).

§ III.10. Радиоактивный распад атомных ядер. Превращение элементов и правило сдвига

Как уже отмечалось (см. § III.3), превращение элементов происходит при изменении состава ядра, т. е. в ядерной реакции. Следствием проявления радиоактивности также является превращение одного элемента в другой.

Различают естественную радиоактивность и искусственную. Явление самопроизвольного распада ядер природных элементов носит название *естественной радиоактивности*. Например, ядро изотопа радия ${}^{226}_{88}\text{Ra}$, излучая α -частицу, в ядерной реакции превращается в ядро атома радона:



В ядерных реакциях, обусловленных естественной радиоактивностью, исходное «материнское» ядро превращается в промежуточное или конечное «дочернее» ядро.

Радиоактивность может проявляться и у искусственно полученных элементов. Например, продуктом ядерной реакции



является радиоактивный изотоп азота ${}^{13}\text{N}$, который далее в результате самопроизвольного распада превращается в устойчивый изотоп углерода. Наблюдаемая радиоактивность у искусственно полученных элементов и есть *искусственная радиоактивность*. Искусственная радиоактивность была открыта в 1934 г. И. и Ф. Жолио-Кюри в ядерных реакциях типа (α, n) : ${}^{10}\text{B} (\alpha, n) {}^{13}\text{N}$ и ${}^{27}\text{Al} (\alpha, n) {}^{30}\text{P}$.

Между природной и искусственной радиоактивностью нет принципиальных различий.

Известны три основных типа радиоактивного распада: α -распад, β -распад и спонтанное деление.

В процессе α -распада ядро атома самопроизвольно испускает α -частицу, состоящую из двух протонов и двух нейтронов (ядро гелия ${}^4_2\text{He}$), что может быть изображено в общем виде следующим уравнением:



Излучение α -частицы приводит к образованию нового элемента с порядковым номером на 2 и с атомной массой на 4 единицы меньше. Примером такого процесса может служить радиоактивный распад радия [см. уравнение (III.10)] и урана с последующим превращением его в радиоактивный торий:



β -Распад связан с самопроизвольным испусканием ядром атома электрона (1) или позитрона (2) либо захватом ядром

электрона с одной из ближайших электронных оболочек (3). Во всех этих случаях имеет место взаимное превращение нуклонов в ядре.

1. Электронный β -распад, или β^- -распад:

$$n \rightarrow p + e^- + \tilde{\nu}; \quad (\text{III.14})$$

испускаются электрон и антинейтрино $\tilde{\nu}$. Например:

$${}_{90}^{234}\text{Th} = {}_{91}^{234}\text{Pa} + e^- + \tilde{\nu} \text{ (естественная радиоактивность); } (\text{III.15})$$

$${}_{11}^{24}\text{Na} = {}_{12}^{24}\text{Mg} + e^- + \tilde{\nu} \text{ (искусственная радиоактивность)}. (\text{III.16})$$

2. Позитронный β -распад, или β^+ -распад:

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu; \quad (\text{III.17})$$

испускаются позитрон и нейтрино. Позитрон e^+ — элементарная частица с массой, равной массе электрона, и зарядом, одинаковым по величине с электронным, но противоположным по знаку. Нейтрино — элементарная частица, лишенная заряда и массы покоя (см. § III.1). Например,

$${}_{7}^{13}\text{N} = {}_{6}^{13}\text{C} + e^+ + \nu. \quad (\text{III.18})$$

3. Электронный захват, или E -захват:

$$p + e^- = n + \nu. \quad (\text{III.19})$$

Захватывается электрон с ближайшего к ядру K -слоя либо реже — с более удаленных L - и M -слоев (соответственно K -, L - и M -захват или E -захват в общем случае). Например,

$${}_{34}^{72}\text{Se} + e^- = {}_{33}^{72}\text{As} + \nu. \quad (\text{III.20})$$

Местоположение в периодической системе образующихся в результате α - и β -распада элементов определяется правилом сдвига.¹

α -Распад ведет к образованию дочернего ядра, заряд которого на две, а массовое число — на четыре единицы меньше исходного, что соответствует изотопу нового элемента, имеющего порядковый номер в периодической системе элементов на два номера меньший. При β^- -распаде заряд дочернего ядра увеличивается на единицу при сохранении неизменным массового числа, что отвечает образованию изотопа нового элемента, местоположение которого в периодической системе элементов определяется порядковым номером на единицу больше исходного.

Испускание позитрона или захват ядром электрона обуслов-

¹ Правило сдвига было сформулировано Ф. Содди и К. Фаянсом для α -распада и электронного β -распада. В последующем оно было дополнено в части позитронного распада и E -захвата.

ливают понижение заряда образовавшегося ядра на единицу при неизменном массовом числе. Это соответствует изотопу нового элемента, порядковый номер которого (и место в периодической системе элементов) на единицу меньше исходного.

α -Распад свойствен в основном природным радиоактивным элементам, а β^+ -распад и E -захват — искусственно полученным радиоактивным изотопам. β^- -Распад присущ элементам, обладающим как естественной, так и искусственной радиоактивностью. В исключительных случаях у природных радиоактивных элементов может иметь место E -захват, а α -распад относительно редко проявляется у искусственных.

Третьей разновидностью радиоактивного распада является *спонтанное деление* — самопроизвольный процесс расщепления ядер тяжелых элементов обычно на два осколка (реже — три, четыре), представляющие собой ядра элементов, занимающих середину периодической системы. Этот вид распада сопровождается излучением нейтронов и используется для получения атомной энергии (см. § VI.8). В качестве примера укажем, что спонтанному делению подвергаются ядра изотопов урана (^{238}U и ^{235}U), тория (^{230}Th , ^{232}Th) и др.

Радиоактивные превращения, как правило, не зависят от физического или химического состояния элемента, а также от присутствия других атомов. Однако такое обобщение не может быть распространено на все многообразие ядерных процессов. В некоторых случаях явления химического порядка могут вызвать ощутимые изменения отдельных характеристик (например, периода полураспада) радиоактивных превращений.

§ III.11. Единицы радиоактивности и период полураспада

Мерой радиоактивности является скорость, с которой распадаются ядра радиоактивных изотопов. Скорость в данном случае характеризуется числом распадающихся ядер в секунду или минуту. Поэтому активность выражают в единицах распад в секунду (система СИ). На практике часто используют внесистемные единицы радиоактивности — кюри (Ки или Ci), равную $3,7 \cdot 10^{10}$, т. е. 37 млрд. актов распада в секунду ($1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$), и резерфорд (рд), в 37 000 раз меньшую кюри и соответствующую распаду 10^6 ядер в секунду.

Кюри — большая единица, равная радиоактивности ~ 1 г радия-226, поэтому радиоактивность выражают также в долях кюри — мКи, мкКи (соответственно милликюри — 10^{-3} Ки и микрокюри — 10^{-6} Ки). Для выражения природной (или приобретенной) радиоактивности газов и жидкостей пользуются *удельной радиоактивностью*, т. е. радиоактивностью, отнесенной к единице объема или веса, например Ci/мл.

Рентген (р) — такая доза радиоактивности или рентгеновского излучения, которая будучи поглощенной сухим воздухом образует в 1 м^3 его при нормальных условиях $2,08 \cdot 10^{15}$ ионов каждого знака или $2,08 \cdot 10^9$ пар ионов в 1 см^3 .

Закономерности, проявляющиеся при радиоактивном распаде, позволяют считать, что в любую секунду распадается одна и та же доля (выражается *константой распада*) наличного количества радиоактивных атомов. Следовательно, число нераспавшихся

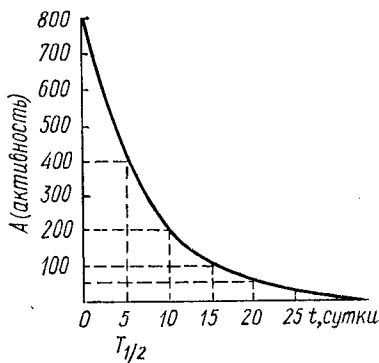


Рис. III.14. График спадания активности A во времени t β -радиоактивного изотопа ^{210}Bi (так называемый RaE). $T_{1/2}=5$ суток.

атомов в силу распада постоянно уменьшается со скоростью, определяемой константой распада, а активность излучателя снижается. Время, за которое активность снизится вдвое от первоначального значения, или, что то же, вдвое уменьшится первоначальное количество атомов радиоактивного изотопа, называется *периодом полураспада* и обозначается $T_{1/2}$. Период полураспада является мерой времени жизни радиоактивных изотопов и служит важной их характеристикой. На рис. III.14, представляющем собой график спадания активности во времени, показан характер этого изменения и отмечен период полураспада.

Величина $T_{1/2}$ может колебаться от долей секунды до многих миллиардов лет.

§ III.12. Ряды распада радиоактивных элементов

Если продукт распада неустойчивого ядра также неустойчив и снова распадается, в таком случае говорят о рядах распада. Начало ряду дает его родоначальник, обычно долгоживущий изотоп радиоактивного элемента, период полураспада которого достаточно большой, чтобы сохраниться на Земле за время ее существования (3÷3,5 млрд. лет). Ряд носит название элемента-родоначальника. Известны три *естественных радиоактивных ряда*, начало которым дают природные радиоактивные элементы: *ряд урана* (родоначальник ^{238}U), *ряд актиноурана* (родоначальник ^{235}U , или актиноуран AcU) и *ряд тория* (родоначальник ^{232}Th). Параллельно с естественными радиоактивными рядами существует *искусственный* четвертый ряд распада — *ряд нептуния* (родоначальник ^{237}Np). Изотоп нептуния ^{237}Np в природе образуется в результате вторичного происхождения (см. § III.13). Это «вымерший» элемент. Он, как и продукты его распада, получен искусственно.

Изотопы в естественных радиоактивных рядах распадаются по типу α - или β -распада, что ведет к образованию изотопов новых элементов (в соответствии с правилом сдвига). В качестве примера на рис. III.15 приведен природный радиоактивный ряд

Конечным продуктом распада в радиоактивном ряду урана является стабильный (устойчивый) изотоп свинца ^{206}Pb , в ряду актиноурана — ^{207}Pb , в ряду тория — ^{208}Pb и в ряду нептуния — ^{209}Bi .

§ III.13. Ядерная химия. Радиоэлементы, их синтез и положение в таблице

У некоторых элементов периодической системы все изотопы радиоактивны. Такие элементы называют *радиоактивными*; их именуют также *радиоэлементами*. К радиоэлементам относятся все элементы конца периодической системы, начиная с полония ($_{84}\text{Po}$) и далее, а также технеций ($_{43}\text{Tc}$), прометий ($_{61}\text{Pm}$).

Различают *природные* и *искусственные* радиоэлементы, *доурановые* ($Z = 84 \div 91$) и *заурановые*, или *трансурановые* ($Z = 93 \div 105$). Природные элементы — технеций ($_{43}\text{Tc}$), прометий ($_{61}\text{Pm}$), полоний ($_{84}\text{Po}$), аstat ($_{85}\text{At}$), радон ($_{86}\text{Rn}$), франций ($_{87}\text{Fr}$), радий ($_{88}\text{Ra}$), актиний ($_{89}\text{Ac}$), торий ($_{90}\text{Th}$), протактиний ($_{91}\text{Pa}$), уран ($_{92}\text{U}$), нептуний ($_{93}\text{Np}$), плутоний ($_{94}\text{Pu}$). Некоторые из этих элементов, например нептуний, плутоний, технеций, до открытия их в земной коре были получены искусственным путем. Они являются элементами *вторичного происхождения*, т. е. образующимися при распаде естественно-радиоактивных элементов. Их количества ничтожно малы. Например, содержание нептуния как примеси к урану составляет 1 атом на $5,5 \cdot 10^{11}$ атомов урана. Содержание в земной коре франция, также являющегося элементом вторичного происхождения, оценивается граммами. Большинство трансурановых радиоэлементов искусственны.

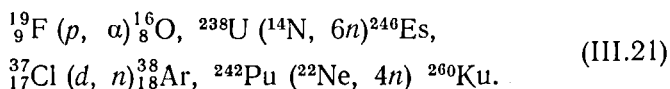
Сейчас насчитывается почти 1500 радиоактивных изотопов (радиоизотопов), из них около 50 природных, остальные искусственно полученные. Последние известны для всех элементов периодической системы.

В начале XX в. в связи с изучением свойств незадолго до этого открытых естественно-радиоактивных элементов определилась новая ветвь химии — *радиохимия*. Круг рассматриваемых ею вопросов постепенно расширялся. В настоящее время она занимается изучением химических свойств радиоизотопов, разрабатывает способы выделения и идентификации их, исследует их поведение в ядерных реакциях. Радиохимия дала начало *ядерной химии*, одной из основных задач которой наравне с ядерной физикой является исследование превращений атомных ядер.

Получив искусственные элементы, человечество решило одну из сложнейших задач природы, открыв тем самым новую эпоху в науке и жизни — эпоху могущественного властвования человека над природой. Как уже отмечалось (см. § III.3), взаимопревращение элементов осуществляется лишь в ядерных реакциях благодаря изменению состава ядра атома. Для этого нужно бомбардировать ядро атома частицами с большой кинетической энергией, чтобы преодолеть потенциальный барьер кулоновских сил

отталкивания ядра. α -Частицы (гелионы), достигающие скорости 20,6 тыс. км/с, обладают необходимой энергией и потому способны вызвать ядерную реакцию. Обстреливаемое ядро (ядро-мишень), поглощая α -частицу в ядерной реакции, превращается в составное ядро, так называемое компаунд-ядро, которое имеет повышенный запас энергии за счет кинетической энергии, доставляемой α -частицей. В результате такое ядро становится возбужденным и как следствие неустойчивым (*метастабильным*). Оно распадается, испуская вторичную частицу и образуя дочернее ядро, обычно соответствующее изотопу нового элемента. Так происходит трансформация одного элемента в другой.

В ядерных реакциях в качестве бомбардирующих частиц («ядерных снарядов») часто используют нейтроны. Будучи электронейтральными, они не испытывают отталкивания ядра-мишени и легко в него проникают, а потому могут обладать меньшими энергиями, чем заряженные частицы. Наряду с гелионами и нейтронами в качестве атакующих частиц используют также протоны (${}^1_1\text{H}$); дейтроны (d , ${}^2_1\text{D}$), являющиеся ядрами дейтерия; электроны, фотоны. Для того чтобы сообщить протонам, дейтронам или α -частицам необходимую энергию и, следовательно, способность внедряться в ядра, их ускоряют до высоких энергий (скорость протонов, например, $\geq 40\,000$ км/с) в специальных устройствах — ускорителях, называемых *циклотронами* и *фазотронами*. Электроны высоких энергий получают с помощью *бетатронов* и *синхротронов*. Примерами ядерных реакций с использованием различных действующих частиц могут служить следующие:



Элемент курчатовий ${}_{104}\text{Ku}$ был получен в 1964 г. в лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) в г. Дубна (СССР) Г. Н. Флеровым с сотрудниками и назван в честь акад. И. В. Курчатова.

Теоретические расчеты приводят к выводу о возможности синтеза относительно устойчивых ядер с большими значениями Z ($Z=110, 114$ и др.), что предполагает бомбардировку ядер-мишеней, например трансурановых элементов, ускоренными тяжелыми ионами, ядра которых обогащены нейтронами (${}^{48}\text{Ca}$ и др.).

В левом столбике полученные изотопы кислорода и аргона стабильны и существуют в природе, в правом — продукты реакции радиоактивны, претерпевают дальнейший распад и в природе не существуют. Таким образом, ядерная физика и ядерная химия открыли неизвестные в природе элементы, называемые *искусственными*, которые открыть другими способами не представляется возможным.

При искусственном синтезе элементов часто получают новый элемент в количестве нескольких десятков атомов. К тому же

изотопы элемента имеют ограниченную продолжительность жизни (например, $T_{1/2}$ изотопа $^{260}_{104}\text{Ku}$ равен 0,1 с). Идентификация элемента и изучение его химических свойств в этих условиях — сложная и трудная задача. Однако в настоящее время ядерная физика и радиохимия такими методами владеют.

Благодаря открытию новых элементов стало возможным заполнить существовавшие до тех пор пустые места в периодической системе, в частности, места для элементов с порядковыми номерами 43 (технеций), 61 (прометий), 85 (астат) и 87 (франций). Этот факт еще раз подтвердил могущество периодического закона.

Элементы торий ($_{90}\text{Th}$), протактиний ($_{91}\text{Pa}$) и уран ($_{92}\text{U}$) вместе с трансурановыми элементами ($Z=93\div 103$) в силу аналогии их свойств в трехвалентном состоянии с *лантаноидами* и подобия электронной структуры объединяют в совокупность из 14 элементов, называемую *актиноидами* (актиноидная теория Г. Сиборга). Имеются и другие варианты строения конца периодической системы, например размещение лантанондов и актиноидов в соответствующие группы, в третьи подгруппы, подобно размещению *d*-элементов в побочных подгруппах (советский ученый В. К. Григорович).

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ИХ ПРИЛОЖЕНИЕ К СТРОЕНИЮ АТОМА

С открытием электрона и протона были предложены различные варианты атомных моделей: В. Томсон (1901), Дж. Дж. Томсон (1902), П. Ленард (1903), Х. Нагаока (1904). В 1911 г., опираясь на взгляды предшественников, а также результаты своих опытов, Э. Резерфорд предложил ядерную (планетарную) модель атома. По Резерфорду, атом — это образование, в центре которого находится очень малых размеров положительно заряженное ядро с зарядом $+Ze$, где сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра по планетарным орбитам вращаются Z электронов, электростатически взаимодействующих с ядром. В этих условиях атом представляет собой электромагнитную систему, в целом электронейтральную. Однако эта модель с самого начала пришла в противоречие с фактами. Прежде всего она не могла объяснить устойчивости атома. Из нее также вытекало, что атомы в нормальном состоянии должны испускать сплошной спектр. Между тем известно, что в нормальном состоянии атомы не образуют оптические спектры. Кроме того, элементы в газообразном состоянии, когда образуемый ими спектр является отражением свойств отдельных атомов, дают линейчатый, а не сплошной спектр. Предложенная Резерфордом модель атома не могла устранить этих затруднений. Это говорило о том, что законы классической механики и электродинамики, установленные для

частиц и зарядов макроскопических масштабов, не отражают существенных свойств микромира. Пользуясь этими законами, нельзя исчерпывающе описать движение электрона в атоме.

В 1913 г. датский ученый Н. Бор предложил теорию строения атома водорода, которая основывалась на квантовой теории и атомной модели Резерфорда. Одним из основных положений этой теории является дискретность изменения внутренней энергии атомов.

§ III.14. Дискретность изменения внутренней энергии атомов

Согласно принципам классической механики, энергия E в какой-либо макросистеме может изменяться непрерывно, дифференциально, т. е. приращением бесконечно малых величин ΔE :

$$E' = E + \Delta E. \quad (\text{III.22})$$

В квантовой механике, принципы которой распространяются на микромир, изменение энергии скачкообразно:

$$E'' = En = h\nu n, \quad (\text{III.23})$$

здесь n — любое целое число 1, 2, 3 ...

Такое изменение энергии, где ее приращение происходит порциями определенной величины, является *дискретным*.

Дискретность изменения энергии в атомах может быть показана на опыте¹ путем измерения энергии, передаваемой электронами атомам при соударении. Для этого используют прибор, изображенный на рис. III.16, состоящий из

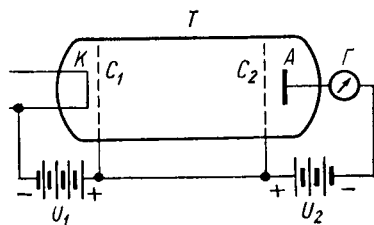


Рис. III.16. Устройство для демонстрации дискретного характера изменения внутренней энергии атома.

вакуумированной стеклянной трубки T , в которую введено небольшое количество атомоного газа (например, гелия) или атомоных паров какого-либо вещества (ртути, калия, натрия и т. д.); катода K и анода A ; металлических сеток C_1 и C_2 , включенных определенным образом в сети постоянного тока с напряжением U_1 и U_2 .

Нить катода нагревается и начинает испускать электроны, которые претерпевают ускоряющее действие электрического поля на участке KC_1 , приобретая энергию U_1 (в электрон-вольтах). На участке C_1C_2 вследствие того, что сетки находятся при одинаковом потенциале, электрическое поле равно нулю и энергия электрона не изменится за счет поля, но может измениться в результате соударения с атомами введенного вещества. Разность потенциалов U_2 , дей-

¹ Опыт Франка и Герца (1913), предпринятый для экспериментальной проверки дискретности изменения энергии.

вующая на участке C_2A , в отличие от предшествующего тормозит электроны; электрон совершает здесь работу U_2 против сил поля. Увеличивая U_2 , можно получить такое состояние, при котором электроны не будут достигать анода A , и тогда ток в гальванометре Γ исчезнет. Сила тока, следовательно, служит мерой числа электронов, достигающих поверхности анода. Наименьшее значение U_2 для этого случая будет запирающей разностью потенциалов. Если теперь допустить, что электрон не испытал столкновения с атомом введенного вещества на участке C_1C_2 и сохранил свою энергию U_1 , то запирающая разность потенциалов должна равняться ускоряющей, т. е. $U_2 = U_1$. Если же электрон испытал соударение с атомом и отдал ему часть энергии E , то запирающая разность потенциалов будет меньше ускоряющей $U_2 = U_1 - E$ (в вольтах). Таким образом, по величине превышения ускоряющей разности потенциалов над запирающей $U_1 - U_2 = E$ можно судить об энергии, отдаваемой электроном, или, что то же, энергии, воспринимаемой атомом при соударении.

Подобного рода опыты, проведенные с парами различных веществ, показали, что передача энергии от электрона к атому зависит от величины энергии электрона. Атомы ртути, например, не воспринимают энергию от электрона, если она меньше, чем 4,9 эВ, т. е. если $U_1 < 4,9$ В. Однако это не значит, что электроны в данном случае не сталкиваются с атомами ртути. Они сталкиваются, но это столкновение носит характер *упругого* соударения, в результате которого атом не приобретает энергии, а электрон ее не теряет ($U_2 = U_1$). И лишь по достижении электроном энергии 4,9 эВ потеря энергии им при соударении с атомом ртути становится равной этой величине (ток в гальванометре резко падает почти до нуля). Если теперь увеличить напряжение U_1 , то при значении 9,8 В ($4,9 \cdot 2 = 9,8$) наблюдается очередное резкое падение тока в гальванометре, что связано с потерей электроном энергии (*неупругий удар*) при соударении с атомом и в силу этого отсутствием способности совершить работу против сил поля на участке C_2A . Нетрудно видеть, что атом ртути от электрона воспринимает энергию порциями, кратными 4,9 эВ. Порция энергии в 4,9 эВ для атома ртути наименьшая.

Предельным случаем упругого удара является большая разница масс соударяющихся частиц, т. е. $m_2 \gg m_1$. При этом легкая частица (m_1), ударяясь о тяжелую (m_2), отскакивает от нее практически с той же скоростью, с которой на нее налетает. Атом ртути примерно в $366 \cdot 10^3$ раз тяжелее электрона, вот почему в описанных условиях столкновение электрона с атомом ртути воспроизводит этот предельный случай. По достижении электроном энергии 4,9 эВ столкновение становится неупругим. Атом ртути поглощает энергию электрона подобно тому, как сосуд с песком поглощает энергию падающей в него го-рошины.

Рассмотренное выше подтверждается тем фактом, что атом, испытывший неупругое столкновение и поглотивший энергию электрона, тотчас же ее излучает в виде кванта $h\nu$, практически равного энергии электрона eU_1 , т. е.

$$h\nu = eU_1. \quad (\text{III.24})$$

При этом появляется (испускается) спектральная линия с $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Длина волны, определенная в опыте, соответствует расчетной, если исходить из величины поглощенного кванта (III.24). Решая уравнения $c = \lambda\nu$ и $h\nu = eU_1$, найдем:

$$\nu = c/\lambda = \frac{eU_1}{h},$$

откуда

$$\lambda = \frac{ch}{eU_1} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 6,6 \cdot 10^{-34}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 4,9} = 2,537 \cdot 10^{-7} \text{ м},$$

или $2537 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2537 \text{ \AA} = 253,7 \text{ нм}$.

В аналогичных опытах установлено, что атомы калия принимают энергию порциями в 1,63 эВ, натрия — 2,12 эВ и т. д. В этом заключается *дискретность изменения внутренней энергии атома*.

Внутренняя энергия атомов связана с электронными переходами. Она не тождественна кинетической энергии, обусловленной поступательным движением и обладающей способностью изменяться дифференциально, поскольку скорость поступательного движения может изменяться на любую малую величину.

§ III.15. Некоторые выводы из теории строения атома водорода по Бору

Приложение квантовой теории к строению атома водорода позволило Н. Бору предположить, что электроны в атоме вращаются вокруг ядра не по любым, а лишь по определенным орбитам, радиусы которых $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$. Эти орбиты были названы *стационарными* или *разрешенными* (разрешенными теорией квант). Радиусы орбит соотносятся между собой как квадраты чисел натурального ряда, т. е.

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2. \quad (\text{III.25})$$

Н. Бором был вычислен радиус первой орбиты, равный 0,529 Å; радиусы остальных орбит: $r_2 = 4 \cdot 0,529$, $r_3 = 9 \cdot 0,529$ Å и т. д. (рис. III.17).

Скорости движения электрона на стационарных орбитах выражаются соотношением

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = 1/1 : 1/2 : 1/3 : \dots : 1/n, \quad (\text{III.26})$$

где $v_1 = 2,187 \cdot 10^6$ м/с, или 2187 км/с.

Из уравнения (III.26) следует, что по мере удаления от ядра скорость движения электрона снижается. При этом уменьшается его кинетическая энергия E_k . Потенциальная же энергия $E_n = -e^2/r$ увеличивается, поскольку энергия, затрачиваемая (знак минус в уравнении) на удаление электрона от ядра, переходит в потенциальную. Потенциальная энергия растет примерно в 2 раза быстрее, чем убывает кинетическая, поэтому общая, или полная, энергия $E (= E_k + E_n)$ при удалении электрона от ядра в целом возрастает. (Необходимо иметь в виду, что общая энергия E имеет отрицательный знак, поскольку $|E_n| > |E_k|$ и $E_n < 0$.)

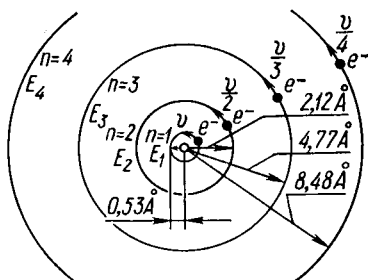


Рис. III.17. Модель атома водорода по Бору.

Из сказанного вытекает, что пребывание электрона на орбитах радиусов $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ будет характеризоваться разным запасом энергии у электрона. Чтобы отразить различное энергетическое состояние электронов на стационарных орбитах, введено понятие *энергетических*, или *квантовых*, уровней, соответствующих разрешенным орбитам. Радиус орбиты n , следовательно, энергию электрона на ней определяет число n , названное *главным квантовым числом*. Энергетические уровни обозначают прописными латинскими буквами, которым отвечают определенные числовые значения главного квантового числа n :

числовые значения n	1	2	3	4	5	6	7	...	∞
энергетические уровни	K	L	M	N	O	P	Q		

В связи со скачкообразным изменением радиуса разрешенных орбит энергия электрона меняется дискретно. О дискретном изменении каких-либо зависимых величин говорят, что они *квантуются*.

Состояние атома водорода, соответствующее положению электрона на первой орбите, характеризуемой числом $n=1$, является *стабильным* (*основным* или *нормальным*), т. е. устойчивым, так как полная энергия E_1 электрона в этом случае минимальна. Любое другое состояние, где $n>1$, например $n=2, 3$ и т. д., отличается повышенным запасом энергии. Такое состояние называется *возбужденным*, оно длится ≈ 10 нс (о дольных приставках см. прил. 1). Возбужденное состояние атома неустойчиво, ибо каждая система стремится к минимальному запасу энергии, т. е. к стабильному состоянию.

Энергия электрона зависит от степени удаления электрона от ядра и связана с переходом атома из одного энергетического состояния в другое. Атом излучает или поглощает энергию лишь при переходе электрона с одного квантового уровня на другой. При этом он испускает или поглощает квант энергии $h\nu$, равный разности дискретных значений энергии этих состояний. Например, переход электрона с более удаленного энергетического уровня на один из ближних может быть описан в общем виде следующим уравнением:

$$h\nu = E_{\text{дал}} - E_{\text{бл}}$$

или

$$\nu = \frac{E_{\text{дал}} - E_{\text{бл}}}{h}, \quad (\text{III.27})$$

где $E_{\text{дал}}$ и $E_{\text{бл}}$ — полная энергия дальнего и ближнего квантовых уровней.

Уравнение (III.27) позволяет рассчитать спектр водорода, т. е. определить расчетным путем частоты ν , а следовательно, и длины волн λ , пользуясь соотношением $c = \lambda\nu$ (c — скорость света,

равная $\approx 3 \cdot 10^8$ м/с). При переходе электрона с различных дальних на один и тот же более низкий в энергетическом отношении квантовый уровень, например $n_4 \rightarrow n_1$, $n_3 \rightarrow n_1$, $n_2 \rightarrow n_1$, испускаются лучи, которым отвечает группа спектральных линий. В этой группе каждая линия соответствует тому или иному переходу. Такая группа линий называется *спектральной серией*. Известны спектральные серии Лаймана ($n_{\text{бл}} = 1$), Бальмера ($n_{\text{бл}} = 2$), Пашена

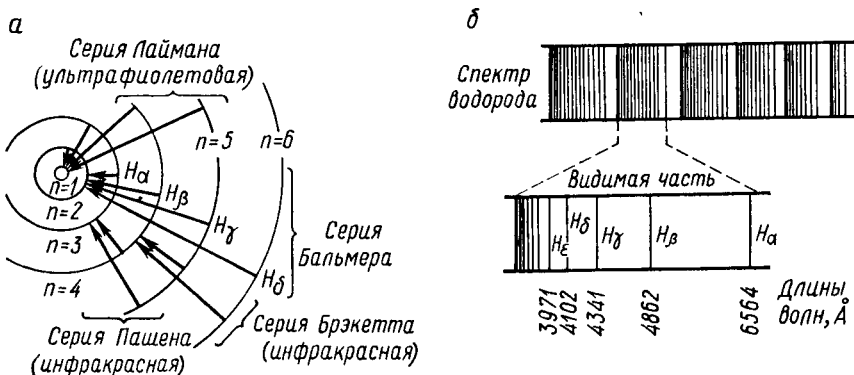
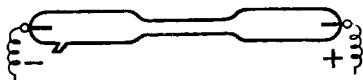


Рис. III.18. Спектр испускания атомарного водорода по Бору:

а — схема образования различных серий и линий внутри серии; б — спектр водорода (внизу — видимая часть спектра, т. е. серия Бальмера).

($n_{\text{бл}} = 3$), Брэкетта, Пфунда, Хампфри (рис. III.18). Серия Лаймана лежит в ультрафиолетовой части спектра, Бальмера — в видимой и отчасти в ультрафиолетовой, остальные серии — в инфракрасной части спектра. Опыт показывает наличие в линейчатом спектре водорода всех серий, рассчитанных теоретически и открытых экспериментально. Спектральные линии, например H_α , H_β , H_γ , H_δ , H_ϵ , в серии Бальмера получили свое объяснение. При этом наблюдается почти идеальная сходимость результатов опыта и данных, найденных путем вычислений, основанных на квантовых представлениях.

Рис. III.19. Трубка, предназначенная для получения спектров путем электрических разрядов в газах. Наиболее интенсивное свечение газа наблюдается в узкой части трубки.



Спектр водорода можно получить, применяя трубки для электрических разрядов в газах (рис. III.19). С этой целью в трубку вводят некоторое количество газа (глубокий вакуум) и пропускают ток высокого напряжения. Получаемое при этом свечение газа разлагают в спектр с помощью спектроскопа, снабженного кварцевой призмой или дифракционной решеткой.

Таким образом, теория Бора блестяще объясняет оптический спектр водорода. Однако она в меньшей степени пригодна к мно-

гоэлектронным атомам. Эта теория не в состоянии объяснить и ряд свойств атома водорода, применительно к которому была создана, например поведение его в магнитном поле; не объясняет она и образование молекулы водорода. Несмотря на ограниченность, теория Бора наглядно подтвердила *фундаментальное свойство* атомного строения — *дискретность энергетических уровней* (что характерно для всех без исключения атомов!).

§ III.16. Характеристические рентгеновские спектры и электронные оболочки многоэлектронных атомов

Уже отмечалось, какую пользу принесли рентгеновские лучи в определении положительного заряда ядра. Они дают возможность убедиться также в идентичности структуры отдельных

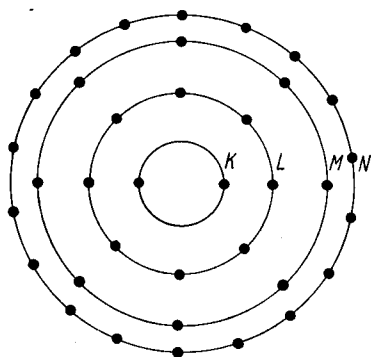


Рис. III.20. Упрощенная схема электронных слоев атомов. Точками обозначены электроны; их число в слоях *K* и *L* соответствует максимально возможному (2 и 8).

электронных оболочек различных многоэлектронных атомов и получить дополнительные сведения об энергетических уровнях. Подобно тому, как в атомах водорода, в сложных атомах электроны, число которых может быть много больше, расположены вокруг ядра только по разрешенным энергетическим уровням. При этом электроны с одинаковым главным квантовым числом заселяют соответствующие энергетические уровни, формируя тем самым электронные слои (или оболочки), обозначаемые буквами *K, L, M, N, O, P, Q* и т. д. Слои схематически могут быть представлены в виде концентрических сфер, окружающих ядро (рис. III.20). Прежде

чем заполнить внешние слои, электроны заполняют внутренние, ибо последние обладают меньшим запасом энергии.

Естественно полагать, что электроны наружного уровня с ядром связаны слабее, чем электроны внутренних слоев, так как, во-первых, они дальше удалены от ядра и, во-вторых, наружные электроны испытывают отталкивание от электронов внутренних слоев, поскольку ядро как бы экранировано электронными слоями. Экспериментально установлено, что для отрыва электрона из внешнего слоя и удаления его на расстояние вне сферы действия ядра требуется энергия порядка $5 \div 20$ эВ. Отрыв электрона от атома превращает атом в ион; эта энергия называется *энергией ионизации* и является важной характеристикой атома. В случае перехода внешнего электрона на один из дальних энергетических уровней, не сопровождающегося отрывом его от

атома (возбуждение атома), требуется меньшая энергия, чем энергия ионизации. Иначе говоря, при переходе внешнего электрона с дальнего квантового уровня на ближний излучаемая энергия в виде кванта меньше $5 \div 20$ эВ. Энергия такого кванта соответствует длине волны, лежащей обычно в видимой (реже в другой) части спектра, т. е. *оптическому спектру*. Следовательно

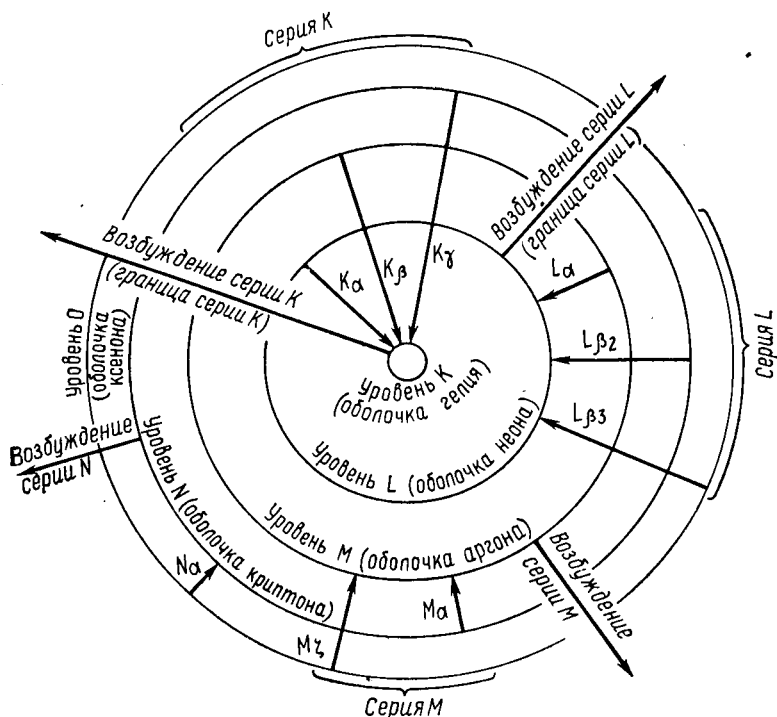


Рис. III.21. Схема образования различных серий и отдельных линий внутри серии характеристического рентгеновского спектра (окружности условно обозначают уровни энергии атома).

но, оптический спектр связан с переходами *наружных* электронов.

Иначе обстоит дело с электронами *внутренних* слоев. Для отрыва от атома *любого* из них требуется большая энергия, которая с ростом заряда ядра атома и уменьшением номера квантового уровня быстро увеличивается. Так, чтобы выбить электрон из *K*-слоя натрия ($Z=11$), требуется энергия, близкая к 1,1 кэВ, для меди ($Z=29$) — более 9 и для вольфрама ($Z=74$) — около 70 кэВ. Если, например, удален электрон из *K*-слоя, то его место тотчас заполняется одним из электронов *любого* более удаленного слоя (*L*, *M*, *N*, ...), что сопровождается испусканием кванта энергии большой величины, соответствующей рентгеновскому

излучению. Если электрон перескочил с одного из более далеких уровней на K -слой, он испускает квант, порождающий одну из линий K -серии характеристического рентгеновского спектра (см. § III.4), на L -слой — одну из линий L -серии и т. д. Механизм образования рентгеновского спектра приведен на рис. III.21.

Таким образом, рентгеновский спектр в отличие от оптического связан с переходами электронов внутренних слоев. Линии K_α , K_β испускаются электронами в зависимости от того, с какого дальнего уровня электрон перескакивает на K -уровень: если с L -уровня, то испускается линия K_α , с M -уровня — K_β и т. д. Аналогично и для других уровней.

Для большинства легких и тяжелых элементов в области спектра, доступной для измерения длин волн, обнаруживается K -серия (литий — неодим, $Z=3-60$) и L -серия (цинк — уран, $Z=30-92$). Для очень тяжелых элементов ($Z=60-92$) появляются серии M , N , O и P (см. рис. III.9 и III.10).

Рентгеновские спектры элементов позволяют заключить, что у каждого первого элемента следующего периода появляется новый электронный слой. Это говорит о том, что в каждом периоде элементов периодической системы открывается новый энергетический уровень, или наоборот: число электронных слоев для любого из химических элементов соответствует номеру периода, в котором этот элемент находится.

Часть атома, остающаяся после удаления внешнего электронного слоя, называется *остовом* атома.

КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОНА. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

В начале XX в. было установлено, что свет обнаруживает двойственную природу. Наряду с электромагнитным (волновым) характером, проявляющимся, например, в явлениях *интерференции* и *дифракции*, ему присущи и *корпускулярные* свойства, т. е. свойства частиц.

Интерференция — это усиление или погашение волн одинаковой длины в результате их сложения. Волны, совпадающие по фазе, в данной точке усиливаются и погашаются, если фазы противоположны.

Дифракция света представляет собой явление, возникающее при огибании волнами препятствия или при прохождении узкого пучка света через очень малое отверстие, размеры которого соизмеримы с длиной волны. При этом происходит отклонение света от прямолинейного распространения в результате разделения электромагнитных колебаний на группы волн, которые интерferируют между собой.

Действительно, свет распространяется с определенной конечной скоростью c , равной $3,0 \cdot 10^8$ м/с в пустоте, и переносит с собой энергию. Энергия взаимосвязана с массой m соотношением $E=mc^2$. Отсюда следует, что свет имеет массу, а это в свою очередь предполагает наличие у него импульса p ($p=mc$).

То, что фотон обладает массой и импульсом, вытекает также из релятивистской квантовой механики, т. е. теории элементарных частиц, базирующейся

на синтезе теории относительности (релятивистской теории) и квантовой механики. Используя формулы $E=mc^2$ и $E=h\nu$, получаем $mc^2=h\nu$ и $m=h\nu/c^2$ (m — масса фотона) или $mc=h\nu/c$ (mc — импульс). Подставив в последнее уравнение значение $v=c/\lambda$, найдем длину волны λ для фотона: $\lambda=h/mc$ (h — постоянная Планка). Наличие у света массы и импульса должно проявляться в виде определенных физических свойств, что и наблюдается в действительности. Установленное на опыте отклонение света звезд от первоначального направления при прохождении его вблизи края Солнца свидетельствует о его «весо-мости», т. е. о том, что он обладает массой и как следствие способностью притягиваться. Из физики известно, что свет, отражаясь от поверхности, оказывает на нее давление. Данный факт говорит о наличии у света импульса (количества движения). Эти и другие явления, например явление фотоэффекта, где имеет место взаимодействие света с веществом (фотон передает часть своей энергии и импульса), подтверждают корпускулярную природу света.

Таким образом, фотон обладает массой, энергией, импульсом и в этом отношении представляет собой частицу материи, подобно тому как представляют ее элементарные частицы: электрон, протон, нейтрон и др. Следует, однако, отметить, что свет (фотон) — это особый вид материи, отличающийся от других форм, например от тех же элементарных частиц, тем, что он не имеет массы покоя.

§ III.17. Волновые свойства электронов

До сих пор электрон нами рассматривался как частица. Для описания его движения использовались законы *классической механики*, т. е. механики, основанной на законах Ньютона и применяемой к движению обычных тел. Но в отличие от обычных тел (*макротел*) электрон является *микрочастицей* и к нему законы классической механики неприменимы.

В 1924 г. де Бройль высказал предположение о двойственной природе электрона подобно тому, как это имеет место для фотона. Согласно этой гипотезе, с пучком электронов следует связывать длину волны, определяемую по аналогии с длиной волны для фотонов уравнением

$$\lambda = h/mv, \quad (\text{III.28})$$

где h — постоянная Планка; m и v — соответственно масса и скорость электрона.

Длина волны, приписываемая частице (*волна вещества*), называется *длиной волны де Бройля*, а соотношение $\lambda = h/mv$ — *универсальным*, справедливым для микрочастиц любой природы.

Из соотношения (III.28) следует, что у частиц длина волны де Бройля тем меньше, чем больше их масса. Например, для пылинки с ничтожно малой массой (одна миллионная доля грамма), но достаточно большой по сравнению с массой микрочастиц, даже при скорости ≈ 1 м/с λ составляет $\approx 10^{-24}$ м (10^{-14} Å). Волновая природа частицы с такой длиной волны в ее поведении ничем не проявляется. Для сравнения укажем, что с движением электрона, обладающего энергией 150 эВ, ассоциируется длина волны, близкая к 1 Å, 1 МэВ — $1,2 \cdot 10^{-3}$ Å, 1 ГэВ — $1,2 \cdot 10^{-6}$ Å. В первом случае длина волны электрона лежит в диапазоне длин волн рентгеновского излучения ($\lambda > 0,1$ Å), в двух последних — в диапазоне γ -излучения ($\lambda < 0,1$ Å). Для расчета длины

волны в формулу $\lambda = h/mv$ подставляется значение v , найденное из уравнения

$$eU = mv^2/2,$$

где eU — энергия электрона, эВ; $mv^2/2$ — его кинетическая энергия; U — ускоряющая разность потенциалов (см. также § III.14).

Заметим, что волны де Бройля не переносят энергии и поэтому их нельзя рассматривать как реальные колебания.

Волновая природа электрона позже была подтверждена опытами (Л. Джермер и К. Дэвиссон, 1927; Дж. Томсон, 1928).

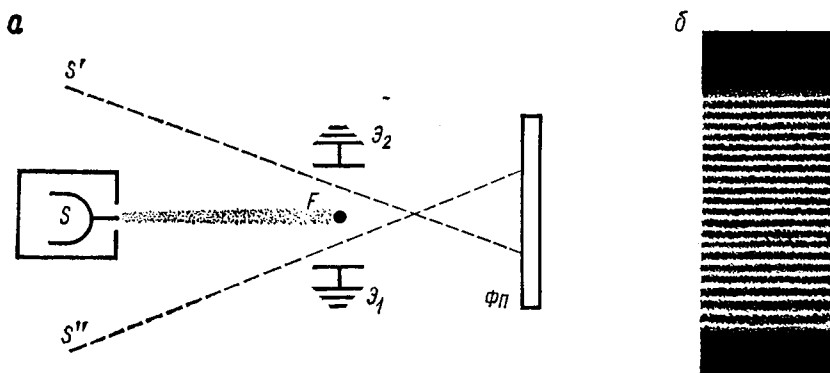


Рис. III.22. Экспериментальное подтверждение волновой природы электронов:

а — схема опыта; б — результаты опыта (интерференционные полосы).

• Джермер и Дэвиссон исследовали рассеивание медленных электронов от монокристалла металла, выполнявшего роль дифракционной решетки. Томсон использовал электроны *высоких энергий*, λ которых была одинаковой с рентгеновскими лучами. Пучок таких электронов пропусклся через тонкую ($0,1 \div 0,01$ мкм) металлическую фольгу. При этом получалась дифракционная картина электронов, подобная той, которую дают рентгеновские лучи в этих условиях (см. § IV.15).

Волновой характер движущихся электронов может быть иллюстрирован интерференционной картиной, получаемой с помощью электронно-оптической бипризмы Френеля. Пучок электронов (рис. III.22, а), испускаемый источником S , проходит через два симметричных электрических поля, образованных двумя заземленными электродами $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$ и положительным электродом F , исполненным в виде тонкой проволоочки. Каждое такое поле имитирует собой щель, проходя через которую электроны испытывают отклонение от прямолинейного направления, что равнозначно преломлению электронных волн. Прошедшие через щели-поля волны можно рассматривать как испущенные мнимыми источниками S' и S'' . На фотопластинке $\Phi\text{П}$ волны дают интерференционную картину в виде белых и черных полос (рис. III.22, б).

Нетрудно заметить, что интерференция электронных волн сходна с интерференцией света от двух щелей в аналогичном опыте (рис. III.23).

Следует иметь в виду, что волновые свойства электронов экспериментально обнаруживаются в опытах с совокупностью электронов. Единичные же электроны в опытах с интерференцией ведут себя подобно частицам, падающим, однако, с наибольшей вероятностью (*в статистическом отношении*) в места пластины, соответствующие максимальной интенсивности волн.

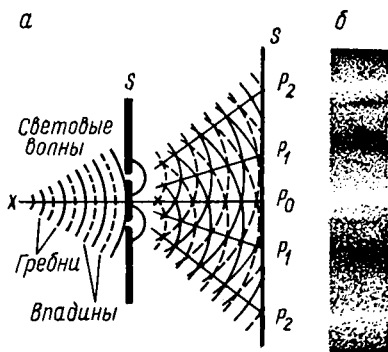


Рис. III.23. Интерференционная картина света от двух щелей:
а — схема опыта; б — результаты опыта (интерференционные полосы).

§ III.18. Понятие о волновой функции и описание ею состояния электрона в атоме

Наличие у электронов волновых свойств потребовало пересмотра сложившихся представлений о движении электрона в атоме. Нужна была теория, которая учитывала бы волновой характер движения электрона и в этой связи объясняла его поведение в атоме. Де Бройль, высказавший гипотезу о волновой природе электрона, не создал какой-либо теории. Такая физическая теория, называемая *квантовой (волновой) механикой*, была разработана несколько позже усилиями ряда ученых: В. Гейзенберга, Э. Шредингера, П. Дирака, М. Борна и др.

Электронные волны в атоме можно рассматривать как локальные, распространяющиеся во все стороны от ядра и возвращающиеся к нему, поскольку электрон не покидает атома. Для описания волнового процесса, которому свойственны незатухающие волновые колебания и устойчивое движение электрона в определенных границах, в наибольшей мере пригодно уравнение стоячей волны. Последняя рассматривается как результат интерференции прямых и обратных электронных волн. Электронная волна Э. Шредингером была представлена в виде особой волновой ψ -функции. Комбинируя волновое уравнение и известное соотношение де Бройля $\lambda = h/mv$, Шредингер получил (1926) уравнение, носящее его имя и являющееся формой математического описания электронной структуры атома в трехмерном пространстве. (Вывод уравнения Шредингера дается в учебниках физики и квантовой механики.)

В простейшем случае, например при описании стационарных состояний электрона, т. е. состояний, характеризующихся отсутствием внешнего воздействия и определенным значением энергии,

не изменяющимся неопределенно долгое время, уравнение Шредингера не содержит времени и в применении к электрону атома водорода имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + e^2/r) \psi = 0$$

или

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{h^2} (E + e^2/r) \psi = 0. \quad (\text{III.29})$$

Символ ∇^2 читается «набла в квадрате» и выражает собой сокращенное написание оператора Лапласа. Оператором называют символическую запись тех действий, которые необходимо выполнить над произвольной функцией. Оператор Лапласа является оператором двойного дифференцирования по пространственным координатам.

В уравнении (III.29) m — масса электрона; h — постоянная Дирака (см. § III.1); e^2/r — потенциальная и E — полная энергия ($E = E_k + E_n$, см. § III.15). Решением (интегрированием) дифференциального уравнения Шредингера находят неизвестную функцию пространственных координат x, y, z электрона, т. е. $\psi = f(x, y, z)$. Эту функцию называют *волновой* или *ψ -функцией*, она описывает состояние электрона в атоме.

Уравнение Шредингера имеет решение лишь при определенных значениях E , которые задаются главным квантовым числом n , т. е. $E = F(n)$. При этом E может иметь любые положительные значения, но совершенно определенные отрицательные, являющиеся дискретными и удовлетворяющие условию

$$E = - \frac{2\pi^2 m e^2 Z^2}{n^2 h^2} \quad (\text{III.30})$$

или (при $Z = e$ для атома H)

$$E = - \frac{m e^4}{2 n^2 h^2} \quad (\text{III.31})$$

Эти значения E носят название *собственных значений* уравнения Шредингера. Каждому из них отвечает несколько *собственных функций* ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т. д., характеризующих возможные дискретные состояния электрона. Для каждого значения n число собственных функций равно n^2 . Набор собственных функций в виде их суммы, иначе — *суперпозиции состояний*, определяет волновую функцию ψ , т. е. истинное состояние электрона.

Физической интерпретацией волновой функции является представление о соответствии величины $|\psi|^2 dV$ распределению электронной плотности, т. е. *вероятности* пребывания электрона в элементарном объеме dV околоядерного пространства с координатами x, y, z . (В выражении $|\psi|^2 dV$ $|\psi|$ — модуль волновой функции и $dV = dx dy dz$.)

Вероятность нахождения электрона в той или иной точке околоядерного пространства может быть выражена различным образом. Вероятность нахождения электрона в единичном объеме dV в зависимости от радиуса r , т. е. как функция расстояния от ядра, выражается через $|\psi|^2 dV$ и по мере удаления от ядра, иными словами, с увеличением радиуса r уменьшается. Вероятность же пребывания электрона в совокупности элементарных объемов, заключенных в сферическом элементе объема с радиусами r и $r + dr$, выражается посредством $4\pi r^2 dr |\psi|^2$. Радиальное распределение вероятности в этом случае достигает максимумов на удалении от ядра, соответствующем радиусам $r_1, r_2, r_3, \dots$ стационарных орбит Бора (см. § III.15 и рис. III.24, б).

ψ -Функция, таким образом, описывает состояние электрона в атоме и позволяет вычислять вероятность нахождения электрона в какой-либо точке околоядерного пространства. Иллюстрацией сказанному может служить рис. III.22, б, свидетельствующий о том, что единичные электроны с наибольшей степенью вероятности попадают в определенные места (черные полосы), отвечающие максимуму амплитуды волнового поля. Но распределение вероятности по полю (в атоме — по объему атома) неодинаково, о чем говорит наличие черных и белых полос.

Уравнение Шредингера является постулированным. Однако его правильность подтверждена опытом, подобно тому как экспериментально была подтверждена дискретность изменения энергии электрона, постулированная Бором в его теории атома водорода. В отличие от теории Бора дискретность значений энергии E (квантование) — следствие волновой механики и вытекает непосредственно из уравнения Шредингера. Без каких-либо дополнительных допущений законы волновой механики предопределяют также и условие частот Бора

$$h\nu = E_{\text{дал}} - E_{\text{бл.}}$$

§ III.19. Орбитальное квантовое число

Собственную функцию называют также орбиталью. Термин *орбиталь* в волновой механике употребляется вместо термина орбита, чтобы подчеркнуть волновой характер движения электрона в атоме. *Число собственных функций соответствует числу атомных орбиталей в уровне.* Например, для $n=1$ существует лишь одно решение уравнения Шредингера, т. е. одна собственная функция ψ_1 , что отвечает одной орбитали в K -слое. Ее называют s -орбиталью. Аналогичным образом для $n=2$ (L -слой) число собственных функций равно четырем ψ_1, ψ_2, ψ_3 и ψ_4 , что удовлетворяет одной s - и трем p -орбиталям. Число собственных функций при $n=3$ (M -слой) возрастает до 9 (одна s -, три p - и пять d -орбиталей). Для $n=4$ (N -слой) собственных функций 16, отвечающих одной s -, трем p -, пяти d - и семи f -орбиталям.

Поскольку собственные функции характеризуют возможные энергетические состояния электрона, а энергетическим уровням (слоям), начиная со второго, соответствует несколько собственных функций, постольку внутри каждого уровня между электронами имеются различия в запасе энергии. Иначе говоря, квантовые уровни (кроме первого, $n=1$) расщепляются на *энергетические подуровни*. Эти подуровни обозначаются как s -, p -, d -, f -подуровни. p -, d -, f -Подуровни представляют собой не что иное, как совокупность p -, d - или f -орбиталей внутри данного уровня. Орбитали подуровней (собственные функции) отличаются между собой *орбитальным квантовым числом l* :

Орбитали	s	p	d	f	g
l	0	1	2	3	4

Орбитальное квантовое число l , как и главное квантовое число n , является энергетической характеристикой.

Расщепление квантовых уровней на подуровни имеет экспериментальное подтверждение, проявляющееся в так называемой *тонкой структуре спектральных линий*. Спектроскопическими измерениями повышенной точности установлено, что отдельные линии серии Бальмера в действительности состоят из нескольких линий (мультиплетов), чрезвычайно близко расположенных друг к другу и, следовательно, весьма мало различающихся по частоте (величине энергии квантов). Разность в величинах энергии квантов здесь значительно меньше, чем это соответствует электронным переходам между уровнями.

Следовательно, в K -слое ($n=1$) имеется только один s -подуровень; в L -слое ($n=2$) — два: s - и p -подуровни; в M -слое ($n=3$) — три: s -, p - и d -подуровни и в N -слое ($n=4$) — четыре: s -, p -, d - и f -подуровни. Нетрудно заметить, что число подуровней в любом из уровней равно номеру уровня, т. е. числу n , или номеру периода. Из этого также следует, что число возможных значений l равно n . Например, для K -уровня ($n=1$) будет одно значение числа l , а именно $l=0$; для L -уровня ($n=2$) — два: $l=0$ и $l=1$; для M -уровня ($n=3$) — три: $l=0$, $l=1$, $l=2$ и для N -уровня ($n=4$) — четыре: $l=0$, $l=1$, $l=2$, $l=3$. Из этих примеров видно, что число l изменяется от $l=0$ до $l=n-1$.

Наибольшая вероятность нахождения электрона в каких-либо точках околоядерного пространства и меньшая — в других обуславливают распределение электронной плотности вокруг ядра в виде *электронного «облака»*. Облака имеют различную конфигурацию, которая определяется орбитальным квантовым числом l .

При $l=0$ (s -состояние) электронные облака любого слоя имеют шаровую симметрию (рис. III.24, а). Электрон заполняет все шаровое пространство, однако при этом он не разделен на части. Электрон образует облако неравномерной плотности. Плотность этого облака в центре до нуля не спадает. Характерно, что волновая механика для атома водорода повышенную локальную плот-

ность $4\pi r^2 dr |\psi|^2$ электронного облака в s -состояниях для $n = 1, 2, 3$ и т. д. соответственно определяет на расстояниях от ядра, равных 0,53, 2,12 и 4,77 Å (рис. III.24, б), что отвечает радиусам боровских орбит. Значит, орбиты Бора — геометрическое

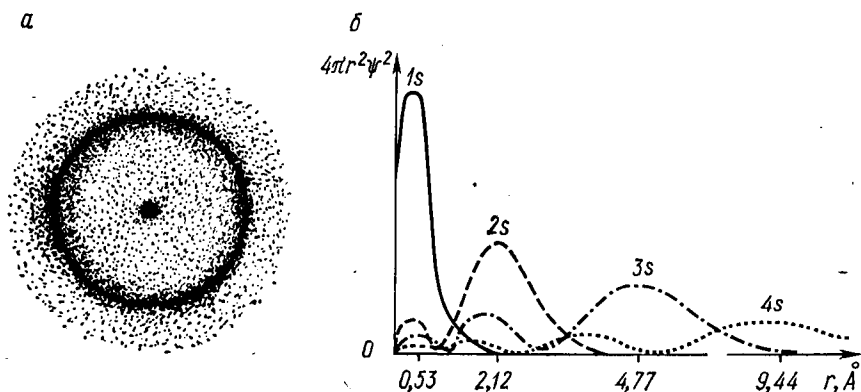


Рис. III.24. Электронное s -облако шаровой симметрии (а) и радиальное распределение электронной плотности для s -облаков в атоме водорода (б).

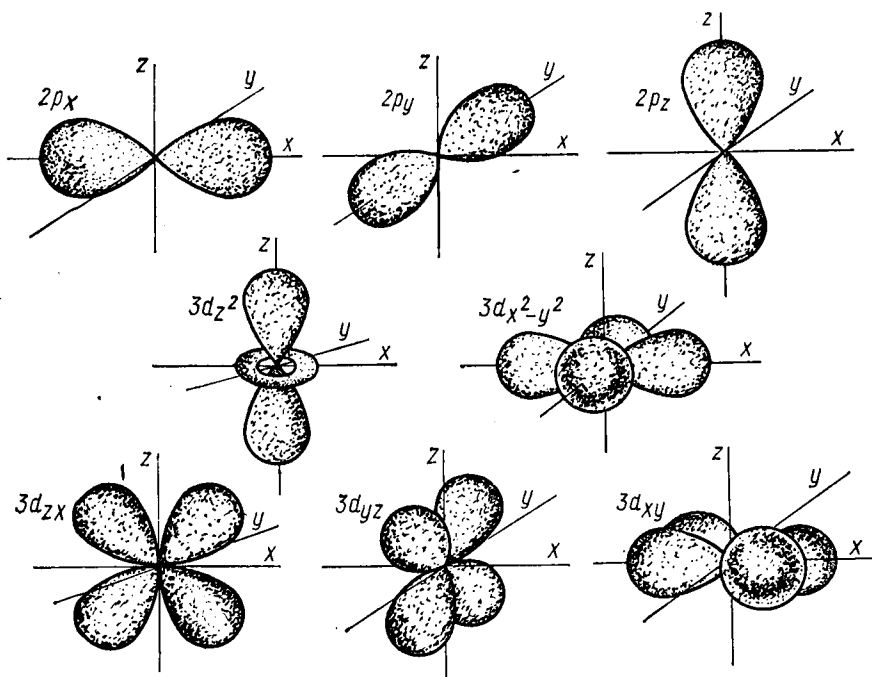


Рис. III.25. Электронные облака p - и d -состояний.

место точек, удовлетворяющее наибольшей вероятности пребывания там электрона

Для $l = 1$ (p -состояние) имеет место иное распределение вероятности нахождения электрона возле ядра. Электронные облака в этом случае приобретают форму пространственной фигуры, подобной гантели, и ориентированы по осям координат x , y и z . Они соответственно называются p_x -, p_y - и p_z -облаками (рис. III.25). В отличие от s -облаков в p -облаках электронная плотность в центре равна нулю.

Электронные облака d - и f -состояний более сложные. Представление о форме d -облаков дает рис. III.25.

Следует различать понятия *облако* и *орбиталь*. Орбиталь есть волновая функция ψ (точнее — собственная функция). Облако представляет собой область достаточно большой вероятности нахождения в ней электрона и связано с квадратом волновой функции $|\psi|^2$. Форма облака и орбитали, например для p -электрона, неодинакова: p -орбиталь — это две соприкасающиеся шаровые сферы, p -облако имеет иную, вытянутую форму (см. рис. III.25).

§ III.20. Магнитное квантовое число

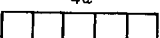
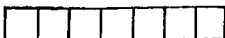
Собственные функции $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ отличаются не только орбитальным квантовым числом l , но и *магнитным квантовым числом m_l* . Магнитное квантовое число характеризует расслоение *подуровней на энергетические состояния*, определяемые разной величиной энергии. Это означает, что электроны любой из трех p -орбиталей разнятся в энергетическом отношении так же, как разнятся между собой по запасу энергии d - или f -электроны.

Расслоение подуровней на энергетические состояния находит подтверждение в том факте, что отдельные спектральные линии уширяются или расщепляются на более тонкие компоненты при наложении магнитного (*эффект Зеемана*) или электрического (*эффект Штарка*) полей. При этом имеет место взаимодействие магнитного поля электрона с внешним магнитным или электрическим полем, в результате чего изменяется пространственная ориентация орбиталей. Если изменение пространственной ориентации орбитали связано с затратой энергии, то энергия электрона возрастает. В общем случае то или иное изменение пространственной ориентации орбиталей приводит к различию энергетических состояний электронов одного подуровня. Поскольку атом в веществе окружен другими атомами, а всякий атом представляет собой магнитоэлектрическую систему, постольку электроны любого атома подвержены внешнему воздействию.

Магнитное квантовое число принимает значения от $+l$ до $-l$, проходя через 0 (табл. III.3). В общем случае число значений m_l определяется соотношением $\sum m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l = 2l + 1$. Например, три орбитали p -подуровня ($l = 1$) характеризуются значениями $m_l = +1, 0, -1$, которым соответствует ориентация орбиталей по оси x (p_x -орбиталь), по оси y (p_y -орбиталь) и по оси z (p_z -орбиталь). О пространственной ориентации p - и d -орбиталей дает представление рис. III.25.

Табл. III.3. Атомные орбитали и их обозначение

Энергетические уровни (слои)	Значения орбитального квантового числа l			
	0	1	2	3
	Значения магнитного квантового числа m_l			
	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3
	s-орбиталь (одна)	p-орбитали (три)	d-орбитали (пять)	f-орбитали (7)

$K (n = 1)$	$1s$ 	нет	нет	нет
$L (n = 2)$	$2s$ 	$2p$ 	нет	нет
$M (n = 3)$	$3s$ 	$3p$ 	$3d$ 	нет
$N (= 4)$	$4s$ 	$4p$ 	$4d$ 	$4f$ 

Из табл. III.3 видно, что для s-подуровня ($l = 0$) возможно одно энергетическое состояние ($m_l = 0$), для p-подуровня ($l = 1$) — три ($m_l = 0, \pm 1$), для d-подуровня ($l = 2$) — пять ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2$) и для f-подуровня ($l = 3$) — семь ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$). Эти состояния графически изображаются в виде *энергетических ячеек*, или *атомных орбиталей*.

Энергия электрона на s-, p-, d-, f-орбиталях при одинаковом значении n возрастает в порядке их расположения. В отсутствие внешнего магнитного поля энергия электронов всех состояний, характеризующихся различными магнитными числами, одинакова, или, как говорят, *состояния вырождены*, неразличимы. При этом число орбиталей с данным значением l называется *степенью вырождения*. Например, для $l = 1$ (p-орбиталь) число состояний равно трем ($m_l = -1, 0, +1$), что соответствует степени вырождения, равной трем. Аналогично для d-орбитали ($l = 2$) степень вырождения равна пяти (см. табл. III.3).

§ III.21. Спиновое квантовое число

Наряду с главным n , орбитальным l и магнитным m_l квантовыми числами энергетическое состояние электрона описывается еще *спиновым квантовым числом* m_s , характеризующим величину и ориентацию составляющей собственного момента количества движения, называемого *спином* электрона. Спин — специфическое свойство электрона и других элементарных частиц. Он

является квантовой величиной, которую нельзя ни увеличить, ни уменьшить. При переходе к классической механике спин обращается в нуль. Спин характеризует частицу так же, как масса и заряд.

Спиновое квантовое число имеет значение $\pm 1/2$ и $-1/2$ ($m_s = \pm 1/2$) и в отличие от других квантовых чисел всегда дробное. Электроны с противополож-

ной ориентацией составляющей спина обозначают знаками $\uparrow\downarrow$, с парал-

лельной — $\uparrow\uparrow$ и $\downarrow\downarrow$.

Упрощенное представление о спине можно получить на основании допущения о вращении электрона вокруг собственной оси. Следствием такого вращения является наличие у него *собственного момента количества движения* — спина, обозначаемого буквой S . Собственный момент увеличивает число состояний электрона в атоме, так как в зависимости от направления вращения вокруг собственной оси энергетическое состояние электрона будет различным. Величина спина определяется формулой

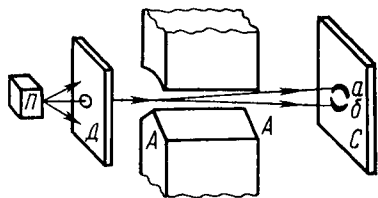
$$S = \hbar \sqrt{m_s(m_s + 1)}. \quad (\text{III.32})$$

Составляющая же спина в виде максимальной его проекции на направление магнитного поля равна $\pm 1/2 \hbar$.

На наличие спина указывает раздвоение (образование дублета) желтой D -линии натриевого спектра и спектров некоторых других элементов, если применить спектроскоп высокой разрешающей способности. В специально поставленном опыте Штерном и Герлахом (1922) экспериментально было доказано, что атомы имеют *магнитный момент*, обусловленный вращением электронов вокруг собственной оси.

Рис. III.26. Схема опыта Штерна и Герлаха:

Π — источник атомов; D — диафрагма, выделяющая прямолинейный пучок атомов; AA — ребро магнита, создающего неоднородное магнитное поле; C — стеклянная пластинка со следами (a) и (b) осажденных атомов.



Если допустить, что электрон вращается вокруг собственной оси, тогда при наличии заряда в нем самом должен циркулировать круговой ток, в результате чего он уподобляется маленькому электромагниту с полюсами на противоположных сторонах оси вращения. Электрон становится *диполем*, обладающим магнитным моментом.

При воздействии мощным неоднородным магнитным полем на диполь полюсы последнего вследствие неоднородности поля будут испытывать действие различных по величине сил и результирующая сила будет отлична от нуля. В таком поле траектория диполя будет зависеть от направления магнитного момента. Использование этой идеи позволяет определять магнитные моменты атомов. Пучок атомов, например лития, пропущенный через неоднородное магнитное поле, т. е. поле, имеющее значительный градиент в направлении, перпендикулярном к оси пучка, претерпевает отклонение и расщепление на два пучка (рис. III.26). В отсутствие поля этих эффектов не наблюдается. Откло-

нение свидетельствует о наличии магнитного момента у электрона, а расщепление — о существовании у электронов двух возможных ориентаций магнитных моментов, т. е. о вращении электрона вокруг своей оси в разные стороны.

§ III.22. Соотношение неопределенностей

Рассматривая поведение электрона с позиций его волновых свойств, описываемых волновой механикой, нельзя не остановиться на одной из фундаментальных ее концепций — *соотношении неопределенностей* Гейзенберга.

Согласно этому соотношению, существуют принципиальные ограничения на точность измерений параметров частиц, иначе говоря, в микромире неизбежна неопределенность результатов определения.

Пусть измеряется x -координата электрона с точностью Δx и x -компонента (проекция) его импульса p_x с точностью Δp_x . Тогда в соответствии с принципом неопределенностей

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \quad (\text{III.33})$$

произведение минимальных ошибок измерений при одновременном определении не может быть меньше кванта действий $\hbar$. Это означает, что в одно и то же время нельзя точно определить координату и импульс (или скорость) электрона вдоль некоторой оси. Из соотношения (III.33) вытекает, что чем с меньшей ошибкой измерена координата электрона, тем с большей ошибкой будет измерен его импульс, и наоборот.

Предположим, что у электрона точно определен импульс (или скорость). Тогда из соотношения де Бройля $\lambda = h/mv = h/p$ следует, что частице соответствует одна-единственная длина волны. Поскольку волны по своей природе

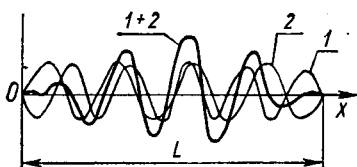


Рис. III.27. Иллюстрация суперпозиции (наложения) волн различной длины, образующих волновой пакет:

1, 2 — отдельные волны различной длины (количество периодов волны 1 на длине $L = \Delta x$ на единицу больше числа периодов волны 2; 1+2 — волновой пакет.

нелокализованы и заполняют все пространство, то это говорит о возможности обнаружения электрона с равной степенью вероятности в любой точке, определяемой направлением оси X или в общем случае в любой точке пространства. Иначе говоря, координаты электрона становятся неопределенными.

Если теперь допустить, что электрон локализован в малой области пространства Δx , то волновая функция его представляет собой уже не одну-единственную волну, а набор волн разной длины, близких по значению. Волны, накладываясь одна на другую (*принцип наложения*, или суперпозиции), образуют так называемый волновой пакет (рис. III.27) на некоторой длине $L = \Delta x$, где он имеет значения, отличные от нуля, и один резко выраженный максимум. Такая пространственная локализация волн ведет к утрате определенности понятия длины волны. Причем характерно, что чем в более узком интервале Δx локализован пакет волн, т. е. чем точнее координата (местоположение максимума ψ -функции), тем шире интервал длин интерферирующих волн представляет волновая функция. Составляющие волнового пакета с разными значе-

ниями λ отвечают различным значениям импульса. Другими словами, при вполне определенной координате волнового объекта импульс становится неопределенным.

Поскольку электронам присуща двойкая природа и в этой связи для описания их свойств прибегают то к волновым представлениям (дифракция, интерференция), то к корпускулярным (фотоэффект, движение в камере Вильсона), им не могут быть приписаны *все* свойства частиц или *все* свойства волн. В этом отношении они не являются ни частицами, ни волнами. Их называют *квантовыми объектами* или *микрочастицами*. Квантовые объекты нельзя представить в виде геометрических или механических образов, так как они ни на что не похожи и потому наглядно не представляемы. Состояние объекта или системы в квантовой механике определяется волновой функцией.

Следует учитывать также еще одну особенность микрочастиц — всякая попытка получить о них информацию возмущает их состояние в результате влияния измеряющей аппаратуры, ибо микрочастице не может быть передано действие меньшее, чем $\hbar$, что ведет к изменению волновой функции. Это возмущение настолько велико, что ошибка в одновременном измерении второго параметра может значительно превышать измеряемую величину.

Соотношение неопределенностей позволяет оценить, когда электрон следует считать частицей, когда — волной.

Электрон-корпускула. Рассмотрим движение электрона в электронно-лучевой трубке, длина которой l имеет порядок 10^{-1} м. Примем скорость электронов $v_x = 10^6$ м/с, она найдена с точностью до 0,01 % (неопределенность скорости $\Delta v_x = 0,01 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6 = 10^2$ м/с). Неопределенность в координате найдем из соотношения (III.33):

$$\Delta x = \hbar / \Delta p_x = \hbar / m \Delta v_x = \frac{1,05 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^2} = 0,115 \cdot 10^{-5} \approx 10^{-6} \text{ м.}$$

Поскольку неопределенность в координате на пять порядков (в 100 000 раз) меньше l , то можно говорить о вполне определенной координате электрона и его траектории как частицы.

Электрон-волна. Электрон движется в атоме со скоростью $2,18 \cdot 10^6$ м/с. Если координата электрона будет найдена с точностью, соответствующей порядку величины размера атома, т. е. 10^{-10} м (и $\Delta x \approx 10^{-10}$ м), то из соотношения неопределенностей минимальная погрешность в определении v_x , т. е. Δv_x , составит

$$\Delta v_x = \hbar / m \Delta x = \frac{1,05 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-10}} = 0,115 \cdot 10^7 = 1,15 \cdot 10^6 \text{ м/с.}$$

Расчет показывает, что погрешность в определении скорости имеет тот же порядок (10^6), что и сама скорость. Естественно, что в этих условиях электрон не может рассматриваться как частица и нельзя говорить о какой-либо его траектории. Электрон в атоме представляет собой *протяженный объект*, описываемый волновым пакетом, локализованным в некоторой области пространства.

Если положение электрона в данный момент времени строго определено (волновой пакет бесконечно узкий: $\Delta x \rightarrow 0$), то существует полная неопределенность в импульсе, а следовательно, и скорости. Это означает, что положение электрона в последующий момент неизвестно и может быть определено лишь вероятностно. В этом случае обычный смысл, вкладываемый в понятие траектории как совокупности ряда последовательных положений в пространстве, характеризующихся координатами и скоростями тела, утрачивается.

Если применить соотношение неопределенностей к макротелам, масса m которых достаточно велика, то при ничтожно малом значении $\hbar$ величина $\hbar/m$, входящая в выражение принципа неопределенностей

$$\Delta x \Delta v_x = \hbar/m,$$

становится исчезающе малой. Следовательно, произведение $\Delta x \Delta v_x$ погрешностей в измерении скорости и координаты движущегося макротела настолько мало, что каждая из них становится несоизмеримой с x и v_x . В этом случае можно говорить об определенной и точной траектории. Таким образом, соотношение неопределенностей в применении к макрообъектам утрачивает свое значение. Или иначе, для макротел квантовая механика приводит к тем же результатам, что и классическая.

§ III.23. Некоторые обобщения волновой модели атома

Поскольку волновая механика отвергает взгляд на электрон в атоме как на частицу и заменяет орбиту — линию, лежащую в плоскости, на *пространственное электронное облако*, боровская теория уступает место выводам волновой механики, а планетарная модель заменяется волновой моделью атома.

Волновая модель атома, базирующаяся на сложных математических выкладках квантовой механики, не обладает наглядностью и требует абстрагирования как необходимую ступень процесса познания микромира.

Обобщим рассмотренные понятия, связанные с *волновой моделью атома*.

1. Микрочастицы обладают и свойствами частиц, и свойствами волн, однако ни те, ни другие свойства им не присущи в полной мере, поэтому они не являются ни частицами, ни волнами; они — квантовые объекты.

2. Микрочастицы сохраняют такие характеристики классических частиц, как масса и заряд, но не имеют определенных траекторий.

3. Состояния квантовых объектов описываются волновыми (ψ -) функциями, позволяющими рассчитывать вероятность нахождения микрочастицы в каком-либо месте пространства, что в свою очередь определяет микрочастицу как расплывчатый объект в виде некоего облака. ψ -Функция характеризует форму орбитали, а $|\psi|^2$ — плотность электронного облака. ψ -Функцию находят решением уравнения Шредингера

4. Атом вследствие волновой природы электрона не имеет точных геометрических размеров и неизменной формы, поскольку размеры и форма электронных облаков зависят от квантового состояния атома.

5. Электрон в атоме — волновой объект. Однако потеря атомом электрона (ионизация атома) всегда происходит в виде единого и неделимого электрона как частицы.

6. Информация о микрочастице не может быть получена без изменения ее состояния (волновой функции), в чем качественное отличие опыта над микрочастицами от опыта над макротелами.

7. Одновременно и точно измерить координату микрочастицы вдоль некоторой оси и проекцию ее импульса на эту ось невозможно (соотношение неопределенностей), что обусловлено спецификой действующих законов в микромире.

8. Предел применимости понятий классической физики к внутриатомным явлениям кладут волновые свойства частиц.

9. Корпускулярно-волновая природа микрообъектов, обуславливающая противоречивость их поведения, лишает атом наглядности.

Факт наличия у микрочастиц двойственной природы — классический пример диалектического единства прерывности (корпускулярные свойства) и непрерывности (волновые свойства) в физико-химической организации материи. Это единство отражено в формулах Планка ($E=h\nu$) и де Бройля ($\lambda=h/mv$), связывающих энергию E и импульс mv фотона (частицы) с частотой ν (или длиной волны λ) величинами, характеризующими волну.

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Структура электронных оболочек атомов находится в тесной связи со строением периодической системы элементов, поскольку с увеличением порядкового номера элементов обнаруживается сходство структур, т. е. периодическая повторяемость сходных типов электронных конфигураций атомов (электронная периодичность).

§ III.24. Распределение электронов по орбиталям в многоэлектронных атомах. Принцип Паули

В § III.16 рассматривалось строение электронных слоев (энергетических уровней) многоэлектронных атомов. Атомные орбитали (состояния в подуровнях) у всех элементов построены по тому же принципу, что и у атома водорода. Поэтому для описа-

ния состояний электронов в многоэлектронных атомах можно пользоваться той же системой квантовых чисел: n , l , m_l и m_s .

Заполнение электронами атомных орбиталей сначала происходит в низших уровнях, а затем в более высоких. Представление об этом дает рис. III.28, на котором показано условное графическое изображение атомных орбиталей. Простой подсчет числа орбиталей в каждом из уровней (пользуясь рисунком) позволяет заключить, что уровни, для которых $n=1, 2, 3, 4$, соответственно содержат 1, 4, 9 и 16 орбиталей, т. е. число орбиталей в уровне $N_n = n^2$.

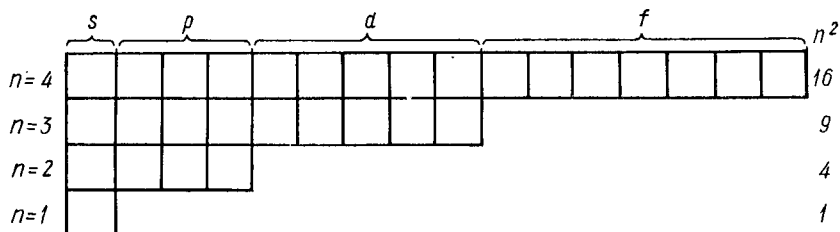


Рис. III.28. Атомные орбитали различных квантовых уровней.

При заполнении электронами атомных орбиталей соблюдается принцип запрета Паули: *в атоме не может быть двух электронов, обладающих всеми четырьмя одинаковыми квантовыми числами*. Это значит, что в атоме нет двух электронов, находящихся в одних и тех же энергетических состояниях. Например, при одинаковых для двух электронов трех квантовых числах n , l и m_l , выделяющих определенную орбиталь в уровне и подуровне, должно быть разным спиновое число m_s , которое принимает лишь два значения. Отсюда следует, что *на любой атомной орбитали не может быть больше двух электронов, отличающихся противоположными спинами*.

Принцип Паули позволяет определить *максимально возможное количество* электронов в подуровне. Так, при одной s -орбитали (см. табл. III.3) максимально на s -подуровне может быть два электрона (обозначение s^2), при трех p -орбиталях число электронов на них — 6 (обозначение p^6), на пяти и семи d - и f -орбиталях — соответственно 10 и 14 электронов (d^{10} , f^{14}). Чтобы отразить, к какому уровню относится данная орбиталь, пользуются следующей записью: $2p^6$, $3p^6$, $4d^{10}$ и т. д., где числа 2, 3, 4 отвечают главному квантовому числу n (номеру уровня). Такой метод записи состояния электронов в атоме дает возможность описать *конфигурацию электронной оболочки*, т. е. распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням, и атом в целом. Например, для атома водорода ($Z=1$) можно написать $1s^1$, для He ($Z=2$) — $1s^2$, для ${}_3\text{Li}$ — $1s^2 2s^1$, для ${}_4\text{Be}$ — $1s^2 2s^2$, для ${}_5\text{B}$ — $1s^2 2s^2 2p^1$.

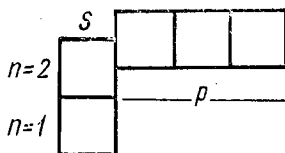
Рассмотрим конфигурацию электронной оболочки атома бора. Атом имеет s -орбиталь в K -слое ($n=1$), заселенную двумя электронами, и s - и p -орбитали в L -слое ($n=2$). Причем в L -слое s -орбиталь заполнена полностью, а из трех p -орбиталей заселена лишь одна и то одним электроном. Подобные формулы называются *электронными формулами* атомов элементов. Число электронов в них должно соответствовать порядковому номеру элемента (заряду ядра).

В зависимости от того, какая орбиталь (s , p , d или f) заполняется при формировании электронной оболочки атома, элементы подразделяют на *электронные семейства*. Так, например Li и Be — элементы s -семейства, B — p -семейства, Sc, Ru — d -семейства, U, Pm — элементы f -семейства.

§ III.25. Квантовомеханическая природа валентности.

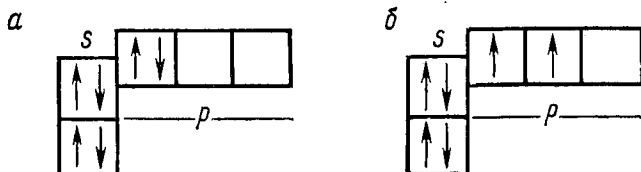
Основное и возбужденное состояния атома, правила Гунда

Рассмотрим электронную формулу атома углерода и изобразим ее графически в виде атомных орбиталей. Электронной формуле атома углерода ${}_6\text{C} — 1s^2 2s^2 2p^2$ отвечает следующее графическое изображение атомных орбиталей, называемое также *электронно-структурной формулой*:



На s -орбиталях первого и второго энергетических уровней в соответствии с принципом Паули размещается по два электрона.

Расположение электронов в p -орбиталях второго уровня может быть двояким:



В первом варианте p -электроны спарены и называются *парными* (спаренными), во втором каждый из них порознь занимает одну p -орбиталь. Такие электроны называются *неспаренными* или *холостыми*. Если для электронов данного подуровня представляется возможным порознь занимать орбитали, то они их занимают. В этом проявляется первое правило Гунда. При этом сум-

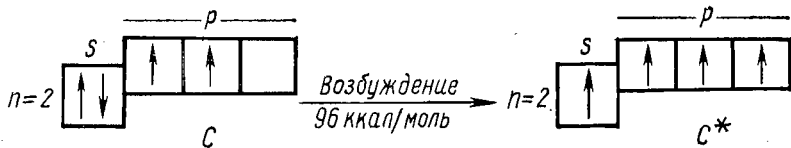
марный спин электронов в данном подуровне должен быть максимальным, что достигается одинаковой ориентацией спинов (второе правило). В варианте *a* суммарный спин *p*-электронов равен нулю ($+1/2 - 1/2$), в варианте *б* — 1 ($+1/2 + 1/2$).

Из правил Гунда следует, что в атоме углерода заполнение орбиталей должно происходить по второму варианту.

Согласно *спиновой теории валентности* (Гейтлер и Лондон), неспаренные электроны *валентны*, т. е. способны участвовать в образовании химической связи (см. § IV.1). Спаренные электроны невалентны, однако в потенциальном отношении они также валентны. Например, в варианте *б* углерод двухвалентен (два неспаренных электрона). Но в подавляющем большинстве химических соединений углерод четырехвалентен. Для проявления обычной валентности, равной четырем, атом углерода необходимо перевести в *возбужденное состояние*, что достигается сообщением ему энергии. При этом один из *s*-электронов второго уровня перескакивает на *p*-орбиталь,



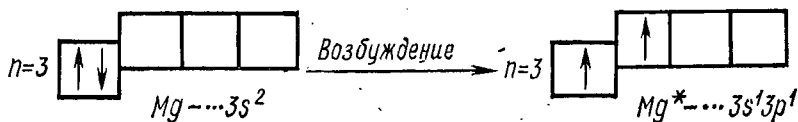
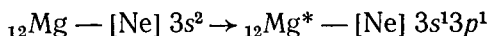
энергия электрона на которой выше (говорят: электрон *промотирован* из состояния $2s$ в состояние $2p$). Электронная формула атома углерода в возбужденном состоянии записывается $1s^2 2s^1 2p^3$ или правильнее — $1s^2 2s^1 2p^1 p^1 p^1$. В результате возбуждения атома (обозначение $C \rightarrow C^*$) во внешнем слое число холостых электронов увеличилось с двух до четырех. Возбуждение атома связано с промотированием электронов *внутри одного и того же уровня*, обычно внешнего. Для возбуждения атомов, связанного с переходом электрона с одного уровня на другой, требуется энергия высоких значений, выше той, которая может быть получена в химической реакции (см. § III.16). Часто электронные слои, предшествующие наружному, т. е. атомный остов, в подобных графических схемах не изображаются. В этом случае схема возбуждения атома углерода будет выглядеть следующим образом:



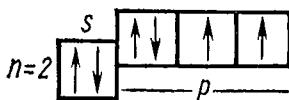
Допустимо также при написании электронных формул элементов опускать члены, соответствующие атомному остову, либо

заменять их символом предшествующего благородного газа, поскольку его электронная конфигурация в этом случае отвечает атомному остову. Например, вместо ${}_6\text{C} - 1s^2 2s^2 2p^2$ можно записать ${}_6\text{C} - \dots 2s^2 2p^2$ или ${}_6\text{C} - [\text{He}] 2s^2 2p^2$.

У атомов, обладающих электронной конфигурацией полностью заполненных подуровней (s^2 , d^{10} , f^{14} и p^6), нет холостых электронов в невозбужденном состоянии, и потому их валентность равна нулю (элементы групп 2А, 2В, 8А и некоторые другие). Образование валентных электронов у них является следствием возбуждения атомов. Например,



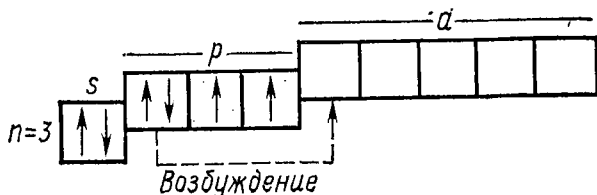
Возбуждение атома возможно в том случае, если в пределах того же уровня имеются орбитали, не заселенные электронами. Возбуждение атомов некоторых элементов (кислорода, азота, фтора) по этой причине невозможно. Например, для атома кислорода ${}_8\text{O} - 1s^2 2s^2 2p^4$ число неспаренных электронов равно двум



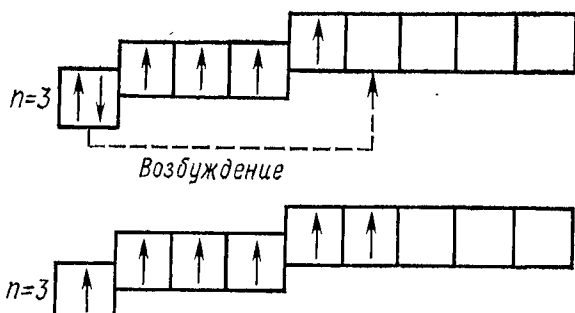
и количество их не может быть увеличено из-за отсутствия $2d$ -подуровня. Поэтому кислород проявляет валентность, равную только двум, за некоторыми исключениями.

Для атомов некоторых элементов имеет место многократное последовательное возбуждение с соответствующим изменением валентности. В этом отношении показательны сера и хлор.

Сера — элемент VI группы, третьего периода; порядковый номер 16, электронная формула ${}_{16}\text{S} - [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$. Основное состояние:

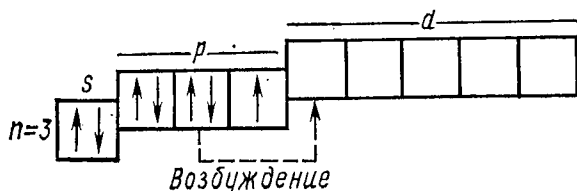


В состоянии возрастающих степеней возбуждения:

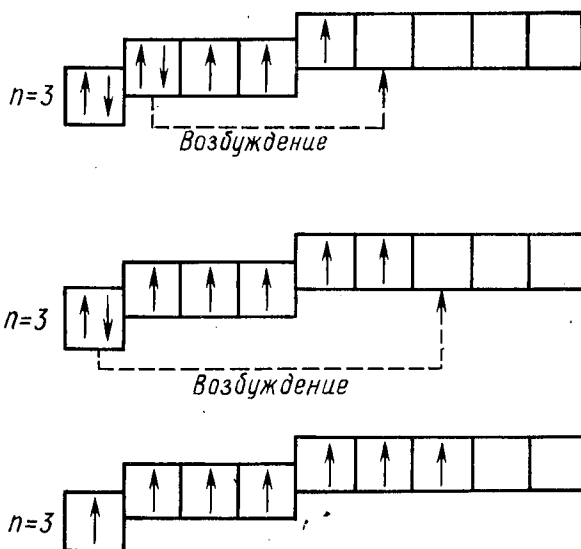


Валентность серы в основном состоянии равна 2 (CS_2), в возбужденном — 4 и 6 (SCl_4 , SF_6).

Хлор — элемент VII группы, третьего периода; порядковый номер 17, электронная формула $_{17}\text{Cl} - [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$. Основное состояние:



В состояниях возрастающих степеней возбуждения:



Валентность хлора соответственно равна 1, 3, 5 и 7.

§ III.26. Структура электронных оболочек атомов и принцип периодичности в их формировании

Заполнение электронами орбиталей от низших к высшим уровням позволяет предполагать идеальный порядок заселения подуровней в уровнях, когда подуровни сгруппированы в уровни:

$$1s \rightarrow 2s2p \rightarrow 3s3p3d \rightarrow 4s4p4d4f \text{ и т. д.}$$

Однако в действительности имеет место другой порядок, установленный на основе спектроскопических, химических и рентгено-скопических данных:

$$\begin{array}{ccccccc} 1s^2 & 2s^2 2p^6 & 3s^2 3p^6 & (4s^2 3d^{10}) 4p^6 & (5s^2 4d^{10}) 5p^6 & \dots & \\ \hline 2 & 8 & 8 & 18 & 18 & & \\ & & & & & & \\ \dots & (6s^2 5d^1 4f^{14}) 5d^{2+10} 6p^6 & (7s^2 6d^1 5f^{14}) 6d^{2+10} & \dots & 7p^6 & & \\ \hline & 32 & 18 & & & & \end{array} \quad (\text{III.34})$$

В этой формуле знак $\div$ означает «от» и «до»; пунктир квадратной скобки — частичное отсутствие $6d$ - и полное отсутствие $7p$ -элементов. Квадратными скобками отмечены группы подуровней, которые открываются s - и

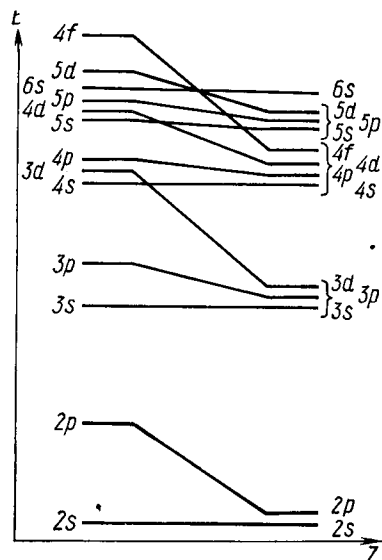


Рис. III.29. Энергия атомных орбиталей в уровнях:

E — энергия; Z — порядковый номер.

завершаются p -подуровнями при одном и том же значении главного квантового числа n (цифра перед буквенным обозначением подуровня). Эти группы подуровней являются собой последовательность заполнения орбиталей внутри периода и, следовательно, соответствуют периодам системы элементов Д. И. Менделеева. Внизу указаны суммарные числа электронов, заполняющих орбитали атомов элементов данного периода.

Из формулы (III.34) и рис. III. 29 видно, что после $3p$ -подуровня наблюдается нерегулярность в заселении орбиталей электронами. Так, после $3p$ -подуровня заполняется не $3d$ -орбиталь, чего следовало бы ожидать, а $4s$ -орбиталь. Причина этого в неодинаковом экраниро-

вании $4s$ - и $3d$ -электронов атомным остовом, имеющим электронную конфигурацию аргона. $4s$ -Орбиталь является *проникающей* в остов атома, и потому она экранирована внутренними

электронами в меньшей степени, чем *непроникающие* $3d$ -орбитали. Меньшее экранирование s -электронов обуславливает большую прочность их связи с ядром, тогда как увеличенное экранирование $3d$ -электронов имеет своим следствием уменьшение стабилизации последних. В конечном счете $4s$ -электроны обладают меньшим запасом энергии (энергетически более выгодны) по сравнению с электронами $3d$ -подуровня, хотя эти состояния мало отличаются в энергетическом отношении. Орбитали подуровней, энергии электронов на которых мало разнятся, называются *конкурирующими подуровнями* [в формуле (III.34) они взяты в круглые скобки]. Вообще орбитали разных уровней заполняются в порядке возрастания сумм главного и орбитального квантовых чисел $n+l$ (правило В. М. Клечковского). При этом для данного значения суммы $n+l$ сначала заполняется подуровень с меньшим n и большим l , затем подуровни, описываемые большим n и меньшим l (табл. III. 4).

Как видно из таблицы, последовательность заполнения уровней и подуровней (горизонтальная графа 4) соответствует формуле (III.34), за исключением некоторых ее частных (появление $5d$ - и $6d$ -электронов ранее $4f$ - и $5f$ -электронов). $(n+l)$ -Правило формирования электронных конфигураций атомов обосновано с позиций квантомеханических представлений.

Как уже указывалось (см. § III.16), в каждом периоде системы элементов Д. И. Менделеева новый электронный слой, являющийся внешним, заселяется электронами до ns^2 или ns^2np^6 у инертных газов. Электронные слои многоэлектронных атомов заполняются в соответствии с правилом Клечковского и формулой (III.34), которая описывает конфигурацию электронной оболочки атомов в порядке возрастания номеров элементов и потому воспроизводит размещение элементов в периодической системе.

Зная общее число N_n орбиталей в уровне ($N_n = n^2$) и применяя принцип Паули, ограничивающий заселение орбитали двумя электронами, можно определить *максимально* возможное число $N_{\max}$ электронов в любом из уровней (*емкость уровней*):

$$N_{\max} = 2N_n = 2n^2. \quad (\text{III.35})$$

Таким образом, емкость первого квантового уровня (K -слой, $n = 1$) — 2 электрона, L -слоя ($n = 2$) — 8, M -слоя ($n = 3$) — 18, N -слоя ($n = 4$) — 32 электрона и т. д.

1-й период. У элементов этого периода K -слой представлен только одной s -орбиталью, на которой может находиться один или два электрона. У атома водорода, первого элемента периодической системы, K -слой открывается (один электрон); у атома гелия ($Z=2$), являющегося инертным газом, K -слой полностью застраивается — $1s^2$. На этом первый период, состоящий из двух элементов, заканчивается.

2-й период. Элементы второго периода во внешнем L -слое имеют s - и p -орбитали, на которых может разместиться 8 элек-

Табл. III.4. Интерпретация правила В. М. Клечковского

1	Значения суммы $n + l$	1	2	3	4	5				
2	Возможные со- четания $n + l$	$n = 1$ $l = 0$	$n = 2$ $l = 0$	$n = 2$ $l = 1$	$n = 3$ $l = 0$	$n = 3$ $l = 1$	$n = 4$ $l = 0$	$n = 3$ $l = 2$	$n = 4$ $l = 1$	$n = 5$ $l = 0$
3	Очередность за- полнения под- уровней	—	—	1	2	1	2	1	2	3
4	Электронная конфигурация	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s

тронов. Первый электрон попадает в 2s-состояние, что соответствует щелочному элементу литию, затем s-орбиталь заполняется вторым электроном (элемент бериллий). Последующие 6 электронов заполняют p-орбитали (бор, углерод, азот, кислород, фтор и инертный газ неон). У неона L-слой окончательно достраивается. Электронная конфигурация наружного слоя второго периода — $2s^2p^6$ [см. формулу (III.34)].

3-й период. В третьем периоде порядок заполнения s- и p-орбиталей нового M-слоя аналогичен рассмотренному во втором периоде. Период открывается щелочным элементом натрием, аналогом лития, и заканчивается инертным газом. аргон, аналогом неона. Как и у неона, у аргона восьмиелектронный наружный слой. В отличие от L-слоя элементов второго периода M-слой элементов третьего периода имеет d-орбитали. Однако в третьем периоде они не заполняются, поскольку (как уже отмечалось) энергия в 3d-состоянии выше, чем в 4s-состоянии, и поэтому ранее должен быть заполнен 4s-подуровень, что равнозначно переходу в четвертый период. Следует заметить одну существенную деталь: и во втором и в третьем периодах наружный слой заполняется до восьми электронов — конфигурация ns^2np^6 [$n = 2$ и $n = 3$ соответственно, см. формулу (III.34)].

4-й период. Он *большой* по сравнению со вторым и третьим периодами. В нем 18 элементов. Первые два электрона заселяют 4s-орбиталь N-слоя, что соответствует элементам s-семейства: калию и кальцию (рис. III.30). Следующий, третий, электрон идет в *предшествующий* M-слой, заполняя одну из d-орбиталей. Первым элементом, с которого начинается заполнение d-орбиталей, является скандий ($Z = 21$). После того как d-орбиталь M-слоя будет полностью заселена (атом Zn), начинается заполнение p-орбиталей наружного N-слоя у элементов галлия, германия, мышьяка, селена, брома и криптона (см. рис. III.30). Последний элемент периода — инертный газ криптон, наружный слой которого, как и у его аналогов в предшествующих периодах, содержит 8 электронов. Хотя в четвертом периоде количество элементов на 10 больше, чем во втором и в третьем, тем не менее наруж-

формирования электронных конфигураций атомов .

6			7				8		
$n = 4$ $l = 2$	$n = 5$ $l = 1$	$n = 6$ $l = 0$	$n = 4$ $l = 3$	$n = 5$ $l = 2$	$n = 6$ $l = 1$	$n = 7$ $l = 0$	$n = 5$ $l = 3$	$n = 6$ $l = 2$	$n = 7$ $l = 1$
1	2	3	1	2	3	4	1	2	3
4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	7p

ный N -слой в завершеном состоянии содержит 8 электронов (два s - и шесть p -электронов). Это достигается за счет того, что 10 электронов расходуются на заполнение d -орбиталей предшествующего слоя. Таким образом, в четвертом периоде полностью застраивается предшествующий M -слой ($n=3$). Его емкость $N_{max}=2n^2=2 \cdot 3^2=18$ электронов, что и достигается в действительности. Иллюстрированный на рис. III.30 порядок заполнения электронами уровней и подуровней описывается формулой $4s^2 3d^{10} 4p^6$ [см. формулу (III.34)].

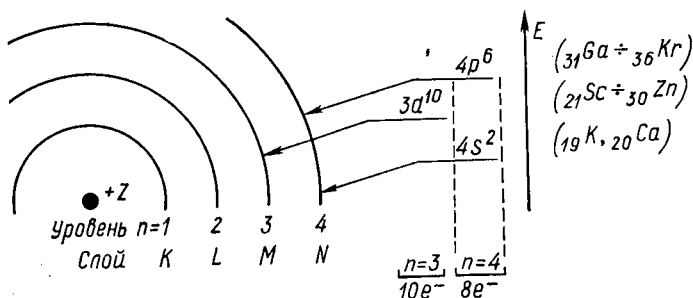


Рис. III.30. Последовательность (↑) заполнения орбиталей электронами в атомах элементов IV периода (без учета проскоков электронов):

E — энергия электронов; Z — заряд ядра (порядковый номер элемента). Энергетические уровни показаны условно.

При заполнении d -подуровня M -слоя количество электронов в наружном N -слое для большинства элементов не меняется и остается равным двум. У атома хрома ($Z=24$) эта регулярность нарушается. d -Подуровень пополняется сразу двумя электронами: одним — очередным и вторым — из внешнего N -слоя в результате «захвата» одного из $4s$ -электронов. На наружном слое при этом остается один электрон. «Захват» электрона свидетельствует о близости в энергетическом отношении $4s$ - и $3d$ -под-

уровней (конкурирующие подуровни). Сказанное можно иллюстрировать следующей схемой «застройки» электронных слоев:

	22Ti	23V	24Cr		
<i>N</i> -слой	2	2	1	(2)	Следовало бы ожидать
<i>M</i> -слой	10	11	13	12	
<i>L</i> -слой	8	8	8	8	
<i>K</i> -слой	2	2	2	2	

Явление перехода электрона с внешнего слоя на предшествующий ему внутренний носит название *провала* или *проскока* электрона. Этот процесс энергетически выгоден (общая энергия системы уменьшается). У последующего *d*-элемента марганца вновь достраивается *4s*-орбиталь до $4s^2$, после чего продолжает заполняться *3d*-подуровень. В ряду *d*-элементов имеет место проскок электрона еще и у меди.

5-й период. Этот период, как и четвертый, содержит два *s*-, десять *d*- и шесть *p*-элементов (всего 18), у атомов которых наружный и предшествующий слой заполняются электронами в той же последовательности, что и у атомов элементов четвертого периода. Различие состоит лишь в том, что у атомов элементов пятого периода появляется новый энергетический уровень, *O*-слой, являющийся наружным, а *N*-слой становится предшествующим. У *d*-элементов пятого периода наблюдается большее число электронных провалов, чем это имеет место в четвертом периоде. Электронные проскоки свойственны ниобию, молибдену, рутению, родию, серебру и палладию (двойной проскок). Поскольку у *d*-элементов в наружном слое не бывает больше двух электронов, то при двойном электронном проскоке у палладия не остается электронов в *O*-слое. *N*-слой заполняется до 18 электронов $4s^2 4d^{10} 4p^6$, хотя его емкость составляет 32 электрона ($N_{max} = 2n^2 = 2 \cdot 4^2 = 32$). Следовательно, *N*-слой до конца не застроен, он может вместить еще 14 электронов ($32 - 18 = 14$), ими являются электроны *f*-подуровня. *f*-Подуровень *N*-слоя будет застроен в атомах элементов следующего, шестого, периода. В пятом периоде, как и в предыдущем, наружный слой содержит 8 электронов (два *s*- и шесть *p*-электронов), он завершается атомом инертного газа ксенона. Порядок заполнения электронами атомных орбиталей может быть обобщен формулой $5s^2 4d^{10} 5p^6$, входящей в состав формулы (III.34).

6-й период. Число элементов в шестом периоде увеличивается до 32. Период открывается двумя *s*-элементами: щелочным металлом цезием и щелочноземельным металлом барием [$6s^2$ в формуле (III.34) и на рис. III.31]. В атомах этих элементов электроны заселяют *s*-подуровень наружного *P*-слоя, шестого по счету. Потом по аналогии с предыдущими четвертым и пятым периодами начинает заселяться *d*-подуровень *O*-слоя, ставшего в шестом периоде слоем, предшествующим наружному. Однако

заполнение d -подуровня на первых порах ограничивается лишь одним электроном у элемента лантана ($Z=57$), чему соответствует член $5d^1$ в формуле (III.34) и на рис. III.31. Затем идет заполнение четырнадцатью электронами f -подуровня N -слоя, являющегося в шестом периоде третьим снаружи и четвертым от ядра. Эти 14 элементов от церия до лютеция ($Z=58\div 71$) принадлежат к элементам f -семейства и имеют практически одинаковые два наружных слоя ($n=5$ и $n=6$). Все f -элементы — металлы, они известны под названием *лантаноиды*. В формуле

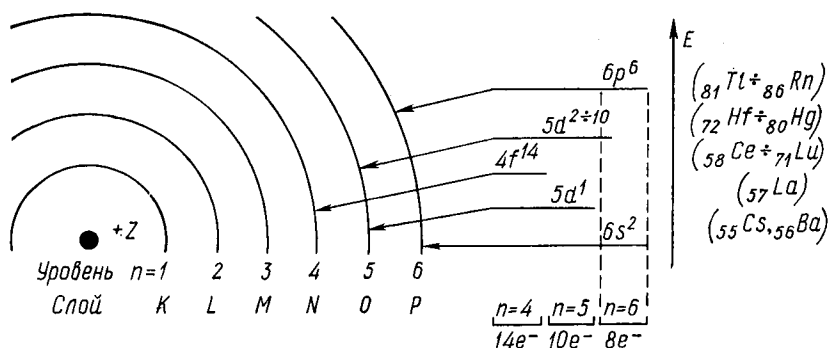


Рис. III.31. Последовательность ($\uparrow$) заполнения орбиталей электронами в атомах элементов VI периода (без учета проскоков электронов):

E — энергия электронов; Z — заряд ядра (порядковый номер элемента). Энергетические уровни показаны условно.

(III.34) и на рис. III.31 они обозначены $4f^{14}$. После того как f -подуровень N -слоя будет полностью застроен до 32 электронов, снова начинает заполняться d -подуровень O -слоя, на котором осталось 9 вакансий. Это элементы гафний ($Z=72$), тантал ($Z=73$) и т. д. до руты ($Z=80$). В формуле (III.34) и на рис. III.31 они обозначены $5d^{2+10}$. Лишь после этого заполняется наружный P -слой недостающими шестью p -электронами (элементы таллий — радон, $Z=81—86$), которые в формуле (III.34) и на рис. III.31 обозначены $6p^6$.

У f -элементов также наблюдаются проскоки электронов, но в отличие от d -элементов они осуществляются не с наружного слоя на предшествующий, а с предыдущего на третий снаружи (элементы церий и тербий). Имеются проскоки и у d -элементов (платина и золото).

Наружный электронный слой в шестом периоде по-прежнему заполняется до 8 электронов у инертного газа радона.

7-й период. В отличие от других этот период не закончен и содержит 18 элементов, внесенных в таблицу. В нем отсутствуют элементы конца периода, в частности большинство d - и 6 p -элементов. Последовательность заполнения электронами слоев повторяет порядок, свойственный шестому периоду; ее можно

описать формулой $7s^2 6d^1 5f^{14} 6d^2$, являющейся фрагментом формулы (III.34). Здесь элемент $6d^1$ — актиний ($Z=89$); элементы $5f^{14}$ ($Z=90 \div 103$) называются *актиноидами*, большинство из них получено искусственным путем.

Число элементов в периодах 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответственно равно 2, 8, 8, 18, 18, 32. Наружный электронный слой не заполняется больше, чем восемью электронами. В любом из этих периодов, начиная со второго, наружный электронный слой последовательно заполняется от 1 до 8 электронов. Следовательно, в каждом из периодов сохраняется принцип периодичности заполнения электронами наружного слоя. *Периодическое повторение конфигурации $ns^1 \div ns^2 np^6$ наружного слоя обуславливает периодическую изменяемость химических и физических свойств элементов и их соединений*. Эта изменяемость проявляется в постепенном переходе от типичных щелочных металлов (s -элементы) к галогенам и инертным газам (p -элементы). Значит, периодический характер системы химических элементов является следствием периодичности заполнения электронами внешних электронных слоев. В этом *физический смысл* периодического закона.

В тех случаях, когда наружный электронный слой остается неизменным, а электронами заполняется предшествующий электронный слой, химические свойства элементов изменяются мало. Например, d -элементы, у которых в наружном слое остается два или реже один электрон, а предшествующий слой застраивается, не утрачивают металлической природы. Еще меньше изменяются свойства элементов, если электронная структура двух внешних слоев не претерпевает изменений, а застраивается третий снаружи слой (f -элементы). Именно поэтому химические свойства лантаноидов очень мало отличны и выделение их в индивидуальном виде представляет определенную сложность.

Для написания электронной формулы атома какого-либо элемента и определения принадлежности его к тому или иному электронному семейству достаточно воспользоваться формулой (III.34) последовательности заполнения энергетических уровней. Пусть необходимо написать электронные формулы элементов аргона и ванадия. Определим порядковые номера этих элементов: $Z=18$ и $Z=23$. Поскольку число электронов в атоме отвечает заряду ядра и порядковому номеру элемента, постольку для написания этих электронных формул следует отсчитать в формуле (III.34) соответственно 18 и 23 электрона.

Формула для аргона $_{18}\text{Ar} — 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (число электронов $2+2+6+2+6=18$). Из конфигурации электронной оболочки можно заключить, что элемент относится к p -семейству и является последним элементом в третьем периоде (так как шестой по счету p -элемент). Распределение электронов по слоям у аргона следующее:

K	L	M
2	8	8

Электронная формула для ванадия ${}_{23}\text{V} — 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ (число электронов $2+2+6+2+6+2+3=23$). Ванадий — элемент d -семейства четвертого периода. Распределение электронов по слоям:

K	L	M	N
2	8	11	2

M -слой (соответствует $n=3$) содержит два s -, шесть p - и три d -электрона (всего $2+6+3=11$). Электронные формулы, таким образом, в ряде случаев позволяют также произвести распределение электронов по слоям.

Для написания электронных формул элементов, у которых наблюдается проскок электрона или восстановление регулярности заполнения подуровней, требуется уточнение содержания электронов в соответствующих слоях по табл. III.5.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодическая система элементов является табличной формой выражения функциональной зависимости свойств элементов от заряда ядра атомов. Наиболее распространены короткая и длиннопериодная формы периодической системы.

§ III.27. Структура периодической системы (короткая классическая форма)

Современная короткая форма таблицы приведена на заднем форзаце книги. Основные структурные единицы ее — период и группа.

Периодом называют совокупность элементов, размещенных по порядку возрастания заряда ядра их атомов, электронная конфигурация наружного слоя которых изменяется в соответствии с формулой $ns^1 \rightarrow ns^2 np^6$ (для первого периода $ns^1 \rightarrow ns^2$). Периоды начинаются s -элементами (водород, щелочные металлы) и оканчиваются p^6 -элементами (благородные газы). Три первых периода содержат по одному ряду элементов (однорядные периоды) и потому называются *малыми*. В них соответственно 2, 8 и 8 элементов. Последующие 4-й, 5-й и 6-й периоды — двухрядные и называются *большими*. Они включают соответственно 18, 18 и 32 элемента. Для седьмого периода неизвестны p -элементы.

Четвертый и пятый периоды содержат *вставные декады* из d -элементов, называемых *переходными* (соответственно элементы ${}_{21}\text{Sc} \div {}_{30}\text{Zn}$ и ${}_{39}\text{Y} \div {}_{48}\text{Cd}$). Шестой период, кроме переходных металлов, имеет вторую вставку из 14 f -элементов, именуемых лантаноидами (${}_{58}\text{Ce} \div {}_{71}\text{Lu}$).

У седьмого периода нет полной декады d -элементов (они представлены лишь началом вставки), а есть вставка из 14 f -элементов, называемых актиноидами (${}_{90}\text{Th} \div {}_{103}\text{Lr}$).

Табл. III.5. Электронное строение изолированных атомов
(распределение электронов в атоме)

Эле- мент	K	L	M	N	Эле- мент	K	L	M	N	O	P	Эле- мент	K	L	M	N	O	P	Q
¹ H	1				³⁶ Kr	2	8	18	8			⁷⁰ Yb	2	8	18	32	8	2	
² He	2				³⁷ Rb	2	8	18	8	1		⁷¹ Lu	2	8	18	32	9	2	
³ Li	2	1			³⁸ Sr	2	8	18	8	2		⁷² Hf	2	8	18	32	10	2	
⁴ Be	2	2			³⁹ Y	2	8	18	9	2		⁷³ Ta	2	8	18	32	11	2	
⁵ B	2	3			⁴⁰ Zr	2	8	18	10	2		⁷⁴ W	2	8	18	32	12	2	
⁶ C	2	4			⁴¹ Nb	2	8	18	12	1		⁷⁵ Re	2	8	18	32	13	2	
⁷ N	2	5			⁴² Mo	2	8	18	13	1		⁷⁶ Os	2	8	18	32	14	2	
⁸ O	2	6			⁴³ Tc	2	8	18	13	2		⁷⁷ Ir	2	8	18	32	15	2	
⁹ F	2	7			⁴⁴ Ru	2	8	18	15	1		⁷⁸ Pt	2	8	18	32	17	1	
¹⁰ Ne	2	8			⁴⁵ Rh	2	8	18	16	1		⁷⁹ Au	2	8	18	32	18	1	
¹¹ Na	2	8	1		⁴⁶ Pd	2	8	18	18	0		⁸⁰ Hg	2	8	18	32	18	2	
¹² Mg	2	8	2		⁴⁷ Ag	2	8	18	18	1		⁸¹ Tl	2	8	18	32	18	3	
¹³ Al	2	8	3		⁴⁸ Cd	2	8	18	18	2		⁸² Pb	2	8	18	32	18	4	
¹⁴ Si	2	8	4		⁴⁹ In	2	8	18	18	3		⁸³ Bi	2	8	18	32	18	5	
¹⁵ P	2	8	5		⁵⁰ Sn	2	8	18	18	4		⁸⁴ Po	2	8	18	32	18	6	
¹⁶ S	2	8	6		⁵¹ Sb	2	8	18	18	5		⁸⁵ At	2	8	18	32	18	7	
¹⁷ Cl	2	8	7		⁵² Te	2	8	18	18	6		⁸⁶ Rn	2	8	18	32	18	8	
¹⁸ Ar	2	8	8		⁵³ I	2	8	18	18	7		⁸⁷ Fr	2	8	18	32	18	8	1
¹⁹ K	2	8	8	1	⁵⁴ Xe	2	8	18	18	8		⁸⁸ Ra	2	8	18	32	18	8	2
²⁰ Ca	2	8	8	2	⁵⁵ Cs	2	8	18	18	8	1	⁸⁹ Ac	2	8	18	32	18	9	2
²¹ Sc	2	8	9	2	⁵⁶ Ba	2	8	18	18	8	2	⁹⁰ Th	2	8	18	32	18	10	2
²² Ti	2	8	10	2	⁵⁷ La	2	8	18	18	9	2	⁹¹ Pa	2	8	18	32	20	9	2
²³ V	2	8	11	2	⁵⁸ Ce	2	8	18	20	8	2	⁹² U	2	8	18	32	21	9	2
²⁴ Cr	2	8	13	1	⁵⁹ Pr	2	8	18	21	8	2	⁹³ Np	2	8	18	32	23	8	2
²⁵ Mn	2	8	13	2	⁶⁰ Nd	2	8	18	22	8	2	⁹⁴ Pu	2	8	18	32	24	8	2
²⁶ Fe	2	8	14	2	⁶¹ Pm	2	8	18	23	8	2	⁹⁵ Am	2	8	18	32	25	8	2
²⁷ Co	2	8	15	2	⁶² Sm	2	8	18	24	8	2	⁹⁶ Cm	2	8	18	32	25	9	2
²⁸ Ni	2	8	16	2	⁶³ Eu	2	8	18	25	8	2	⁹⁷ Bk	2	8	18	32	27	8	2
²⁹ Cu	2	8	18	1	⁶⁴ Gd	2	8	18	25	9	2	⁹⁸ Cf	2	8	18	32	28	8	2
³⁰ Zn	2	8	18	2	⁶⁵ Tb	2	8	18	27	8	2	⁹⁹ Es	2	8	18	32	29	8	2
³¹ Ga	2	8	18	3	⁶⁶ Dy	2	8	18	28	8	2	¹⁰⁰ Fm	2	8	18	32	30	8	2
³² Ge	2	8	18	4	⁶⁷ Ho	2	8	18	29	8	2	¹⁰¹ Md	2	8	18	32	31	8	2
³³ As	2	8	18	5	⁶⁸ Er	2	8	18	30	8	2	¹⁰² (No)	2	8	18	32	32	8	2
³⁴ Se	2	8	18	6	⁶⁹ Tm	2	8	18	31	8	2	¹⁰³ (Lr)	2	8	18	32	32	9	2
³⁵ Br	2	8	18	7								¹⁰⁴ Ku	2	8	18	32	32	10	2

Размещение элементов по периодам ведет к формированию вертикальных столбцов элементов — *групп*. Принадлежность элементов к группе определяется числом валентных электронов. Поэтому свойства элементов в группах сходны. Число групп равно 8 ($I \div VIII$), что отвечает максимальному количеству электронов во внешнем слое. В связи с тем что большие периоды имеют вставные декады переходных элементов, а 6-й и 7-й периоды еще и вставки из 14 *f*-элементов, группы делятся на *подгруппы*. Различают подгруппы трех видов: *главные* (они же основные), *второстепенные* (или первые побочные, дополнительные) и *вторые побочные*.

Главные подгруппы начинаются типическими элементами второго периода и состоят из *непереходных элементов*. Сюда относится восемь подгрупп: Li, Be, B, C, N, O, F, а также подгруппа благородных газов. Главные подгруппы в сравнении с другими содержат наибольшее число элементов.

В отличие от предшествующих вариантов в современной короткой форме периодической системы элементов благородные газы помещают в VIII, а не нулевую группу. В пользу такого приема говорит тот факт, что благородный газ ксенон образует соединение XeO_4 , а также соли кислоты H_4XeO_6 , где его валентность равна 8. То, что другие благородные газы совсем не образуют соединений или не образуют соединений, в которых их валентность равна 8, не является единственным случаем несоответствия номера группы высшей валентности элемента. Например, в соседней VII группе фтор имеет высшую валентность—1. Такие примеры известны и для других групп.

Второстепенные подгруппы берут начало от переходных элементов четвертого периода, и потому они короче главных. Дополнительных подгрупп 10, что отвечает числу переходных элементов. Их именуют по названию первого элемента в подгруппе, т. е. подгруппы Cu, Zn, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni. Подгруппы первых восьми элементов вместе с соответствующими элементами главных подгрупп образуют группы элементов $I \div VIII$. Элементы подгрупп Co и Ni остаются вне какой-либо группы.

Вторые побочные подгруппы представлены двумя элементами — лантаноидом и актиноидом. Вторых побочных подгрупп 14, что соответствует числу *f*-элементов. Все *f*-элементы (их 28) вторых побочных подгрупп входят в состав III группы, общее количество элементов в которой 37. Это самая большая группа периодической системы.

Элементы, размещенные на одной вертикали в подгруппе, носят название *аналогов*. Этот термин отражает сходство (аналогию) в свойствах элементов подгрупп. Хотя свойства элементов главной и второстепенной подгрупп внутри любой группы отличны, что отражается сдвигом символов элементов в разные стороны, тем не менее все элементы данной группы обладают известным сходством. В этом случае об элементах разных под-

групп в пределах группы говорят как о неполных аналогах.

Короткая форма периодической системы является классической. Наряду с другими достоинствами она отражает и неполную аналогию свойств элементов. Однако в короткой форме элементы различных семейств смешаны в каждой группе: например III группа представлена p -, d - и f -элементами, II — s - и d -элементами и т. д. В группах объединены элементы, атомы которых имеют неодинаковую электронную структуру подуровней и как следствие разную химическую природу. Этот недостаток устраняется длиннопериодным вариантом периодической системы.

§ III.28. Длинная периодическая система элементов (первый вариант)

Эта форма таблицы приведена на лицевом форзаце книги и представляет собой 18-клеточный вариант по числу элементов в четвертом и пятом периодах. В ней, как и в короткой форме, лантаноиды и актиноиды вынесены за пределы таблицы и размещены в виде двух горизонтальных строк.

Существует и второй вариант длиннопериодной формы периодической системы, в которой лантаноиды и актиноиды не выносятся за пределы таблицы, а включены в нее. В этом случае таблица становится 32-клеточной.

В 18-клеточном варианте длиннопериодной системы также содержится 8 групп, но каждая из них подразделена на группу А и группу В. В группах А находятся непереходные s - и p -элементы, в группах В — переходные d - и f -элементы. Элементы кобальт и никель вместе со своими аналогами остаются, как и в короткой форме таблицы, вне какой-либо группы. 28 f -элементов входят в состав IIIB-группы. Таким образом, щелочные элементы образуют группу IA, бериллий и щелочноземельные металлы — IIA, бор, алюминий, галлий, индий и таллий — IIIA, углерод, кремний, германий, олово и свинец — IVA, элементы группы азота — VA, халькогены (O, S, Se, Te) и полоний — VIA, галогены — VIIA и благородные газы — группу VIIIA. Группы переходных элементов скандия, титана, ванадия и другие соответственно обозначают IIIB, IVB, VB и т. д.

Такое расчленение переходных и непереходных элементов более строго соответствует электронной структуре и химическим аналогиям. Так, номера А-группы отвечают числу электронов во внешнем электронном слое (кроме водорода и гелия) и совпадают с высшей валентностью (степенью окисления), которая имеет место в возбужденном состоянии атома (исключение составляют кислород, фтор, бром, астат, полоний и большинство благородных газов). Для элементов В-групп номер группы также совпадает с их высшей степенью окисления, удовлетворяющей числу валентных электронов в возбужденном состоянии (исключения Fe, Cu, Ag, Au). Валентными электронами для большин-

ства d -элементов являются не только s -электроны наружного n -слоя, но и d -электроны предшествующего $(n-1)$ -слоя.

Таким образом, А- и В-группы длинной периодической системы объединяют элементы в семейства электронных аналогов, имеющих сходство как электронной структуры, так и химических свойств.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодическая зависимость свойств элементов от заряда ядра атомов распространяется на самые разнообразные химические и многие физические характеристики элементов: атомные и ионные радиусы, ионизационные потенциалы, сродство к электрону, степень окисления, окислительно-восстановительные свойства и др.

Изменяются периодически физические свойства и простых веществ: твердость, коэффициенты сжимаемости и расширения, температуры кипения и плавления, растворимость и пр. Наблюдается периодичность и в свойствах химических соединений, образуемых элементами.

§ III.29. Атомные и ионные радиусы элементов

Химические свойства элемента определяются его способностью образовывать соединения с другими элементами. В наибольшей мере эти свойства зависят от размера атома или иона, им образуемого. Размеры атомов устанавливаются на основании изучения параметров кристаллической решетки простого или сложного вещества. Поскольку на величину радиуса влияют характер связи (ковалентная, ионная), ее кратность (одинарная, двойная), степень окисления (валентность), кристаллическая структура, следует различать радиусы атомов в соединениях с ионной, ковалентной и металлической связью (*ионные, ковалентные и металлические радиусы*). Таким образом, радиус атома не является строго определенным, и поэтому его рассматривают как некоторый *эффективный радиус*, который с достаточной степенью достоверности характеризует размеры атома. Ковалентный и металлический радиусы по своему значению больше отвечают понятию «атомный радиус».

Изменение атомных (ковалентных) и ионных радиусов иллюстрирует табл. III.6 (по Кэмбеллу), которая воспроизводит длинную форму периодической системы. Как видно из таблицы, атомные радиусы $r_{ат}$ вдоль периодов уменьшаются. Это объясняется тем, что внутри периода число электронных слоев остается постоянным, а заряд ядра атомов растет, увеличивая притяжение внешних электронов ядром. Это особенно наглядно видно в периодах, содержащих типические элементы. Так, $(r_{ат})_{Li} > (r_{ат})_{Be} > (r_{ат})_{B} > \dots > (r_{ат})_{F}$, или $1,52 > 1,13 > 0,88 > \dots > 0,64 \text{ \AA}$. Сле-

дует, однако, отметить, что завершение p -орбитали до p^6 у благородных газов ведет к сильному увеличению $r_{\text{ат}}$. Уменьшение $r_{\text{ат}}$ у типических элементов происходит достаточно быстро, например, при переходе от натрия ($r_{\text{ат}}=1,86 \text{ \AA}$) к хлору ($r_{\text{ат}}=0,99 \text{ \AA}$) оно составляет 46,7%. У переходных d -элементов в больших периодах $r_{\text{ат}}$ убывает не столь быстро и немонотонно, как это имеет место для непереходных элементов этого же периода. Еще медленнее уменьшаются радиусы атомов в рядах f -элементов.

Данные табл. III.6 позволяют заключить, что в изменении радиусов атомов сохраняется принцип периодичности.

Радиусы атомов в А-группах с возрастанием порядкового номера элемента закономерно увеличиваются, что связано с ростом числа электронных слоев. У атомов элементов группы IA, например, $r_{\text{ат}}$ изменяется от 1,52 у Li до 2,7 $\text{\AA}$ у Fr. У переходных элементов В-групп рост $r_{\text{ат}}$ происходит в меньшей мере, чем у непереходных, и осуществляется в основном при переходе от первого элемента данной В-группы ко второму. Например, переход от Ti к Zr сопровождается увеличением $r_{\text{ат}}$ от 1,46 до 1,57 $\text{\AA}$. Последующий переход от второго члена В-группы к третьему практически не ведет к увеличению $r_{\text{ат}}$. Так, $(r_{\text{ат}})\text{Zr} \cong (r_{\text{ат}})\text{Hf}$, то же $(r_{\text{ат}})\text{Nb} \cong (r_{\text{ат}})\text{Ta}$. Это объясняется тем, что увеличение радиуса атома при переходе из пятого в шестой период за счет роста числа электронных слоев с 5 до 6 успевает компенсироваться уменьшением радиусов вдоль шестого периода в ряду элементов Cs—Ba — лантаноиды (Ce—Lu), т. е. вследствие удлинения шестого периода на 14 элементов. По этой причине атомный радиус у следующего за лантаноидами элемента Hf становится практически равным радиусу его верхнего в подгруппе аналога Zr, то же для Ta—Nb, W—Mo, семейства платиновых элементов (см. табл. III.6). Рассмотренное явление обусловлено *лантаноидным сжатием*, т. е. сжатием электронной оболочки атомов элементов — лантаноидов. У лантаноидов электронами заполняется f -подуровень третьего снаружи слоя. Оседая на более глубокий слой, электроны испытывают большее притяжение к ядру, чем наружные, что усиливает эффект сжатия.

Существует также и d -сжатие, вызванное увеличением количества элементов с 8 до 18 в четвертом периоде за счет переходных d -элементов.

Таким образом, в В-группах (кроме III) нельзя констатировать постоянного четко выраженного увеличения $r_{\text{ат}}$ в направлении сверху вниз. Элементы IIIB-группы являются исключением потому, что на них не распространяется лантаноидное сжатие.

Величина радиуса определяет многие свойства атома, прежде всего способность отдавать или присоединять электроны. Атомы элементов одного периода неодинаково удерживают внешние электроны. Сила взаимодействия внешнего электрона с ядром

увеличивается в периоде слева направо. Поэтому одни элементы (металлы, особенно щелочные и щелочноземельные) проявляют тенденцию отдавать электроны, другие (прежде всего галогены и халькогены), типичные неметаллы, — присоединять их. Следовательно, металлы являются восстановителями, неметаллы — окислителями. По этой причине восстановительные свойства в периоде слева направо ослабевают, а окислительные — усиливаются.

К металлам относятся *s*-элементы (кроме H и He), все *d*- и *f*-элементы и 10 *p*-элементов (Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi и Po). В длинной форме периодической системы они находятся слева от жирной ломаной линии. Остальные элементы являются неметаллами. У *p*-элементов VIIIA-группы (благородные газы) оболочка полностью укомплектована электронами.

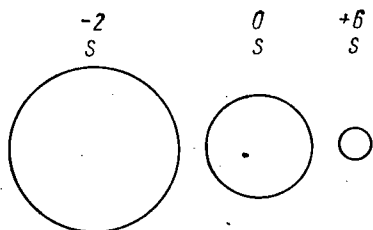


Рис. III.32. Относительные размеры нейтрального и заряженных атомов серы.

Поскольку в А-группах и группе IIIB радиусы атомов увеличиваются и, следовательно, становятся слабее связи с ядром внешних электронов, восстановительные свойства металлов сверху вниз усиливаются, а окислительные свойства неметаллов — ослабевают.

Для металлов В-групп (кроме III) восстановительные свойства нарастают в обратном порядке — снизу вверх.

Причиной этого, казалось бы, несоответствия служит лантаноидное сжатие, приводящее к тому, что элементы первого переходного ряда хотя и имеют незначительное превышение в величине $r_{ат}$ над элементами-аналогами последующих рядов, зато сильно (по крайней мере на 18 ед.) уступают им в величине заряда ядра. Такое соотношение $r_{ат}$ и $+Ze$ у элементов-аналогов обуславливает более слабую связь электронов с ядром у элементов первого переходного ряда, а значит, их большую восстановительную способность. Вместе с тем *d*-элементы 2-го и 3-го переходных рядов вследствие малого различия в значениях $r_{ат}$ обладают большим сходством их химических свойств, например Zr и Hf, Nb и Ta и пр.

Суммируя изложенное и не касаясь отдельных частных случаев, можно заключить, что наиболее сильные восстановители размещаются в левом нижнем углу периодической системы, наиболее сильные окислители — в правой верхней части ее.

Образование ионов или изменение заряда (окислительного числа) атома в молекуле сопровождается изменением размеров атомов (рис. III.32). Положительные ионы меньше исходных атомов, ибо заряд ядра действует на меньшее число электронов, чем в атоме, и, следовательно, сильнее с ними взаимодействует. Отри-

цательные ионы больше исходных атомов, поскольку при данном заряде ядра число электронов в оболочке увеличивается, и это приводит к ослаблению их взаимодействия с ядром. Другой причиной увеличения размеров анионов является заполнение p -орбитали электронами до p^6 , например у ионов Cl^- , S^{2-} , что делает электронную оболочку завершённой (аналогия с увеличением $r_{\text{ат}}$ у благородных газов). Из сказанного вытекает, что радиус положительно заряженного иона $r_{\text{ион}}$ будет тем меньше в сравнении с $r_{\text{ат}}$, чем больше заряд. Для отрицательных же ионов увеличение заряда ведет к росту $r_{\text{ион}}$. Табл. III.6 дает представление об изменении радиусов атомов при ионизации.

Радиусы *изоэлектронных катионов*, т. е. катионов с одинаковой электронной конфигурацией, вдоль периода уменьшаются. Например, $r_{\text{ион}}(\text{Na}^+) = 0,95 \text{ \AA}$, $\text{Mg}^{2+} = 0,65 \text{ \AA}$ и $\text{Al}^{3+} = 0,50 \text{ \AA}$. У элементов одного периода катионы меньше, чем анионы. В целом в изменении радиусов ионов также соблюдается периодичность.

§ III.30. Энергия ионизации (потенциал ионизации)

Для количественной характеристики энергии связи электрона в атоме служит энергия ионизации E , представляющая собой работу, которую необходимо затратить, чтобы с внешнего слоя невозбужденного нейтрального атома, находящегося в парообразном состоянии, оторвать электрон и удалить его за пределы влияния ядра. Единицы измерения E — кДж/г-атом и эВ/атом, реже ккал/г-атом; $1 \text{ эВ/атом} = 96,5 \text{ кДж/г-атом}$.

Энергия ионизации численно равна потенциалу ионизации J и связана с ним соотношением

$$E = Je, \quad (III.36)$$

где J — наименьший потенциал, обеспечивающий удаление электрона из атома, В; e — заряд электрона.

Для атомов, у которых число электронов во внешнем слое больше одного, существует несколько ионизационных потенциалов $J_1, J_2, \dots$, соответствующих отрыву первого, второго и т. д. электронов. Поскольку $J_2, J_3, \dots$ связаны с удалением электрона соответственно от однозарядного, двухзарядного и т. д. положительных ионов, сильнее притягивающих электроны, всегда $J_1 < J_2, \dots$.

Для характеристики свойств элемента наиболее важно значение первого ионизационного потенциала, отвечающего схеме $\text{Me} - e^- = \text{Me}^+$. В табл. III.7 приведены значения J_1 для атомов элементов первых четырех периодов и групп IA, VIIA и VB. Анализ данных таблицы позволяет заключить, что внутри периодов J -потенциал возрастает от наименьшей величины у щелочных металлов до весьма высокой у галогенов, достигая максимума у благородных газов. Это связано с уменьшением радиуса атомов

Табл. III.7. Изменения первого ионизационного потенциала в некоторых периодах и группах

Период	Z	Атом	J_1 , В	Период	Z	Атом	J_1 , В	Значение J_1 , В				
								Z	Атом	Группа IA	Группа VIIA	Группа VB
1	1	H	13,595	4	19	K	4,339	3	Li	5,390		
	2	He	24,580		20	Ca	6,111	11	Na	5,138		
2	3	Li	5,390		21	Sc	6,560	19	K	4,339		
	4	Be	9,320		22	Ti	6,830	37	Rb	4,176		
	5	B	8,296		23	V	6,740	55	Cs	3,893		
	6	C	11,264		24	Cr	6,764	87	Fr	~3,98		
	7	N	14,540		25	Mn	7,432	1	H		13,595	
	8	O	13,614		26	Fe	7,900	9	F		17,418	
	9	F	17,418		27	Co	7,860	17	Cl		13,010	
	10	Ne	21,559		28	Ni	7,633	35	Br		11,840	
	11	Na	5,138		29	Cu	7,724	53	I		10,440	
	12	Mg	7,644		30	Zn	9,391	85	At		9,2 ± 0,4	
3	13	Al	5,984		31	Ga	6,000	23	V			6,740
	14	Si	8,149		32	Ge	7,880	41	Nb			6,880
	15	P	10,550		33	As	9,810	73	Ta			7,700
	16	S	10,357		34	Se	9,750					
	17	Cl	13,010		35	Br	11,840					
	18	Ar	15,755		36	Kr	13,996					

и особой устойчивостью электронной оболочки газов VIIIA-группы. В A-группах значения J_1 падают сверху вниз вследствие увеличения размеров атомов и ослабления взаимодействия наружных электронов с ядром. Нетрудно видеть, что изменения J -потенциала отражают ослабление восстановительных свойств элементов в периоде и усиление их с возрастанием Z в A-группах. Таким образом, потенциал ионизации является мерой восстановительных свойств, или мерой металличности элемента. Чем меньше J_1 , тем больше восстановительная способность элемента, тем он более выраженный металл в химическом понимании этого термина.

В B-группах J -потенциал отражает усиление (кроме IIIB-группы) восстановительных свойств переходных металлов в направлении снизу вверх (значения J_1 падают), что обусловлено лантаноидным сжатием (см. § III.29). Примером этого могут служить элементы VB-группы (см. табл. III.7).

Потенциал ионизации является периодическим свойством, что отчетливо видно из графика зависимости J_1 от Z (рис. III.33).

Каждый период начинается с минимума кривой, соответствующего (кроме первого периода) щелочному металлу, и заканчивается максимумом, отвечающим благородному газу.

На графике в пределах периодов, ограниченных соседними максимумами кривой, имеются вторичные, менее резкие максимумы: у бериллия и азота — во втором периоде, у магния и фосфора — в третьем и другие, а также минимумы:

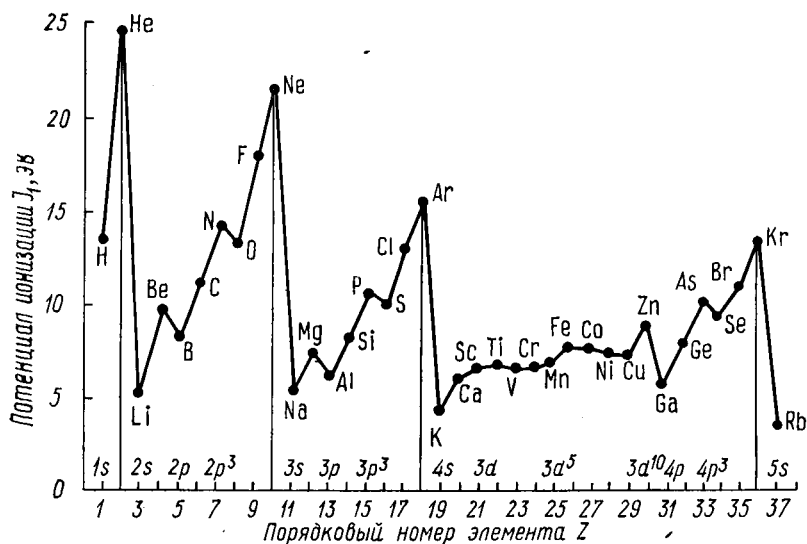


Рис. III.33. Периодичность изменения энергии ионизации в зависимости от порядкового номера элемента.

у бора и кислорода — во втором периоде, алюминия и серы — в третьем и т. д. Эта немонотонность изменения I_1 внутри периода является *вторичной периодичностью* и обусловлена действием различных факторов: заряда ядра, радиуса атома, степени экранирования электронов наружного слоя нижележащими электронными слоями, глубины проникновения («ныряния») внешнего электрона в электронную оболочку, что в свою очередь зависит от конфигурации электронного облака данного подуровня и, наконец, повышенной устойчивости полностью или наполовину заполненных энергетических подуровней.

Рассмотрим в качестве примера влияние на I_1 заполнения подуровней электронами. Так, вторичный максимум у бериллия объясняется завершением застройки $2s$ -подуровня ($2s^2$), максимум у азота — заполнением наполовину $2p$ -орбиталей ($2p^1p^1p^1$). Местный минимум у бора вызван началом заполнения $2p$ -подуровня ($2s^22p^1$), а у кислорода — началом заполнения $2p$ -подуровня вторыми электронами ($2s^22p^2p^1p^1$).

§ III.31. Сродство к электрону

Если для отрыва электрона от атома требуется затратить энергию, то при образовании отрицательного иона, например галоген-иона, энергия выделяется. Освобождающаяся энергия в результате присоединения электрона к атому элемента Δ , т. е.

энергия процесса $\Xi + e^- = \Xi^-$, носит название *средства атома к электрону* (ϵ) и выражается в тех же единицах, что и энергия ионизации.

Поскольку присоединять электроны способны элементы-окислители, постольку ϵ количественно характеризует окислительные свойства атомов. В периодах у элементов-окислителей по мере роста их окислительной способности и, значит, неметаллических свойств, средство к электрону увеличивается и становится заметным у элементов VA-группы, например $\epsilon(\text{N}) < \epsilon(\text{O}) < \epsilon(\text{F})$, или $0,2 < 1,48 < 3,6$ эВ. Средство к электрону для металлов не характерно. Однако некоторые переходные металлы (Au, Ag, Cu, Pt и др.) имеют достаточно высокое значение ϵ , что может привести к образованию соединений с другими металлами, обладающими резко выраженными электроположительными свойствами и.

Величины средства к электрону известны лишь для ограниченного числа элементов, тем не менее это позволяет заключить, что ϵ является периодической функцией заряда ядра.

Средство к электрону — важное свойство атома. Оно, например, дает возможность оценить реальность существования элементарных отрицательных ионов. Так, в случае присоединения второго или третьего электрона при образовании одноатомного многозарядного отрицательного иона, например S^{2-} , O^{2-} , отталкивание электронных облаков превышает силу притяжения ядра, и потому присоединение электрона сопряжено с затратой энергии, т. е. значение ϵ становится отрицательным. Это означает, что одноатомные многозарядные отрицательные ионы в свободном виде существовать не могут.

Вместе с потенциалом ионизации средство к электрону определяет важнейшую характеристику атома — его электроотрицательность.

§ III.32. Электроотрицательность

Два элемента A и C самопроизвольно могут реагировать между собой обычно тогда, когда общая энергия системы уменьшается. При этом происходит перераспределение электронов: как предельный случай один из них отдает электрон, другой — присоединяет. Допустим, что элемент A отдает электрон (затрачивается энергия J_A на отрыв электрона), а C — присоединяет (выделяется энергия ϵ_C). Потребляющаяся энергия на образование ионов A^+ и C^- составит $J_A - \epsilon_C$, а ионов C^+ и A^- — $J_C - \epsilon_A$. Если электрону легче перейти от A к C , это значит, что ионы A^+ и C^- образуются при меньшей затрате энергии, чем ионы C^+ и A^- , т. е.

$$J_A - \epsilon_C < J_C - \epsilon_A.$$

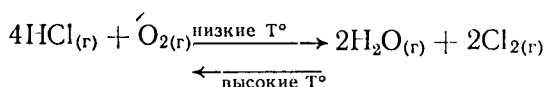
Преобразовав неравенство, будем иметь

$$J_A + \epsilon_A < J_C + \epsilon_C \text{ или } J_C + \epsilon_C > J_A + \epsilon_A. \quad (\text{III.37})$$

Таким образом, электроны присоединяют тот атом, у которого величина $\epsilon + J$ больше, иными словами, если удовлетворяется неравенство (III.37). Полусумма (среднее арифметическое из) энергий ионизации и сродства к электрону, т. е. $(\epsilon + J)/2$, носит название *электроотрицательности* (ЭО).

ЭО характеризует способность атома в молекуле смещать в свою сторону электронную пару связи и не является свойством изолированного атома в отличие от ϵ . Обычно пользуются *относительной* величиной ЭО, т. е. отношением ЭО данного элемента к ЭО лития или кальция, принимаемой за 1 (абсолютная величина ЭО лития равна 536 кДж/г-атом). Относительная ЭО для металлов колеблется незначительно (примерно в пределах $0,9 \div 1,7$), и поэтому для них это нехарактерный показатель. Для неметаллов, число которых относительно невелико, а значения ЭО заметно разнятся, напротив, характерен показатель ЭО. По убывающей величине ЭО они образуют следующий ряд: F(4,1), O(3,5), N(3,0), Cl(2,8), Br(2,7), S(2,6), C(2,5), Se(2,5), I(2,2), As(2,2), P(2,1), H(2,1), Te(2,0), B(2,0), At(2,0), Si(1,7).

Величина ЭО не постоянна. Она зависит от ряда факторов: валентного состояния элемента, типа связи, условий реакции и др. Например, ЭО марганца в ряду его оксидов $MnO \dots MnO_2 \dots Mn_2O_7$ возрастает; у углерода ЭО повышается в ряду углеводородов алканы — алкены — алкины, т. е. с увеличением степени неопределенности и появлением π -связи (см. § XII.9). В реакции



при низких температурах свободный кислород вытесняет хлор, что говорит о большем, чем у хлора, значении его ЭО; при высоких температурах картина становится обратной. Приведенные примеры, как и ряд других причин, позволяют сделать заключение об ограниченном применении понятия электроотрицательности и необходимости осторожного пользования показателем ЭО.

Несмотря, однако, на зависимость ЭО от ряда факторов, она оказывается полезной при рассмотрении многих химических явлений. Так, ЭО дает возможность определить направление смещения электронов связи. Например, в NF_3 они смещены к фтору, а в NCl_3 — к азоту, в SO_2 и CS_2 соответственно — к кислороду и сере и др. ЭО позволяет также оценить характер химической связи в молекуле, ее прочность и полярность, степень окисления атомов.

В изменении величины ЭО химических элементов в целом можно отметить периодический характер (табл. III.8).

Табл. III.8. Электроотрицательность элементов
и периодический характер ее изменения

	H																	He				
	2,1																	—				
	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
	0,97	1,47															2,01	2,50	3,07	3,50	4,10	—
	Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
	1,01	1,23															1,47	1,74	2,1	2,6	2,83	—
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
	0,91	1,04	1,20	1,32	1,45	1,56	1,60	1,64	1,75	1,75	1,75	1,66	1,82	2,02	2,20	2,48	2,74	—				
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
	0,89	0,99	1,11	1,22	1,23	1,30	1,36	1,42	1,45	1,35	1,42	1,46	1,49	1,72	1,82	2,01	2,21	—				
	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
	0,86	0,97		1,23	1,33	1,40	1,46	1,52	1,55	1,44	1,42	1,44	1,44	1,55	1,67	1,76	1,96	—				
	Fr	Ra	**	Ku																		
	0,86	0,97																				
* ЛАНТА- НОИДЫ	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
	1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,06	1,14							
** АКТИ- НОИДЫ	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	Lr							
	1,00	1,11	1,14	1,22	1,22	1,22	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2							

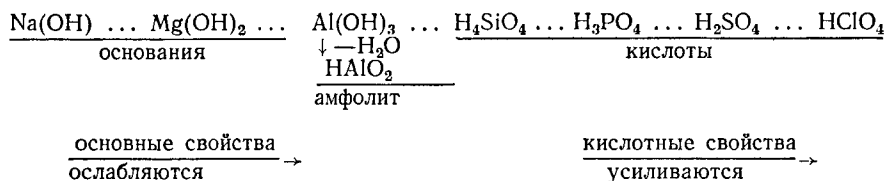
§ III. 33. Степень окисления атомов элементов и периодичность свойств их химических соединений

Периодичность изменения свойств химических соединений элементов легко проследить по изменению кислотно-основных свойств этих соединений при высшей степени окисления атомов элементов.

Степенью окисления, или окислительным числом (ОЧ), считают электрический заряд, который возник бы у иона, если предположить, что каждая электронная пара, образующая в молекуле ковалентную связь, *полностью* оттянута к более электроотрицательному атому. Например, в соединении H_2S ($\text{H}-\text{S}-\text{H}$ или $\text{H}:\text{S}:\text{H}$) две электронные пары, образующие ковалентные связи, смещены к атому серы как более электроотрицательному. Если условно допустить полное их смещение, то атом серы получит заряд -2 , а каждый из атомов водорода $+1$, т. е. $\text{H}_2\text{S}^{+1-2}$. Здесь числа $+1$ и -2 являются окислительными, величина которых, однако, не соответствует действительному заряду атомов, называемому эффективным (см. гл. IV). Например, атому серы в H_2S отвечает эффективный заряд $-0,2$, а $\text{OЧ} = -2$. В соединениях же

с ионной связью, таких как $\overset{+1}{\text{Li}}\overset{-1}{\text{F}}$, $\overset{+1}{\text{K}}\overset{-1}{\text{Cl}}$, OCl практически соответствует заряду иона.

Изменение кислотно-основных свойств особенно четко проявляется у элементов третьего периода. Это видно из ряда их гидроксидов, химический характер которых меняется от основного к кислотному:



Кислотно-основные свойства внутри периода меняются не резко, а постепенно, через амфотерные свойства. Так, NaOH — сильное основание, растворимое в воде (щелочь), Mg(OH)_2 — слабое основание, Al(OH)_3 — амфолит, ему присущи как основные, так и кислотные свойства, H_4SiO_4 — очень слабая и H_3PO_4 — слабая кислоты, H_2SO_4 и особенно HClO_4 — сильные кислоты. Эта периодическая закономерность в целом сохраняется и для больших периодов.

Явно выраженный периодический характер изменения наблюдается и для высших положительных значений окислительного числа элементов (рис. III.34).

Таким образом, высшая степень окисления атомов элементов и химический характер их соединений изменяются периодически.

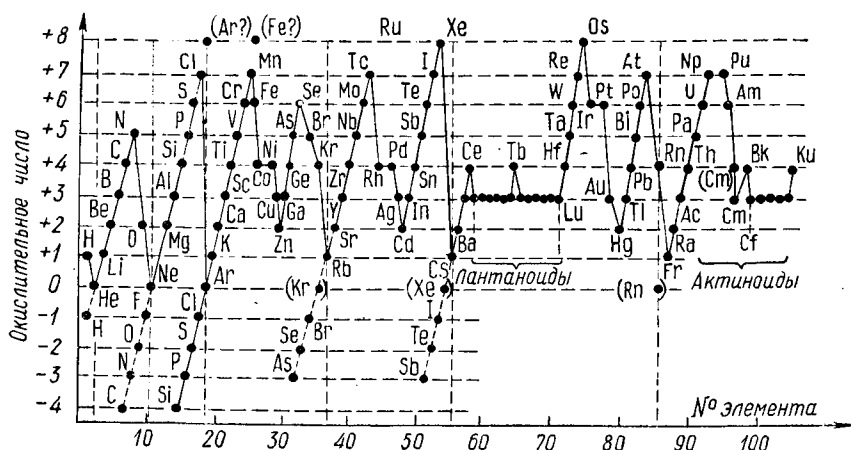


Рис. III.34. Периодический характер изменения высших положительных значений окислительного числа химических элементов.

§ III.34. Определение свойств элементов по их положению в периодической системе

Закономерности изменения свойств элементов, наблюдаемые в периодической системе, позволяют предсказать свойства элемента как усредненные от свойств окружающих его элементов.

Определим таким образом свойства мышьяка ($Z=33$) и сопоставим их с действительными. В таблице элементов он окружен Р и Sb, Ge и Se. Среднеарифметическое из их атомных масс

$$\frac{30,97 + 121,75 + 72,59 + 78,96}{4} = 76,1$$

близко к действительной (74,92) атомной массе мышьяка. Высшая степень его окисления, как у фосфора и сурьмы, должна равняться +5, что соответствует окиси As_2O_5 . Химический характер этого оксида должен быть кислотным, поскольку характер высших оксидов германия GeO_2 , стоящего левее мышьяка, — амфотерный, а селена, расположенного справа от него, — сильно-кислотный.

Аналогично можно описать в приближенном виде и физические свойства простого вещества, а также свойства химических соединений, образуемых элементом.

Поскольку германию присущи некоторые свойства неметаллов (проявление кислотных свойств его высшего оксида, плохая проводимость и др.), следует ожидать, что у мышьяка должны преобладать неметаллические свойства. Это в действительности и наблюдается. В таблице элементов нет резкой границы между металлами и неметаллами. Условной границей может считаться ломаная линия (см. таблицу на лицевом форзаце), разделяющая элементы Al, Ge, Sb, Po и B, Si, As, Te, At. Эти элементы, например рассматриваемые нами As или Ge, по одним свойствам похожи на металлы, по другим — на неметаллы.

В системе элементов наряду с постепенным имеет место и скачкообразный характер изменения свойств, например в ряду элементов $F \rightarrow Ne \rightarrow Na$ или $Cl \rightarrow Ar \rightarrow K$ и др.

§ III.35. Периодическая система элементов как выражение диалектико-материалистической природы периодического закона

Периодическая система не может быть мыслима иначе, как единство элементов не только сходных, но и противоположных по своим свойствам. В ней легко проследить проявление законов материалистической диалектики. Покажем это на примере *закона единства и борьбы противоположностей*. Переход одних свойств (например, основных) в другие, противоположные (например, кислотные), совершается в результате противодействия (борьбы) этих свойств. Уничтожение старого и накопление нового происходят через ряд промежуточных стадий. Поэтому одному и тому

же элементу присущи как одни, так и другие свойства (например, в амфиолитах).

Периодическая система дает богатый материал для рассмотрения ряда других диалектических закономерностей, которые проявляются в специфической для химии форме.

Периодическая система оказала влияние на развитие многих наук, она дала многочисленные факты для философского обобщения явлений природы, и в этом отношении ее значение фундаментально.

ГЛАВА IV. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

При образовании молекулы из атомов между ними возникает химическая связь. Характер связи во многом определяет физические и химические свойства простого или сложного вещества, геометрию молекул, структуру кристаллов и т. д. Поэтому изучение природы химической связи является одной из кардинальных проблем химии. К настоящему времени в познании природы химической связи наука достигла определенных успехов, что привело к некоторой трансформации установившихся представлений, например о валентности.

Современная химия в большинстве случаев рассматривает химическую связь на основе теории *валентной связи* (ВС) или *молекулярных орбиталей* (МО). Каждая из этих теорий использует свой метод описания молекулярных систем с помощью волновых функций. В зависимости от того, которая из них лучше объясняет свойства или образование молекулы, пользуются методом ВС либо МО.

Различают следующие типы связей: *ионную; ковалентную* и ее разновидность — *донорно-акцепторную связь; водородную; межмолекулярную связь*, обусловленную силами Ван-дер-Ваальса, и *металлическую связь*.

ИОННАЯ СВЯЗЬ

В начале XX в. валентность элементов объясняли перераспределением электронов между атомами при образовании соединения (Дж. Томсон, 1904; Л. В. Писаржевский, 1914). В 1916 г. В. Коссель выдвинул теорию химической связи, согласно которой каждый атом стремится сформировать устойчивую электронную оболочку ближайшего благородного газа. При этом должен осуществляться полный переход электрона с одного атома на другой и как следствие преобразование этих атомов в отрицательные и положительные ионы (рис. IV.1), между которыми возникают электростатические силы притяжения.

Однако для полного перехода электрона необходимо резкое различие в величинах электроотрицательностей атомов, что практически имеет место лишь для галидов щелочных металлов,

т. е. между элементами групп VIIA и IA. В действительности же даже для таких полярно противоположных по свойствам элементов, как Cs и F, не наблюдается абсолютно полного отрыва электрона от атома щелочного металла, иначе в кристаллах этих соединений электронная плотность в междядерном пространстве была бы равна нулю. Рентгенографические измерения показывают, что в кристалле LiF плотность электронного облака на границе между ионами близка к $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (рис. IV.2). Это свидетель-

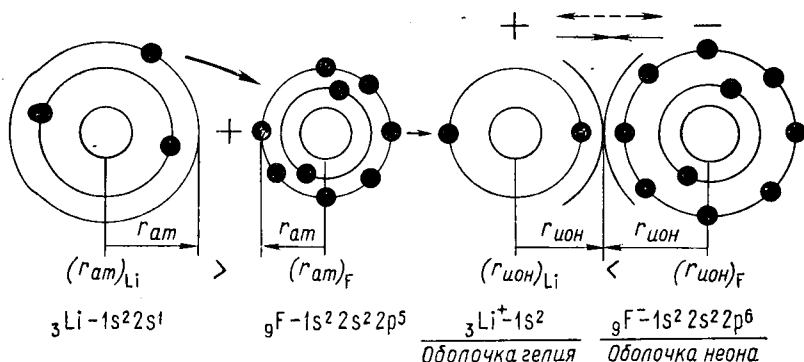


Рис. IV.1. Схема образования ионной связи между атомами Li и F:

$r_{\text{ат}}$ и $r_{\text{ион}}$ — радиусы атома и иона.

ствует о том, что такая связь лишь на 90% ионная (остальные 10% приходятся на ковалентную связь) и, значит, заряды Li и F равны не $+1$ и -1 , а составляют $+0,9$ и $-0,9$ заряда электрона. Эти заряды, обозначаемые δ ($\delta_{\text{Li}} = +0,9$ и $\delta_{\text{F}} = -0,9$), называются *эффективными*. По той же причине радиусы ионов Li^+ и F^- ($0,92$ и $1,09 \text{ \AA}$) в кристалле не достигают величин, условно им приписываемых (соответственно $0,60$ и $1,36 \text{ \AA}$). Таким образом, связь, называемая ионной, всегда имеет некоторую долю ковалентной связи и потому никогда не является чисто ионной.

Будучи противоположно заряжены, ионы притягиваются друг к другу, чем и осуществляется ионная связь. Однако ионы не сближаются настолько, чтобы произошло их слияние, так как существуют силы отталкивания между ядрами и электронными оболочками. В результате ионы *колеблются* около определенного положения, которое можно охарактеризовать как сумму ионных радиусов. Оно называется *междядерным расстоянием*.

Поскольку заряды ионов в ионной молекуле наводят силовое электрическое поле, близкое к сферически симметричному, постольку проявление электростатических сил притяжения не будет зависеть от относительного положения ионов. По этой причине

ионная связь не имеет какой-либо пространственной направленности.

В кристалле NaCl каждый ион натрия непосредственно окружен шестью атомами хлора, а ион кальция в кристалле CaF₂ — восемью атомами фтора. Иначе говоря, координационные числа ионов Na⁺ и Ca²⁺ в соединениях NaCl и CaF₂ соответственно равны 6 и 8. Число частиц, с которыми взаимодействует данный

ион в кристалле ионного соединения, определяется соотношением радиусов ионов, а не числом валентных электронов. В этом проявляется *ненасыщенность* ионной связи.

В кристалле ионного соединения невозможно выделить отдельные, самостоятельно существующие молекулы и потому нельзя приписать им определенную формулу, например NaCl или CaF₂. Эти формулы условны и указывают лишь на количественное соотношение ионов в кристалле 1:1 и 1:2. Двухатомные молекулы, например NaCl, существуют только в парообразном состоянии.

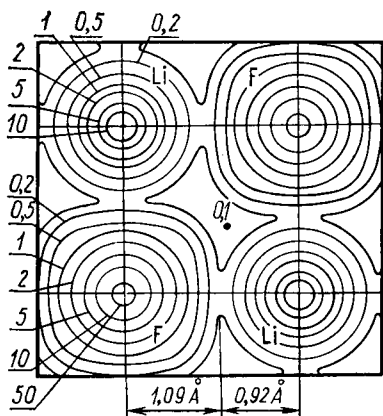


Рис. IV.2. Распределение плотности электронного облака в кристалле LiF.

Ионная связь приводит к понятию об *электровалентности*, определяемой числом отданных или принятых электронов. Электровалентность может быть положительной или отрицательной¹ (K^+Br^- , $Ca^{2+}F_2^-$). Соединения с ионной связью составляют весьма малую долю от числа химических соединений с ковалентным типом связи. Поэтому основным типом связи является ковалентная связь. Ионная связь — это предельный случай полярной ковалентной связи (см. § IV.6). Для соединений с ковалентной связью понятие валентности (ковалентности) определяется как способность атома к образованию ковалентных химических связей за счет обобществления (по одному от каждого атома) электронов в электронные пары. Вот почему ковалентность равна числу неспаренных электронов в атоме, участвующих в образовании связей.

Понятие электровалентности не применимо к ковалентным соединениям, поскольку оно допускает отрицательную валентность, а число связей, если они существуют, не может быть отрицательным. Некорректно применение электровалентности и к соединениям ионного типа, ибо эффективный заряд δ ионов в ионных кристаллах не достигает величины, которая принимается за электровалентность. Следует считать неправомерным написание формул ионных соединений с помощью валентных штрихов, например $Na-Cl$, $F-Ca-F$, поскольку в действительности каждый из ионов взаимодействует не с одним или двумя ионами противоположного знака, что соответствовало бы числу неспаренных электронов, а с гораздо большим количеством. Так, ионы Na и Ca в кристаллах NaCl и CaF₂ электростатически взаимодействуют с 6 и 8 ионами Cl⁻ и F⁻.

¹ Понятия положительной и отрицательной ионной валентности объединяются термином *гетеровалентности*.

Специфичность ионной связи тем не менее не должна противопоставляться ковалентной связи, ибо природа их едина (см. § IV.6).

Высокая энергия ионной связи (у NaCl 752 кДж/моль) сообщает ионным соединениям высокую температуру плавления и кипения, легкую диссоциацию и пр. (см. § VIII.3).

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ, ОПИСЫВАЕМАЯ ТЕОРИЕЙ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

В 1916 г. Г. Льюис предложил теорию валентности, в которой, как и в теории электровалентной связи Косселя, атомы, образующие молекулу, стремятся достичь устойчивой электронной оболочки благородных газов. Однако такая оболочка формируется не за счет перехода электронов от одних атомов к другим, а вследствие обобществления их в виде электронных пар. Теория Льюиса более общая, она позволяет объяснить с единой точки зрения разнообразные типы химической связи, в том числе и ионную. К настоящему времени теория валентности обогатилась стройным математическим аппаратом, качественно и количественно описывающим химическую связь.

§ IV.1. Механизм образования ковалентной связи

Метод ВС исходит из предпосылки, что атомы в молекуле полностью сохраняют свою индивидуальность; имеет место лишь обменное взаимодействие неспаренными электронами, принадлежащими разным атомам. Такие электроны неразличимы, поскольку они взаимно меняются местами, заселяя орбиталь то одного, то второго атома. Иначе говоря, эти электроны становятся обобществленными. Необходимым условием обобществления электронов является противоположность ориентации их спинов (см. § III.21). Количество связей, которое может образовать свободный атом, равно числу неспаренных его электронов, т. е. его валентности. Значит, валентность атома в молекуле оценивается числом электронных пар, которыми атом владеет совместно с другими атомами. Например, валентность селена в молекуле сelenистого водорода H_2Se равна двум, а каждого из атомов водорода — единице:



В формуле кружочками обозначены электроны атомов водорода, а точками — электроны наружного слоя селена. Черточка в структурной формуле ковалентной молекулы — обобществленная пара электронов.

В приведенном примере молекулы H_2Se атом селена и водорода находятся в состоянии обменного взаимодействия неспаренными электронами: s -электроном со стороны атома водорода и p -электроном со стороны атома селена (электронные конфигурации их атомов $1\text{H} - 1s^1$ и $34\text{Se} - [\text{Ar}] 4s^2 4p^2 p^1$). Если принять, что p -электрон атома селена есть p_x -электрон, то это взаимодействие может быть описано с помощью общей волновой функции ψ системы:

$$\psi = \psi(p_x)^{\text{Se}}(1) \cdot \psi(s)^{\text{H}}(2) \pm \psi(p_x)^{\text{Se}}(2) \cdot \psi(s)^{\text{H}}(1), \quad (\text{IV.1})$$

где цифры 1 и 2 — p_x - и s -электроны атомов селена и водорода;
 $\psi(p_x)^{\text{Se}}$ и $\psi(s)^{\text{H}}$ — их волновые функции (атомные орбитали).

Квадрат модуля волновых функций выражает вероятность пребывания электрона в том или ином элементарном объеме околоядерного пространства; произведение этих функций есть произведение вероятностей, что означает вероятность одновременного пребывания электронов в соответствующих элементах объема. Слагаемые молекулярной волновой функции отображают обмен электронами, сумма этих соотношений приближает ψ к истинному виду волновой функции. Знак плюс в волновой функции отвечает (и возможен лишь для) противоположной $\uparrow\downarrow$ ориентации спинов электронов, минус — параллельной $\uparrow\uparrow$. При знаке плюс волновая функция (IV.1) определяет повышенную вероятность пребывания электронов *между ядрами*, что обуславливает в этой области наведение отрицательного заряда, стягивающего ядра (притяжение). Энергия системы при этом уменьшается. При параллельной ориентации спинов [знак минус в функции (IV.1)] вероятность пребывания электронов между ядрами мала, что приводит к отталкиванию атомов.

Таким образом, теория ВС обосновывает химическую связь как результат обобщения электронов с разными спинами в электронную пару (теорию ВС поэтому называют также *методом электронных пар*). Связь с помощью обобщаемой пары электронов предполагает *двухцентровую локализованную* ковалентную связь, т. е. обслуживающую два атома и заключенную между ними.

Теория ВС объясняла многие явления химии. Например, неспособность инертных газов образовывать двухатомные молекулы объясняется отсутствием в их внешнем слое неспаренных (валентных) электронов.

Количественный квантовомеханический расчет взаимодействия атомов при образовании молекулы впервые произведен Гейтлером и Лондоном (1927) для наиболее простой молекулы H_2 . На примере ее образования можно проиллюстрировать приведенные выше рассуждения. На рис. IV.3 ось ординат обозначает потенциальную энергию системы сближаемых атомов водорода в зависимости от расстояния между их ядрами. Для атомов водорода с параллельными спинами электронов имеет место только отталкивание (рост потенциальной энергии). Если спины антипараллельны, атомы притягиваются, что связано с уменьшением энергии до определенного предела (нижняя точка кривой), соответствующего межъядерному расстоянию $0,74 \text{ \AA}$.

У атома водорода максимум плотности электронного облака $1s$ -состояния приходится на $0,53 \text{ \AA}$ (см. рис. III.24), что отвечает радиусу свободного атома водорода. Поэтому расстояние между

ядрами в молекуле водорода должно было составлять $2 \cdot 0,53 = 1,06 \text{ \AA}$, в действительности же — $0,74 \text{ \AA}$. Это говорит о том, что происходит перекрывание облаков (рис. IV.4) и, следовательно, возникновение химической связи, сопровождающееся выделением энергии, именуемой *энергией связи*. Эта энергия максимальна для межъядерного расстояния $0,74 \text{ \AA}$, значит, данное со-

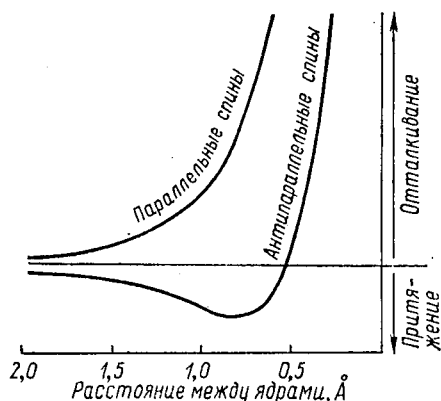


Рис. IV.3. Энергетическое взаимодействие атомов водорода при образовании молекулы H_2 .

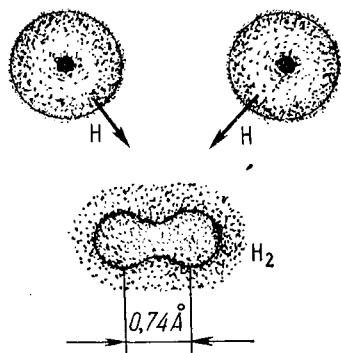
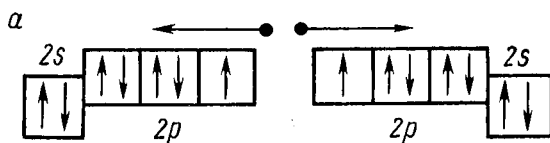
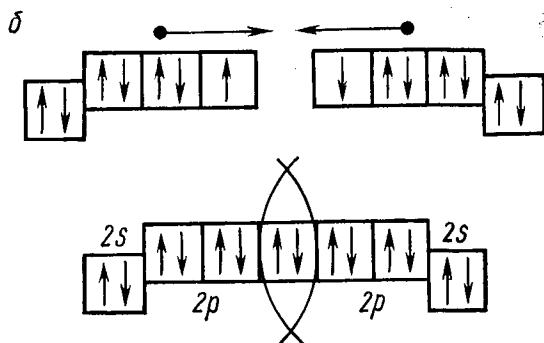


Рис. IV.4. Распределение электронной плотности в молекуле водорода.

стояние характеризуется наименьшим запасом энергии системы (см. также рис. IV.3), а стало быть, наибольшей устойчивостью. В этом состоянии имеет место равновесие сил притяжения (электронов к каждому из ядер) и отталкивания (как электронов, так и ядер). Расстояние между ядрами, равное $0,74 \text{ \AA}$, называется *длиной связи*.

Рассмотрим механизм образования молекулы фтора, электронная конфигурация атома которого следующая: ${}_9F - 1s^2 2s^2 2p^5$. Как уже отмечалось, возможны два варианта взаимодействия между атомами: отталкивание (а), если спины холостых электронов параллельны $\uparrow\uparrow$, и притяжение (б), если спины антипараллельны $\uparrow\downarrow$:



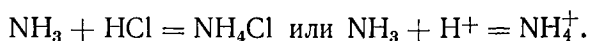


В последнем случае атомы, образующие молекулу F_2 , обобществляют свои два холостых p -электрона (знак $\times$ в схеме δ).

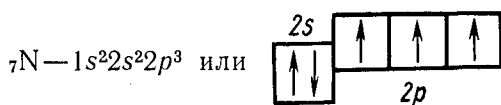
Из схемы δ видно, что для образования ковалентной связи, имеющей в конечном счете электрическую природу сил, необходимо первоначальное взаимодействие магнитных полей электронов, наведенных их противоположными диполями (спины $\uparrow\downarrow$).

§ IV.2. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Насыщаемость ковалентной связи

Обобществляемые два электрона при образовании ковалентной связи не обязательно должны принадлежать различным атомам. Электронная пара может быть достоянием и одного из атомов, который предоставляет ее в общее пользование. Эти электроны должны иметь одинаковые значения трех квантовых чисел и разные — спинового квантового числа. Рассмотрим простейший случай образования ковалентной связи с использованием этого механизма на примере иона аммония NH_4^+ в реакции

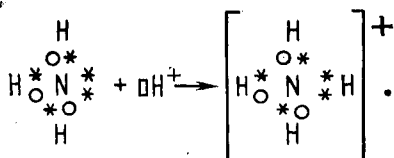


Атом азота в наружном слое имеет пять электронов — три холостых и два спаренных, т. е.



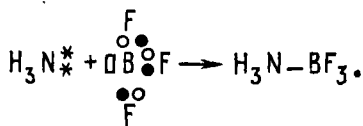
В молекуле аммиака три p -электрона атома азота заняты в образовании трех ковалентных связей с тремя атомами водорода, а два s -электрона остались неиспользованными (электроны азота обозначены звездочками в приведенной ниже реакции). Атомная

s-орбиталь иона водорода (там же обозначена $\square$) не содержит электронов (*свободная орбиталь*), поэтому ион H^+ приобретает потенциальное свойство участвовать в обобщении чужой электронной пары. Образование связи $N-H^+$ в этом случае можно изобразить так:

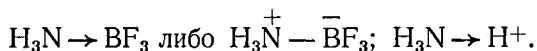


При образовании связи $N-H^+$ азот выступал в роли *донора*, а ион водорода — в роли *акцептора* электронов. Поэтому такую ковалентную связь называют *донорно-акцепторной* или *координативной*. Характерно, что все четыре связи $N-H$ в ионе аммония становятся равноценными, и заряд принадлежит уже не иону водорода, а иону аммония в целом. В подобных случаях о заряде говорят, что он *делокализован*, т. е. распределен по всему иону.

Донорно-акцепторная связь может возникать и между нейтральными молекулами. Так, при взаимодействии молекул аммиака и трехфтористого бора *неподеленная электронная пара* азота аммиака используется для образования связи $N-B$ (у возбужденного атома бора свободная *p*-орбиталь):



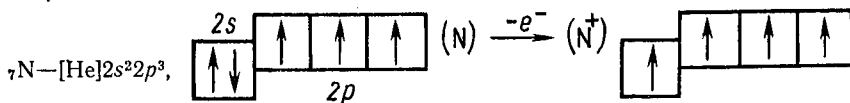
В рассмотренных примерах электронная пара азота до обобществления принадлежала только атому азота, после обобществления стала достоянием двух атомов. Следовательно, для донора обобществление электронов означает потерю электрона, а для акцептора — приобретение. Символически это отображают в формулах соединений стрелкой, направленной от донора к акцептору, или, реже, изменением *формальной* (условно отвечающей) зарядности атомов:



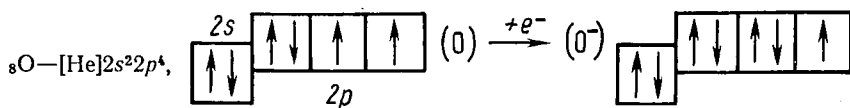
Вследствие наведения полярности (заряды $+$ и $-$ в атомах донора и акцептора) донорно-акцепторную связь называют еще *сепиполярной* («наполовину полярной»).

Исходя из концепции возникновения полярности при образовании донорно-акцепторной связи, ее можно рассматривать и как следствие предварительной ионизации атомов. Так, донорно-акцепторное взаимодействие азота и кислорода

(за счет неподеленной пары s -электронов азота) при образовании азотной кислоты сопровождается потерей электрона атомом азота и приобретением его кислородом:

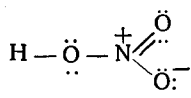


(у азота N^+ четыре неспаренных электрона), и

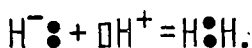


(у кислорода O^- один неспаренный электрон).

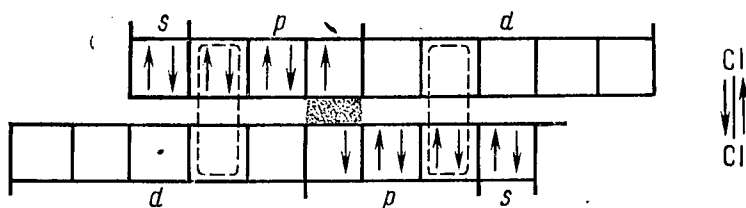
Учитывая это, в азотной кислоте одну из связей азота с кислородом допустимо считать ионной



Пример образования донорно-акцепторной связи между ионами:



Характерно, что координативная связь может возникать и в молекуле простого вещества. Так, в молекуле хлора образуются две связи за счет свободных d -орбиталей

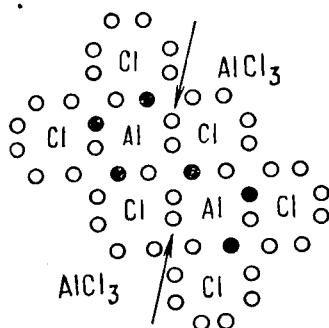


(Точки в схеме — простая ковалентная связь, пунктир — донорно-акцепторные $p-d$ -связи. Здесь каждый из атомов хлора одновременно является и донором и акцептором электронов, что приводит к противоположным электронным смещениям. Чтобы различить две такие связи для одного атома, *донорно-акцепторной* принято называть ту связь, где атом — акцептор электронов, и *дативной* ту, где атом — донор электронов.) Наличие донорно-акцепторных связей в молекуле хлора сказывается на увеличении прочности связи $\text{Cl}-\text{Cl}$.

Проявление ковалентной связи по донорно-акцепторному

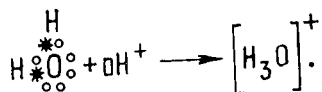
механизму приводит к ряду следствий. Так, в комплексном соединении $\text{H}_3\text{N} - \text{BF}_3$ валентность (согласно теории локализованных электронных пар) атома бора равна четырем, хотя, как известно, максимальная валентность его в возбужденном состоянии, соответствующая номеру группы, равна трем. Таким образом, высшая валентность атома в результате образования донорно-акцепторных связей может превышать максимальную валентность, определяемую номером группы.

Следствием образования донорно-акцепторных связей может быть своеобразная полимеризация исходных молекул. Примером является хлористый алюминий, в котором атомы хлора выступают как доноры, а атомы алюминия — как акцепторы электронов. При этом молекула AlCl_3 удваивается, образуется димер $(\text{AlCl}_3)_2$



координативные связи в схеме которого показаны стрелками (черные точки — электроны атомов алюминия, светлые — хлора). Аналогично образуется полимерная молекула хлорида бериллия $(\text{BeCl}_2)_n$.

Донорно-акцепторная связь, осуществляемая между молекулой воды и ионом H^+ , обуславливает невозможность его существования в свободном виде; вместо него образуется ион оксония $[\text{H}_3\text{O}]^+$:



Донорно-акцепторная связь свойственна комплексным соединениям, например анионам кислородных кислот.

Следовательно, в образовании ковалентной связи участвуют не только холостые электроны, но и спаренные, не только заселенные электронами орбитали, но и *свободные*. Поэтому высшая суммарная валентность элементов в конечном счете определяется числом валентных орбиталей, участвующих в образовании ковалентных связей. Например, атомы элементов второго периода имеют в наружном валентном слое четыре орбитали (одну s -

и три p -орбитали), значит, высшая валентность для них не может быть более четырех. Так называемый пятивалентный азот в действительности четырехвалентен. В то же время бор при наличии трех электронов в наружном слое проявляет валентность, равную четырем. Таким образом, валентность, равная четырем, для элементов второго периода является предельной. В этом реализуется свойство ковалентной связи, называемое *насыщаемостью*.

§ IV.3. Направленность ковалентной связи и геометрия молекул. Валентные углы. Сигма-связь

Возникновение химической связи сопряжено с образованием облака связи, являющегося результатом перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов. Согласно законам квантовой механики, наиболее прочные связи возникают в направлении максимального перекрывания облаков. Поскольку электронные облака s -, p -, d -, f -состояний характеризуются определенной формой и пространственной ориентацией (см. рис. III.25), постольку облака связи в молекуле для достижения максимального перекрывания должны располагаться в соответствии с ориентацией атомных орбиталей. Это означает, что для ковалентной связи характерна *направленность*, обуславливающая образование молекул различной формы. Рассмотрим примеры угловой, пирамидальной и линейной формы молекул.

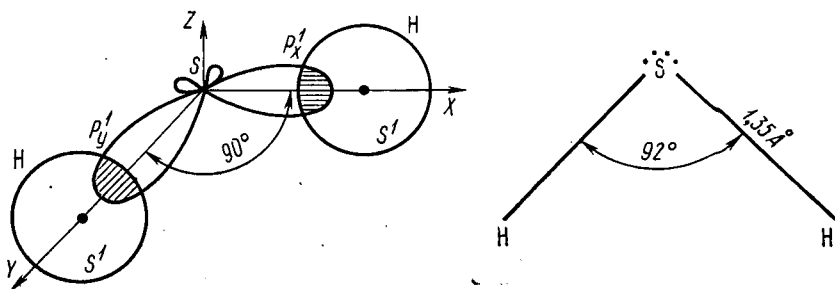


Рис. IV.5. Угловая форма молекулы сероводорода (облако p_z^2 не показано).

Угловая форма присуща элементам VIA-группы (соединения H_2O , H_2S , SCl_2 и др.). В наружном слое атомов этих элементов имеется по два неспаренных p -электрона (например, $_{16}S - [Ne] 3s^2 3p_z^2 p_x^1 p_y^1$), облака которых взаимно перпендикулярны. Из представленной на рис. IV.5 схемы молекулы H_2S видно, что для образования облаков связи (на рисунке заштрихованы) при условии максимального перекрывания атомы водорода должны ориентироваться вдоль осей X и Y . Это ведет к угловому строе-

нию молекулы с углом $\text{H}-\text{S}-\text{H}$, равным 90° . В действительности этот угол больше и составляет 92° , что обусловлено отталкиванием атомов водорода и влиянием неподеленных пар электронов, которых у атома серы две. По тем же причинам в аналогичной молекуле H_2O угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ равен $\sim 105^\circ$. Углы $\text{H}-\text{S}-\text{H}$, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ и другие, образованные линиями, соединяющими ядра

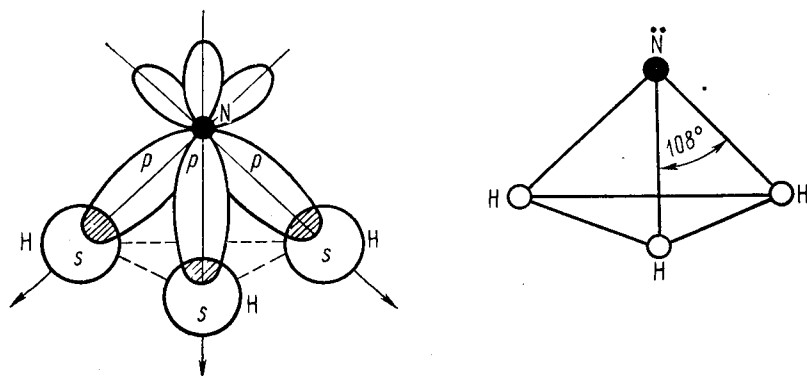


Рис. IV.6. Пирамидальная форма молекулы аммиака.

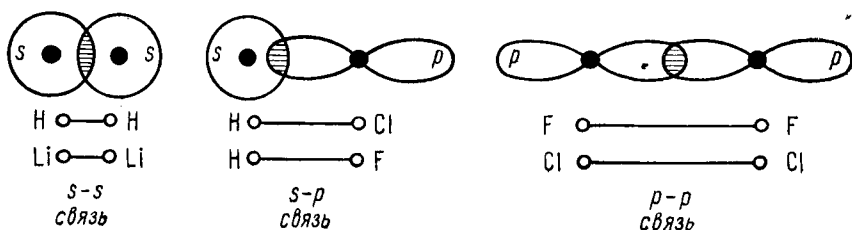


Рис. IV.7. Линейная форма молекул (характер перекрывания электронных облаков схематичный).

атомов в направлении действующих между атомами химических связей, называются *валентными*. Валентные углы — важная характеристика молекулы.

Пирамидальную форму молекул образуют элементы VA-группы в соединениях NH_3 , PH_3 , PCl_3 , AsCl_3 и др. Атомы элементов N, P, As в наружном слое имеют по три неспаренных p -электрона (например, ${}_7\text{N} - [\text{He}] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$), облака которых ориентированы вдоль пространственных осей координат. Рис. IV.6 дает представление о форме молекулы NH_3 , являющей собой пирамиду с треугольным основанием. Валентные углы $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ не равны 90° по указанным выше причинам и составляют 108° . У центрального атома азота одна электронная пара остается неподеленной.

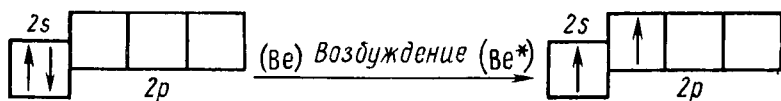
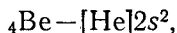
Для молекул, состоящих из двух одинаковых или разных атомов, свойственна *линейная форма* (рис. IV.7). В зависимости от

типа электронов, образующих облако связи, различают $s-s$ -, $s-p$ -, $p-p$ -связи и др. Если облако связи лежит на линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, то такую связь называют σ -связью. Химические связи в молекулах, приведенных на рис. IV.7, соответственно являются $\sigma(s-s)$ -, $\sigma(s-p)$ - и $\sigma(p-p)$ -связями. σ -Связь обычно заключена (локализована) в незначительной области межъядерного пространства двух атомов молекулы и не простирается на большее число атомов, поэтому она является *локализованной двухцентровой связью*.

§ IV.4. Гибридизация электронных облаков и конфигурация¹ молекул

Валентность атома, согласно теории ВС, определяется числом неспаренных электронов. Однако у атомов некоторых элементов, например элементов IIA-группы Be, Mg и других, в невозбужденном состоянии неспаренных электронов нет (см. § III.25). У атомов элементов других групп, таких как IIIA, IVA (бор, углерод и др.), число неспаренных электронов меньше их максимальной спин-валентности. Проявление этими элементами максимальной валентности, соответствующей номеру группы, является следствием возбуждения их атомов.

Рассмотрим возбуждение атома бериллия и образование им химических соединений в возбужденном состоянии. Электронная и электронно-структурные формулы Be в стационарном и возбужденном состояниях следующие:



Промотирование электрона из $2s$ - в $2p$ -состояние означает появление новой $2p$ -орбитали, которая ранее была свободной. Двухвалентный Be образует с хлором соединение BeCl_2 . Поскольку в атоме Be^* имеются два неспаренных электрона $2s$ и $2p$, то при соединении с двумя атомами хлора, у которых по одному неспаренному p -электрону, следовало бы ожидать, что атом Be^* с одним из них образует $\sigma(s-p)$ -связь, а со вторым — $\sigma(p-p)$ -связь. В действительности же каждая из σ -связей во всех отношениях равноценна другой, что достигается *гибридизацией* (смешиванием) электронных облаков бериллия (рис. IV.8). При этом из одного s - и одного p -облака образуются два sp -гибридных

¹ Термин *конфигурация*, как и термин *структура*, здесь употребляется исключительно для описания геометрии молекул и ни в коей мере не соответствует понятиям конфигурационной и структурной изомерии.

облака, которые совершенно равноценны и взаимно ориентированы под углом 180° .

Таким образом, гибридизация облаков происходит при образовании связей электронами разных энергетических состояний; однако эффективно гибридизируются лишь те орбитали, электроны которых имеют близкие значения энергии. Химические связи, образуемые гибридными облаками, ничем не отличаются, они равноценны.

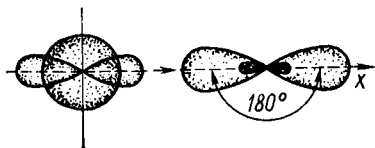


Рис. IV.8. sp -Гибридизация электронных облаков.

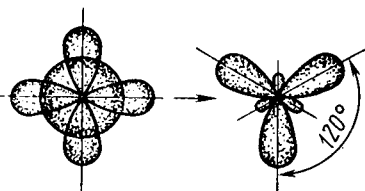


Рис. IV.9. sp^2 -Гибридизация электронных облаков.

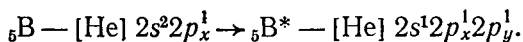
Теория ВС гибридизацию электронных облаков объясняет как стремление атома достичь такой конфигурации облаков, при которой происходит максимум перекрытия их облаками другого взаимодействующего с ним атома. С этим связано удлинение гибридных облаков в одну сторону от ядра. Химическая связь, образованная таким гибридным облаком, более прочна, а молекула более стабильна, так как обладает меньшей энергией. Энергия, затраченная на возбуждение атома и гибридизацию, компенсируется выделяющейся энергией в результате образования химических связей. Гибридное электронное облако описывается *смешанной (гибридной)* волновой функцией, состоящей из волновых функций электронов, участвующих в гибридизации. Например, для sp -гибридизации

$$\psi_{sp} = a\psi_s + b\psi_{p_x}, \quad (IV.2)$$

где коэффициенты a и b отражают долю s - и p -характера в гибридном облаке.

sp -Гибридизация (обозначаемая также q^2) ведет к образованию молекул, форма которых линейна (см. рис. IV.12, а).

В трехвалентном боре имеет место гибридизация sp^2 (или q^3), возникающая на основе комбинации одной s - и двух p -орбиталей (рис. IV.9) в соответствии со следующей схемой возбуждения:



Три гибридизированных sp^2 -облака симметрично расположены под углами 120° , что обуславливает треугольную форму молекул (см. рис. IV.12, б).

Смешение одного s - и трех p -облаков, называемое sp^3 -гибридизацией (или q^4), свойственно четырехвалентному углероду,

схема возбуждения которого приведена в § III.25. Четыре sp^3 -гибридных облака (рис. IV. 10) ориентированы в пространстве к четырем вершинам равностороннего тетраэдра под углом $109^\circ 28'$ (тетраэдрическая симметрия). Тетраэдрическая конфигурация (см. рис. IV.12, в) свойственна молекулам CH_4 , CCl_4 , иону NH_4^+ и др.

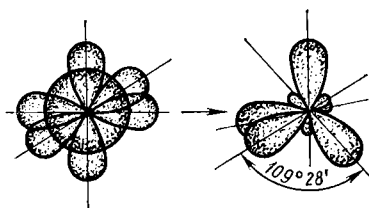


Рис. IV.10. sp^3 -Гибридная электронная облака.

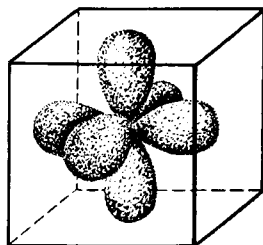


Рис. IV.11. d^2sp^3 -Гибридная электронная облака.

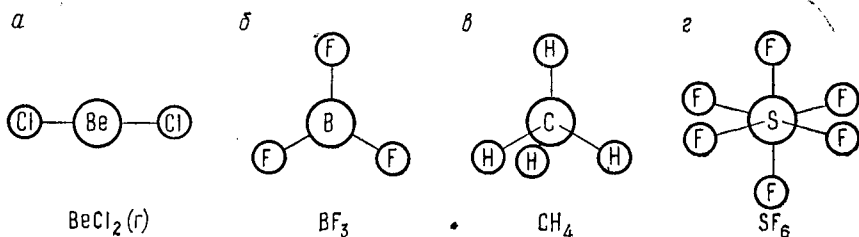


Рис. IV.12. Конфигурация молекул, обусловленная гибридизацией облаков центрального атома:

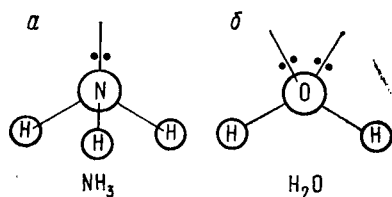
а — линейная форма; б — треугольная; в — тетраэдрическая; г — октаэдрическая.

В рассмотренных выше примерах для легких элементов в гибридизации участвовали s - и p -орбитали. С увеличением Z элемента приобретают способность гибридизоваться и d -орбитали, поскольку энергия их близка к энергии s -электронов последующего уровня [см. конкурирующие подуровни, § III.26 и формула (III.34)]. Примером может служить sp^3d^2 -гибридизация облаков в возбужденном атоме серы (распределение электронов — $3s^1 3p^3 3d^2$, т. е. sp^3d^2 , см § III.25). sp^3d^2 -Гибридизация ведет к октаэдрической конфигурации молекул (рис. IV.11 и IV.12, г).

Применение понятия гибридизации полезно при описании геометрии молекул. В физическом отношении гибридизацию можно понять как стремление электронов внешнего уровня находиться на таких орбиталях, которые максимально удалены друг от друга и определяют пребывание электрона большую часть времени по одну сторону от ядра. В этих условиях достигается минимум их взаимодействия, сводящегося к отталкиванию. В акте оттал-

кивания принимают участие не только связевые электронные пары (гибридные облака связи), но и неподеленные электронные. При наличии связывающих и неподеленных электронных пар могут осуществляться следующие их взаимодействия: связующая пара — связующая пара < связующая пара — неподеленная пара < неподеленная пара — неподеленная пара. Раньше (см. рис. IV.6) было показано, что в молекуле аммиака имеется одна неподеленная электронная пара у атома азота. Отталкиваясь от

Рис. IV.13. Имитация sp^3 -облаков неподеленными электронными парами в молекуле аммиака (а) и воды (б) и влияние их на конфигурацию молекул.



облаков связи, она ориентируется в пространстве так, что выполняет роль четвертого sp^3 -облака (рис. IV.13, а). Неподеленная пара электронов отталкивает три связевых облака сильнее, чем отталкивала бы их связующая пара. Поэтому валентные углы $H-N-H$ уменьшаются со $109^\circ 28'$ до 108° .

В молекуле воды имеются две неподеленные пары электронов у центрального атома кислорода, которые имитируют два sp^3 -облака (рис. IV.13, б). Воздействие их на облака связи сильнее, чем в аммиаке, и валентный угол $H-O-H$ уменьшается еще более, примерно до 105° .

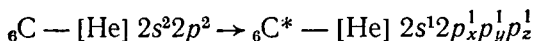
Таким образом, если при оценке конфигурации молекул наряду с облаками связи учитывать электростатическое взаимодействие и пространственное положение неподеленных электронных пар, то молекулам аммиака и воды и аналогичным им соединениям должна быть приписана тетраэдрическая структура.

Определенная пространственная направленность неподеленных пар электронов влияет на величину дипольного момента молекулы, сообщает ей свойства донора электронов в донорно-акцепторном механизме образования связи.

§ IV.5. Кратные π - и δ -связи. Делокализация связей

Кроме *одинарных* (простых), существуют *кратные* (двойные и тройные) связи. Одинарными являются σ -связи, кратными — π - и δ -связи. Рассмотрим π -связь в этене (этилене).

Формула этена $H_2C=CH_2$. Образование двойной связи между атомами углерода здесь сопряжено с sp^2 -гибридизацией их электронных облаков. В возбужденном (*) атоме углерода



гибридизируются $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ -орбитали. Облако p_z^1 вытянуто по вертикали и в гибридизации не участвует. Оси гибридных sp^2 -облаков каждого атома углерода лежат в горизонтальной плоскости под углами 120° (рис. IV.14, а). Облако связи С—С осуществляется за счет перекрывания двух sp^2 -орбиталей разных атомов, остальные четыре гибридных облака образуют связевые облака С—Н.

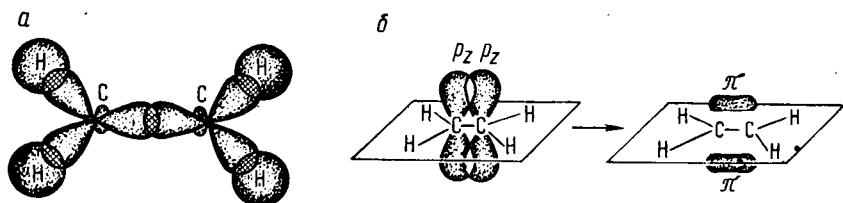


Рис. IV.14. Схема образования молекулы этилена:

а — σ -связи между атомами С—С и С—Н (фрагмент молекулы плоский); б — π -связь (фрагмент «а» показан в горизонтальной плоскости линиями связи).

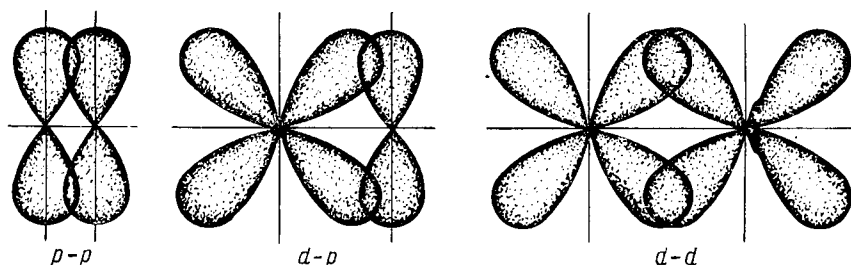


Рис. IV.15. Схема образования π -связи облаками электронов разного типа.

Возникшие связи С—С и С—Н являются σ -связями. Две p_z -орбитали при образовании молекулы этена перекрываются по обе стороны от линии соединения атомов С—С (рис. IV.14, б) таким образом, что облако связи состоит из двух частей и не лежит на линии, соединяющей ядра атомов углерода, а потому не является σ -связью. Такую связь называют π -связью. Это вторая связь между атомами углерода. Отметим, что межъядерное расстояние для двойной связи равно $1,33 \text{ \AA}$ и короче простой связи С—С, длина которой $1,54 \text{ \AA}$.

В зависимости от типа электронов, образующих облака π -связи, различают $\pi(p-p)$ -, $\pi(d-p)$ - и $\pi(d-d)$ -связи (рис. IV.15).

В молекулах с тройной связью, таких как азот $N \equiv N$, ацетилен $HC \equiv CH$ и другие, одна σ - и две π -связи. На рис. IV.16 представлена схема перекрывания трех пар p -облаков при образовании молекулы азота. Как видно из рисунка, σ -связь осуществляется перекрыванием облаков по оси X — $\sigma(p-p)$ -связь, по осям Y и Z перекрывающиеся облака образуют две $\pi(p-p)$ -связи.

π -Связь менее прочна, чем σ -связь, примерно в 1,5 раза. При соответствующих условиях π -связь разрушается в первую очередь, что сообщает непредельным органическим соединениям такие свойства, как легкая окисляемость, способность к реакциям присоединения и полимеризации и пр. В то же время увеличение кратности связи ведет к уменьшению межъядерного расстояния и укреплению межатомной связи (см. § IV.8).

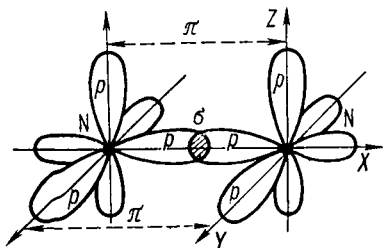
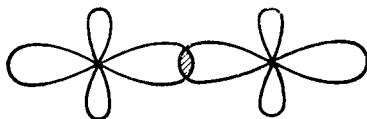
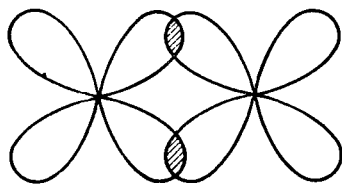


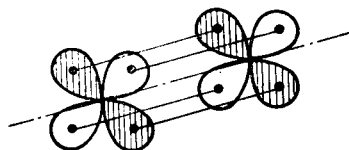
Рис. IV.16. Схема возникновения σ - и π -связей в молекуле азота.



$\sigma_d - \sigma_d$



$\pi_d - \pi_d$

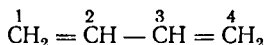


$\delta_d - \delta_d$

Рис. IV.17. σ -, π - и δ -связи, образуемые d -электронами.

d -Облака, помимо простой σ - и кратной π -связи, могут образовывать кратную δ -связь (рис. IV.17). Облако δ -связи состоит из четырех частей, получаемых в результате взаимного перекрывания двух d -облаков всеми четырьмя лепестками, — $\delta(d-d)$ -связь.

В молекулах с сопряженными кратными связями, т. е. с чередующимися одинарными и двойными (либо тройными) связями, π -связи можно рассматривать как *делокализованные*. Так, например, в молекуле 1,3-бутадиена¹



p_z -облако второго атома углерода способно образовать облако связи как с p_z -облаком первого атома, так и третьего, а p_z -облако третьего атома — как с четвертым, так и со вторым. Длина центральной связи, т. е. C^2-C^3 , равна 1,46 Å, что больше двойной связи (1,33 Å) и меньше одинарной (1,54 Å). Центральная связь, следовательно, лишь частично является двойной, а это означает распределение π -связей между всеми атомами углерода. Таким образом, π -связи в соединениях с сопряженными кратными свя-

¹ Цифры 1, 3 в названии углеводорода указывают на положение двойных связей (у первого и третьего атомов).

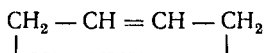
зями не заключены между двумя атомами, как σ -связи, а «обслуживают» несколько атомов, представляющих часть или целую молекулу, что позволяет говорить о делокализации π -связей, или *делокализованных орбиталях*. В случае 1,3-бутадиена делокализованные орбитали образуют единое облако связи над всеми четырьмя атомами углерода, в разных местах которого с некоторой различной вероятностью можно обнаружить электроны π -связей (π -электроны).

Делокализация связей придает молекуле с сопряженными кратными связями ряд специфических свойств, особенно важных в биологически активных системах. Охватывая часть или все атомы молекулы, делокализованные связи стабилизируют гибридные состояния облаков в атомах.

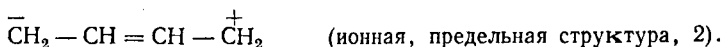
Допустим, что для молекулы 1,3-бутадиена возможно построение двух (в действительности их больше) структур, удовлетворяющих требованиям валентности и изображаемых структурными формулами



и



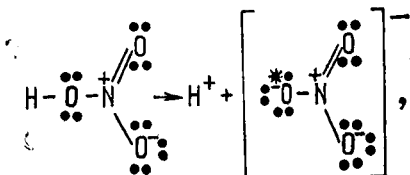
или



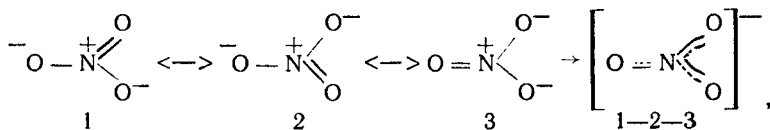
Опыт показывает, что ни структура 1, ни структура 2 в чистом виде не существуют, так как ни одна из них правильно не описывает центральную связь $\text{C}^2 - \text{C}^3$, не являющуюся ни простой, ни двойной.

Если в молекуле (ионе) имеется несколько способов локализации связей между атомами и, следовательно, ее можно представить несколькими валентными структурами, то в таком случае говорят о делокализации связей.

Например, ион NO_3^- , образование которого можно изобразить схемой (см. § IV.2)



вследствие равноценности связей азота с каждым из трех атомов кислорода может быть описан структурами 1, 2 и 3:



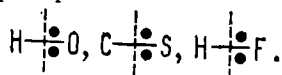
ведущими к структуре 1—2—3, характеризуемой делокализованными зарядами и π -связью, осуществляющей одинаковую (на $1/3$) связь азота с каждым из трех атомов кислорода. Делокализованные связи в структурных формулах принято обозначать пунктиром.

§ IV.6. Ковалентная связь полярная и неполярная. Дипольный момент

Если ковалентную связь образуют одноименные атомы $\text{H} - \text{H}$, $\text{Cl} - \text{Cl}$, $\text{Li} - \text{Li}_{(\text{пар})}$, то в силу их одинаковой электроотрицательности электронное облако связи не испытывает смещения и нахо-

дится посредине межъядерного расстояния (см. рис. IV.4). В этом случае центры тяжести положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов совпадают и молекула электросимметрична. Такая связь называется *неполярной*.

При образовании ковалентной связи атомами, ЭО которых различна ($\text{H} - \text{O}$, $\text{C} - \text{S}$, $\text{H} - \text{F}$ и др.), облако связи смещается в сторону более электроотрицательного атома (см. рис. IV.20, б):



Такое смещение электронов связи носит название *поляризации связи*, которая в этом случае становится *полярной*. Поляризация связи приводит к тому, что центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле смещаются на некоторое расстояние l , в результате чего молекула также становится *полярной*, или *диполем*. Чем больше разность значений ЭО атомов, образующих ковалентную связь, тем больше значение l , называемое *длиной диполя*. Степень полярности связи количественно характеризуется постоянным дипольным моментом μ_p , равным произведению длины диполя на величину заряда полюса δ , т. е.

$$\mu_p = l\delta. \quad (\text{IV.3})$$

Единицей измерения дипольного момента является *дебай* (D). $1\text{D} = 10^{-18}$ абс. эл.-ст. ед. $= 10^{-18}$ абс. эл.-ст. ед. $\cdot$ см. Здесь 10^{-18} и 10^{-10} есть порядок величин длины диполя l и элементарного электрического заряда e .

В системе СИ заряд электрона измеряется в кулонах, а длина диполя — в метрах, поэтому μ_p имеет размерность кулон-метр (Кл $\cdot$ м). Из уравнения $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ абс. эл.-ст. ед. $= 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл

найдем

$$1 \cdot 10^{-10} \text{ абс. эл.-ст. ед.} = 1,6 \cdot 10^{-19} / 4,8 = 0,33 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}.$$

Тогда

$$1\text{D} = 10^{-18} \text{ см} \cdot 1 \cdot 10^{-10} \text{ абс. эл.-ст. ед.} = 10^{-10} \text{ м} \cdot 0,33 \cdot 10^{-19} = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Табл. IV.1. Дипольные моменты связей и молекул

Связь A — B	Разность значений ЭО (ЭО _B — ЭО _A)	μ_p связи, D	Поляризуемость связи, объемные ед.	Молекула	μ_p молекулы, D
1	2	3	4	5	6
H — F	2,0	1,98	1,9	KCl	6,30
H — Cl	0,73	1,03	6,7	KI	6,80
H — Br	0,64	0,78	9,6	HBr	0,78
H — I	0,11	0,38	13,7	HI	0,38
H — O	1,40	1,53	1,9	H ₂ O	1,84
H — N	0,97	1,31	1,8	NH ₃	1,46
H — C	0,40	0,30	1,7	CH ₄	0

В табл. IV.1 (графы 1, 2 и 3) приведены значения дипольных моментов различных связей и иллюстрирована прямая пропорциональная зависимость величины μ_p от значений разности ЭО элементов, образующих связь (см. ряд HF, HCl, HBr, HI).

Полярная связь является векторной величиной, поэтому характеризуется еще и направлением. Вектор полярной связи направлен в сторону смещения электронной пары, т. е. к более электроотрицательному элементу.

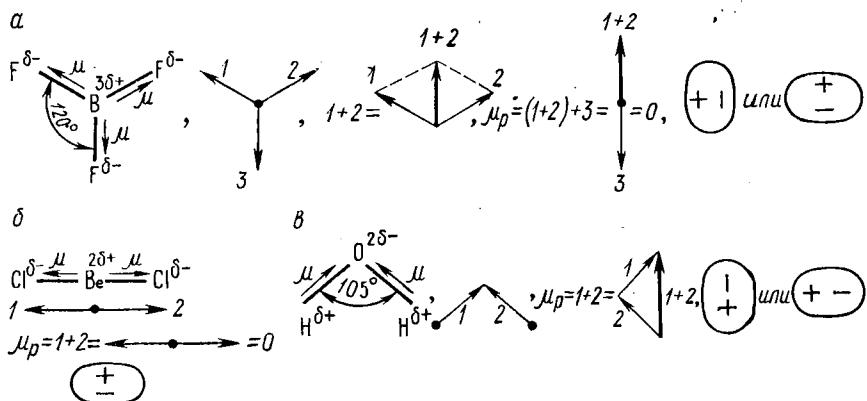


Рис. IV.18. Геометрическое сложение векторов связи:

а, б — в симметричных молекулах BF₃ и BeCl₂; в — несимметричной молекуле H₂O.

Для двухатомных молекул понятия полярности связи и полярности молекул однозначны и величины их дипольных моментов численно равны (ср. данные граф 3 и 6 табл. IV.1 для HBr и HI). В многоатомных молекулах типа AB₂, AB₃, AB₄ и т. д. дипольный момент характеризуется результирующей геометрического сложения векторов полярных связей А — В (а также моментами неподеленных электронных пар, рис. IV.18).

В молекулах линейных типа AB₂(BeCl₂), треугольных типа AB₃(BF₃), тетраэдрических типа AB₄(CH₄) и некоторых других дипольные моменты связей полностью компенсируются, т. е. результирующая их равна нулю (рис. IV.18, а, б), и, следовательно, молекулы неполярны, что свидетельствует о симметричности их строения. В молекулах типа AB_n ($n=2, 3, 4, \dots$), построенных с отклонением от симметричных форм (например, угловой — H₂O, SnCl₂; пирамидальной — NH₃, PCl₃), такой взаимной компенсации дипольных моментов связей не происходит. Так, μ_p для связи Н — О равен 1,53D, а молекулы воды — 1,84D (см. табл. IV.1 и рис. IV.18, в).

Дипольный момент существенно зависит от наличия неподеленных пар электронов (атомного диполя) у центрального атома молекулы. Сравним две

молекулы NH_3 и NF_3 , имеющие пирамидальную конфигурацию и неподеленную пару электронов у атома азота (рис. IV.19, а, б). Полярности связей N—H и N—F близки по значению, так как разности электроотрицательностей $\Delta\chi_{\text{N—H}}$ и $\Delta\chi_{\text{N—F}}$ мало отличаются. Следовало бы ожидать, что μ_p моле-

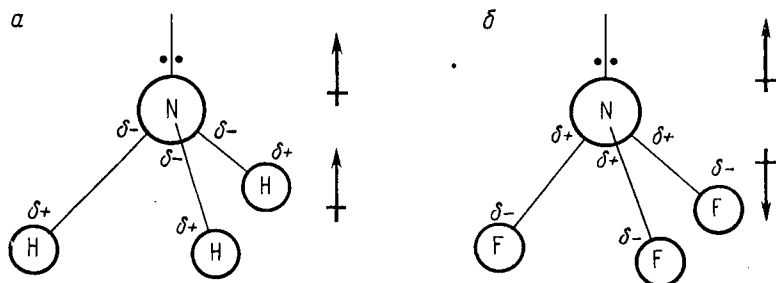


Рис. IV.19. Влияние неподеленной пары электронов на величину дипольного момента аммиака (а) и трифтористого азота (б).

кул NH_3 и NF_3 также будут близки по значению. Опытные данные свидетельствуют об обратном: дипольный момент молекулы аммиака равен 1,48D, а трифторида азота — 0,2D. Такое сильное расхождение не может быть объяснено различием валентных углов (угол $\text{H—N—H}=108^\circ$ и $\text{F—N—F}=102,1^\circ$), которые также влияют на результирующую величину диполя молекулы. Причина заключается в том, что результирующая дипольных моментов трех связей N—F (нижняя стрелка на рис. IV. 19, б) направлена противоположно по отношению к действию неподеленной пары электронов (верхняя стрелка), а это приводит к компенсирующему взаимодействию. В молекуле аммиака (см. рис. IV. 19, а) векторы одинаково направлены, что увеличивает ее μ_p .

Возникающий на атомах в результате односторонней поляризации связей (и влияния неподеленных пар электронов) эффективный заряд δ для большинства одинарных связей не превышает $\pm 0,3$ заряда электрона. У неполярных молекул, где не происходит смещения облака связи, $\delta=0$. Для ионной связи эффективный заряд δ близок к 1 (но $\delta \neq 1$). Таким образом, ионную связь можно квалифицировать как предельно полярную, называемую *гетерополярной* связью, а неполярную связь рассматривать как противоположный ей случай (рис. IV. 20 и табл. IV. 2).

Сказанное позволяет сделать вывод, что *природа химической связи едина* и существующие различия в механизме образования ионной, полярной и неполярной связи носят количественный характер.

В общем случае химическим связям свойствен

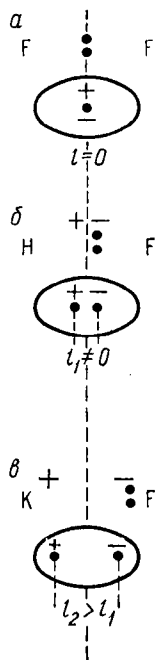


Рис. IV.20. Зависимость типа связи от величины смещения электронной пары (облака связи):

а — неполярная;
б — полярная; в — ионная.

Табл. IV.2. Непрерывный переход между различными типами связей

Тип связи	неполярная $\longrightarrow$ полярная $\longrightarrow$ ионная		
Изображения молекул			
Примерная величина μ_p молекул, D	0	до 4	4 + 11

промежуточный характер между ионными и неполярными связями. Так, полярные связи имеют *частично ионный характер*, т. е. отличаются *степенью ионности*. При этом вклад ионной структуры может быть приближенно оценен величиной эффективного заряда атомов. Рассмотрим это на примере молекулы хлористого водорода HCl.

Для связи H—Cl $l = 1,275 \text{ \AA}$ ($l = 1,275 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), а определенный экспериментально дипольный момент μ_p (эксп.) = 1,03 D. Если допустить полный переход электрона с атома водорода на атом хлора, то дипольный момент μ_p (полн.) будет больше, чем μ_p (эксп.), и определится из расчета

$$\begin{aligned} \mu_p (\text{полн.}) &= el = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ Кл} \cdot 1,275 \cdot 10^{-10} \text{ м} = \\ &= 2,04 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 2,04 \cdot 10^{-29} : (0,33 \cdot 10^{-29}) = 6,18 \text{ D.} \end{aligned}$$

Степень ионности составляет $1,03/6,18 \cong 0,17$, или 17%. Это означает, что эффективные заряды δ атомов H и Cl в молекуле HCl могут быть приняты равными $+0,17$ и $-0,17$, т. е. $\overset{\delta+}{\text{H}} - \overset{\delta-}{\text{Cl}}$, или $\overset{+0,17}{\text{H}} - \overset{-0,17}{\text{Cl}}$. Полярной молекуле HCl, таким образом, одновременно присуща и ковалентная, и ионная структура, при этом ни одна из них в чистом виде не существует.

Следовательно, структура молекул может быть определена по их дипольным моментам. Полярность молекул является причиной ряда явлений (см. § IV.12).

§ IV.7. Поляризуемость ковалентной связи. Поляризация молекул и ионов

В § IV.6 было показано, что поляризация ковалентной связи заключается в одностороннем смещении электронного облака связи и сопровождается наведением эффективных зарядов $\pm \delta$ на атомах, образующих полярную связь, т. е. происходит сдвиг центров тяжести (+) и (−) зарядов. Степень поляризации зависит от чувствительности облака связи к деформации под действием внешнего электрического поля, или, иначе, от способности

поляризоваться. Мерой этой способности служит *поляризуемость связи* α , выражаемая объемными единицами (см^3) и являющаяся наряду с направленностью и насыщенностью одним из основных свойств ковалентной связи. В качестве внешнего электрического поля для взаимодействующих атомов выступают поля этих атомов.

На поляризуемость связи влияет ряд факторов: величина электроотрицательности атомов, подвижность электронов связи, плотность их электронного облака, которая в свою очередь зависит от размеров атомов, образовавших связь, и т. д. Например, более подвижные p -электронные облака связи поляризуются

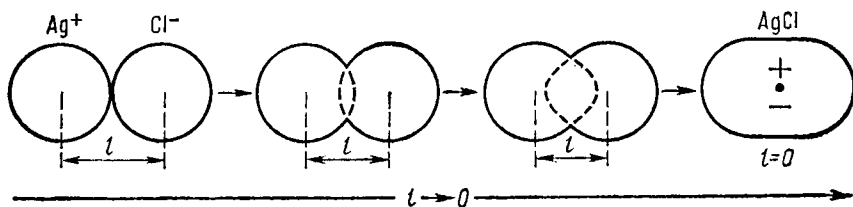


Рис. IV.21. Изменение типа связи в результате двусторонней поляризации.

легче, чем s -электронные, при одинаковом главном квантовом числе. По этой же причине поляризуемость π -связей большая по сравнению с σ -связями. Разрыхление облака связи, обусловленное увеличением радиуса одного из взаимодействующих атомов, ведет к повышению поляризуемости связи, что можно видеть из сопоставления поляризуемости связей в ряду однотипных соединений $\text{H} - \text{F}$ ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$) (см. табл. IV.1, графы 1 и 4).

Поляризуемость связей как свойство характеризует реакционную способность молекул, поскольку поляризация сопряжена с деформацией электронных облаков связи.

В зависимости от соотношения поляризующего действия и поляризуемости образующих молекулу атомов или ионов (обозначим их A и B) различают поляризацию одностороннюю и двустороннюю. Если поляризующее действие компонента A большое, а поляризуемость B высокая, то будет происходить в основном односторонняя поляризация компонента B (поляризацией компонента A в этом случае можно пренебречь). При односторонней поляризации образуются ионные молекулы и полярные. Если оба компонента A и B взаимно поляризуют друг друга (двусторонняя поляризация), то молекула либо слабо полярна, либо совсем неполярна.

Поляризационные явления могут обусловить переход одного типа связи в другой. Так, молекулы *кристаллического* хлорида серебра (AgCl) построены по ионному типу, а в *парообразном состоянии* ковалентны (рис. IV.21), что связано с усилением двусторонней поляризации при нагревании.

Наряду с поляризацией связей поляризуются в целом молекулы, ионы и атомы. Поляризация их сопровождается смещением электронной оболочки.

В неполярной молекуле (рис. IV.22, а) при воздействии на нее внешнего электрического поля наводится *индуцированный дипольный момент* μ_i вследствие деформации электронной оболочки и сдвига (l_i) центров тяжести положительных и отрицательных

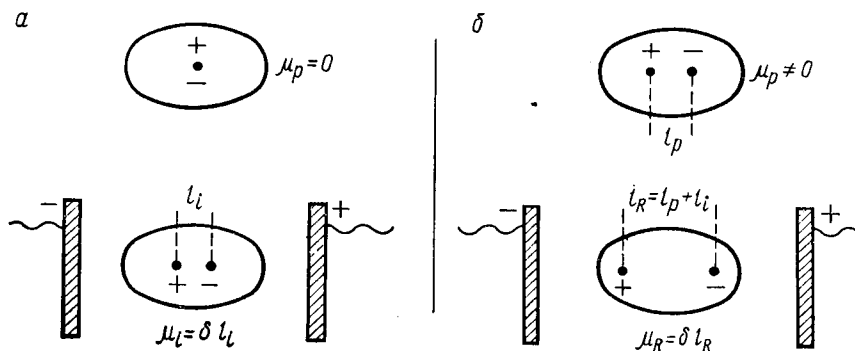


Рис. IV.22. Поведение неполярных (а) и полярных (б) молекул во внешнем электрическом поле.

зарядов. Индуцированный момент $\mu_i = l_i \delta$ исчезает сразу же после снятия поля. При этом молекула возвращается в исходное неполярное состояние ($\mu_p = 0$). Таким образом, неполярная молекула во внешнем поле может рассматриваться как *временный* диполь.

В случае полярных молекул (рис. IV.22, б) внешнее электрическое поле воздействует на молекулы-диполи двояко. Хаотически расположенные молекулы поле ориентирует определенным образом, поворачивая их противоположно заряженными концами вдоль направления поля. В этом проявляется ориентационный эффект. Поле индуцирует также момент μ_i , усиливающий полярность молекулы, которая после этого характеризуется результирующим дипольным моментом μ_R , равным $\mu_p + \mu_i$. Следовательно, поляризация диполей складывается из их *ориентации* и *деформации* (наведение μ_i). Снятие напряженности внешнего поля возвращает молекулу в исходное полярное состояние ($\mu_p = l_p \delta$).

При одной и той же напряженности электрического внешнего поля индуцированный момент μ_i для разных молекул определяется их поляризуемостью: чем она больше, тем значительнее μ_i . Для двух молекул может быть такое состояние, что результирующий дипольный момент μ_R будет большим у той молекулы, у которой постоянный дипольный момент μ_p был меньшим. Поляри-

зуемость молекул зависит от типа связи между атомами и поляризуемости последних.

Поскольку и молекулы, и атомы, и ионы представляют собой электрические системы, вокруг них естественно существование электрических полей. Поведение какой-либо молекулы в электрическом поле другой молекулы принципиально не отличается от поведения молекул в электрическом поле.

Поляризационные явления могут вызываться и ионами. Как уже отмечалось (см. § III.29), размеры элементарных катионов меньше размеров анионов для элементов одного и того же периода и с увеличением абсолютной величины заряда ионов радиус катионов уменьшается, а анионов — увеличивается. Вследствие этих особенностей поляризующее действие положительных ионов сильнее, чем отрицательных. Таким образом, поляризующее действие и собственной поляризуемость ионов зависят от их радиуса, заряда и типа, определяемого принадлежностью атома к электронному семейству. Из положительных ионов наибольшим поляризующим действием обладают ионы *d*- и *f*-элементов и наименьшим — ионы щелочных металлов. Из отрицательных ионов легко поляризуются двухзарядные ионы S^{2-} и O^{2-} и имеющий большой радиус иодид-ион I^- .

Деформация ионов, вызываемая поляризацией, сказывается на многих свойствах соединений.

§ IV.8. Длина и энергия химической связи

Длиной связи (*d*) обозначают расстояние между ядрами атомов или ионов, образующих молекулу. Оно рассматривается обычно как сумма ковалентных или ионных радиусов. Длина связи между атомами каких-либо двух элементов при одинаковых их валентных состояниях в различных соединениях неодинакова, например *d* (N — H) в NH_3 равна 1,008 Å, а *d* (N — H) в $CO(NH_2)_2$ — 1,036 Å. Это объясняется различным распределением электронной плотности в результате разного влияния соседних групп атомов, которые в молекулах аммиака и мочевины неодинаковы. Несмотря на такое различие (сотые доли Å), сохраняется приблизительное постоянство *d*. Следует отметить, что межъядерные расстояния в кристаллах и молекулах тех же соединений заметно отличаются. С увеличением кратности длина связи уменьшается. Так, длина связей N — N, N = N и N ≡ N в среднем оценивается 1,45, 1,24 и 1,095 Å.

Если на разрыв химической связи требуется затратить энергию (энергия разрыва, или диссоциации), то образование связи

сопровождается выделением энергии. Для двухатомных молекул эти энергии равны и являются *энергией связи атомов*. Для многоатомных молекул на отрыв первого атома затрачивается иное количество энергии, чем на отрыв второго, третьего и т. д. Поэтому для многоатомных молекул (NH_3 , H_2O , SiH_4 и др.) энергией связи будет некоторая средняя величина, называемая *средней энергией химической связи*, E_c , отличная от энергии диссоциации. Она получается путем деления энергии образования ($-\Delta H_{\text{обр}}$) молекулы из свободных газообразных атомов на число связей. Так, если образование соединения ЭX_n из атомов в газообразном состоянии сопровождается выделением энергии, т. е.

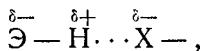
$$\text{Э}_{(\text{r})} + n\text{X}_{(\text{r})} = \text{ЭX}_n; \Delta H_{\text{обр}} < 0, \quad (\text{IV.4})$$

то энергия каждой из n связей $\text{Э}—\text{X}$ будет характеризоваться как средняя энергия связи $E_c = \Delta H_{\text{обр}}/n$.

Прочность межатомной связи возрастает с увеличением ее кратности. Так, для $\text{N}—\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ и $\text{N}\equiv\text{N}$ величина $-\Delta H_{\text{обр}}$ соответственно оценивается значениями 161, 408 и 942 кДж/моль. При этом отношения энергии связей не пропорциональны числу связей, т. е. $161:408:942 = 1:2,53:5,85 \neq 1:2:3$.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Отличительной особенностью атома водорода является то, что в его электронной оболочке имеется всего один электрон. Если водород образует ковалентную связь с элементом Э, характеризующимся высоким значением электроотрицательности, то значительное смещение облака связи к последнему «обнажает» ядро атома водорода — протон. Точечное сосредоточение положительного заряда в протоне обуславливает большой эффект электростатического взаимодействия с неподеленной электронной парой какого-либо атома X, у которого электроотрицательность достаточно выражена и имеется одна (или более) неподеленная пара электронов. Природа этого взаимодействия в основном электростатическая и может быть изображена схемой



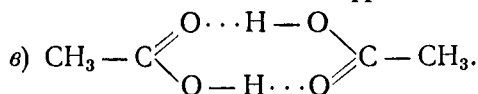
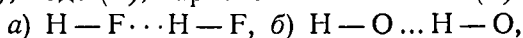
где точками обозначена водородная связь; Э и X — одинаковые или разные атомы с резко выраженной электроотрицательностью (F, O, N, реже Cl и S).

Очень малые размеры протона (в тысячи раз меньше других ионов) обуславливают возможность его приближения к другим атомам настолько, что осуществляется внедрение его в электронные облака неподеленных пар. В этом проявляется частичное до-

норно-акцепторное взаимодействие (X — донор, H — акцептор), ведущее к определенной пространственной направленности водородной связи (H -связи). Образование водородной связи сопровождается поляризацией электронного облака неподеленной пары электронов. Обычно H -связь несимметрична, т. е. длина связи $\text{Э}-H$ в $\text{Э}-H \cdots X$ меньше межъядерного расстояния $H \cdots X$.

Энергия водородной связи в большинстве случаев невелика (15—35 Кдж/моль), и H -связь разрывается уже при нагревании. Поэтому водородная связь проявляется в основном в конденсированных фазах (жидкое и твердое состояние веществ) и очень редко в газообразном состоянии. H -связи, образуемые хлором и серой, наиболее слабые.

Водородная связь свойственна ряду соединений: фтористому водороду (a), воде (b), карбоновым кислотам ($в$) и пр.:



Проявление водородной связи приводит к молекулярной ассоциации, т. е. образованию димеров, тримеров, полимеров. На схемах a , $б$, $в$ представлены димеры (удвоенные молекулы). Реальность их существования подтверждается наличием соответствующих соединений. Так, димер $(HF)_2$, или H_2F_2 , образует устойчивый анион HF_2^- , которому отвечает кислая соль (гидрофторид калия) KHF_2 . В кристаллическом виде фтористый водород является полимером $(HF)_n$. Сохраняются ассоциаты HF и в паровой фазе.

В некоторых случаях водородная связь по энергии и длине может приближаться к ковалентной. Так, у аниона HF_2^- ($F-H-F$)⁻, образованного из $F-H \cdots F$, обе связи $H-F$ симметричны, а энергия каждой из них достигает 200 кДж/моль.

Водородная связь сообщает необычные свойства соединениям, ее содержащим. Так, температуры кипения воды, жидкого аммиака, фтористого водорода аномально высоки. Это видно из графика, представленного на рис. IV.23. График показывает, что для тех соединений, у которых отсутствует водородная связь (условно ими можно считать соединения элементов 3-, 4- и 5-го периодов, правая часть графика), наблюдается определенная тенденция снижения температуры кипения при переходе от соединений элементов 5-го периода к соединениям 4-го и 3-го периодов. У соединений с водородом элементов 2-го периода (азот, кислород, фтор) эта тенденция нарушается, температура кипения резко возрастает (у воды она должна была бы быть — 80° С). Причиной аномального поведения является наличие водородных связей, на разрыв которых (разрушение ассоциатов) требуется затрата

дополнительной энергии. Характерно, что наиболее прочная водородная связь между молекулами HF, а наиболее высокая температура кипения у H_2O . По-видимому, это объясняется наличием у молекулы воды двух водородных связей, что придает димеру воды большую устойчивость. (В структуре льда каждая молекула

воды связана водородными связями с четырьмя соседними молекулами. При обычной температуре (20°C) в жидкой воде сохраняется примерно половина водородных связей.)

Водородная связь может образовываться и между атомами внутри одной и той же молекулы. В приведенном ниже примере такая Н-связь обуславливает возникновение своеобразного цикла.

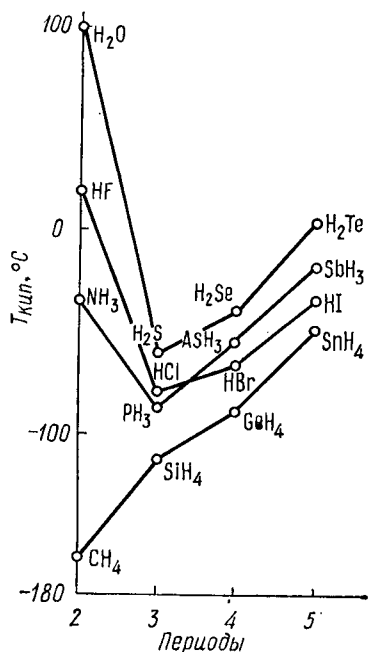
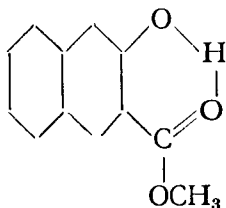


Рис. IV.23. Температуры кипения соединений некоторых элементов IV—VII групп с водородом.



Особо важна внутримолекулярная водородная связь в макромолекулах белка. Спиральное строение их, так называемая вторичная структура белка, отчасти стабилизируется водородными связями $\text{C}=\text{O} \cdots \text{N}-\text{H}$.

Одной из разновидностей проявления водородной связи является взаимодействие делокализованных π -электронов какой либо сопряженной системы, например π -электронов бензольного кольца, макромолекул белков с δ^- — Н-группой, т. е. δ^- — Н... π -электроны делокализованных связей.

Описанная связь характерна лишь для атома водорода, потому что все другие атомы (не считая гелия) имеют более одного электронного слоя и ядро их всегда экранировано.

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ, ОПИСЫВАЕМАЯ ТЕОРИЕЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Теория ВС дает наглядное представление о строении молекул. Однако она испытывает затруднения в объяснении ряда явлений, а с некоторыми фактами приходит в противоречие.

Теория ВС не может удовлетворительно описать строение молекулярных ионов H_2^+ , He_2^+ , в которых связь между двумя атомами осуществляется одним и тремя электронами, что говорит о возможном участии в образовании связей отдельных электронов. Она допускает возможность существования молекул состава Be_2 , Mg_2 , Ca_2 . Но эти молекулы не были до сих пор обнаружены и, согласно теории МО (см. § IV.10), существовать не могут. С позиций теории ВС нельзя дать достаточно полного объяснения большой прочности молекулы СО. Имея две связи $\text{C}=\text{O}$, она прочнее молекулы азота, у которой их три $\text{N}\equiv\text{N}$. Допустить наличие третьей донорно-акцепторной связи нельзя по той причине, что дипольный момент ее превышал бы фактический.

Не объясняет она и парамагнитных свойств молекулы кислорода. В соответствии с теорией ВС в молекуле кислорода существуют две связи



которые образуются за счет двух холостых электронов, имеющих в каждом атоме кислорода ($s\text{O}-1s^22s^22p^2p^1p^1$). Образование связей ведет к исчезновению холостых электронов в молекуле кислорода, что должно сообщить ей *диамагнитные свойства*. В действительности же жидкий молекулярный кислород *парамагнитен*, а это указывает на то, что в молекуле O_2 есть неспаренные электроны. В то же время энергия связи в молекуле кислорода соответствует двойной связи. Такие факты трудно осмыслить, и с позиций теории ВС они несовместимы.

По типу взаимодействия с магнитным полем вещества делят на диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные,¹ что обусловлено электронной структурой атомов, молекул и ионов.

Электроны в силу наличия заряда и орбитального и спинowego вращения обладают орбитальным и спиновым магнетизмом (см. § III.21). Если в молекуле (атоме) нет холостых электронов, то магнитные поля скомпенсированы, ибо любая пара электронов на любой орбите, согласно принципу Паули, имеет противоположные спины и, следовательно, противоположные магнитные моменты. Такие вещества называются *диамагнитными*. К ним относятся молекулярные водород и азот, инертные газы, вода, спирты, масла, бензол, сера, фосфор и т. д.

В атомах и молекулах *парамагнитных* веществ имеются неспаренные электроны, а значит, и некомпенсированные магнитные поля. Такие вещества обладают собственным магнитным моментом. К ним относятся кислород, окись азота, алюминий, олово, растворы солей железа, кобальта, никеля и др.

Пластины из диамагнитного или парамагнитного вещества ориентируются параллельно полю (рис. IV.24). При этом в диамагнитных веществах возникает момент, противоположный направлению поля, а в парамагнитных — параллельный полю. По этой причине в *неоднородном* магнитном поле диамагнитные вещества выталкиваются в область силовых линий малой плотности (на рис. IV.25 вверх), а парамагнитные — втягиваются в направлении силовых линий большей плотности (на рис. IV.25 вниз).

¹ Существуют и другие типы взаимодействия, называемые *антиферромагнетизмом* и *ферримагнетизмом*.

Ферромагнитными веществами являются гадолиний, железо, кобальт, никель, нитриды, некоторые сплавы. Для ферромагнетиков характерны резко выраженные парамагнитные свойства и наличие значительных участков вещества (*доменов*), на которых магнитные моменты атомов (молекул) ориентированы параллельно. При этом ферромагнетиками создается собственное магнитное поле, в результате чего они притягиваются к одному из полюсов магнита.

Взаимодействие вещества с магнитным полем характеризуется *магнитной восприимчивостью*, определить которую можно методом Гун (рис. IV.25). По величине уравновешивающей силы, обусловленной выталкиванием или втя-

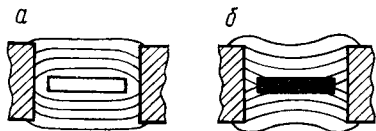
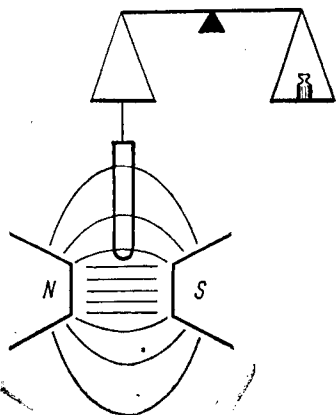


Рис. IV.24. Ориентация в магнитном поле диа- (а) и парамагнетиков (б).

Рис. IV.25. Схема установки для определения магнитной восприимчивости по методу Гун.



гиванием вещества магнитным полем, устанавливают природу и меру магнитной восприимчивости. Этот метод позволяет получить важную информацию о химических связях и строении вещества. Например, молекулы NO_2 в газовой фазе парамагнитны, в жидкой — диамагнитны. Это указывает на их димеризацию (образование N_2O_4) при низких температурах.

Хотя теория МО дает меньшую наглядность в сравнении с теорией ВС, зато она в значительной мере лишена тех недостатков, которые присущи последней.

§ IV.9. Квантовомеханическое описание ковалентной связи

Если в теории ВС атомы молекул рассматриваются как индивидуальные, а связь, осуществляемая парой электронов, является двухцентровой, то теория МО рассматривает молекулу как *единую частицу* и в соответствии с этим электроны находятся не на атомных орбиталях, а на *молекулярных многоцентровых орбиталях*, т. е. в поле всех ядер. Поскольку точное решение волнового уравнения для электрона, движущегося в поле нескольких ядер, невозможно, для приближенного его решения теория МО допускает, что электроны молекулярных орбиталей, попеременно находясь в разные моменты времени вблизи того или иного ядра, испытывают действие *только* этого ядра и его электронов. При этом электроны молекулярных орбиталей ведут себя так, будто

они находятся на атомной орбитали данного ядра. В то время как электрон пребывает между ядрами атомов, его состояние приближенно может быть описано *наложением* атомных орбиталей этих атомов. Следовательно, форма волнового уравнения молекулярной орбитали будет представлять собой определенным образом составленную сумму из атомных волновых функций (атомных орбиталей), или *линейную комбинацию атомных орбиталей* (ЛКАО). Другими словами, *молекулярная орбиталь* (МО) есть линейная комбинация атомных орбиталей (АО). Такой способ конструирования молекулярных орбиталей получил сокращенное название *метода МО ЛКАО*.

Электроны МО (или сами МО) обозначаются греческими буквами σ , π , δ , φ ; они соответствуют атомным s -, p -, d - и f -орбиталям.

Принцип построения и последовательность заполнения электронами молекулярных орбиталей такие же, как и атомных, поэтому волновая функция электрона в молекуле (МО) подобна волновой функции электрона в атоме (АО). Это означает, что энергия МО и ее пространственное положение характеризуются аналогичным набором квантовых чисел; на любой МО может быть не более двух электронов с разными спинами (принцип Паули); плотность вероятности обнаружения электрона в каком-либо элементарном объеме молекулы будет выражаться величиной $|\psi|^2 dV$ (см. § III.18).

Рассмотрим случай образования молекулы водорода с позиций метода МО ЛКАО. Молекулярная орбиталь $\psi_{\text{МО}}$ может быть выражена как сумма атомных орбиталей (АО) атомов водорода 1 и 2 или их волновых функций $\psi_{\text{АО}}$:

$$\psi_{\text{МО}} = a_1 \psi_{1\text{АО}}(1s) + a_2 \psi_{2\text{АО}}(1s). \quad (\text{IV.5})$$

В уравнении a_1 и a_2 — коэффициенты, учитывающие вклады двух атомных $1s$ -орбиталей $\psi_{1\text{АО}}$ и $\psi_{2\text{АО}}$ в молекулярную орбиталь $\psi_{\text{МО}}$. Поскольку атомы водорода 1 и 2 идентичны, постольку вклады $\psi_{1\text{АО}}$ и $\psi_{2\text{АО}}$ должны быть одинаковы, а значит, $a_1 = a_2$.

Исходное энергетическое $1s$ -состояние для атомов водорода 1 и 2 одинаково. Соединение же атомов в молекулу влечет за собой перекрывание АО в межъядерной области и как следствие расщепление исходного энергетического уровня на два энергетических состояния, которым соответствуют МО:

$$\psi_{\text{МО}} = a_1 \psi_{1\text{АО}}(1s) + a_2 \psi_{2\text{АО}}(1s) \quad (\text{IV.5}')$$

и

$$\psi_{\text{МО}}^* = a_1 \psi_{1\text{АО}}(1s) - a_2 \psi_{2\text{АО}}(1s). \quad (\text{IV.6})$$

Перекрывающиеся АО при их сложении [см. уравнение (IV.5)] наводят повышенную электронную плотность между ядрами. Энергия такой орбитали ниже исходного $1s$ -состояния. Это *связываю-*

щая орбиталь — σ_s на рис. IV.26, б. Комбинация АО, получаемая вычитанием перекрывающихся частей [см. уравнение (IV.6)], ведет к ниспаданию электронной плотности между ядрами до нуля (рис. IV.26, а, верхняя часть) и более высокому, чем исходные АО, энергетическому состоянию. Такая МО называется *разрыхляющей* — σ_s^* на рис. IV.26, б (разрыхляющие орбитали обозначаются

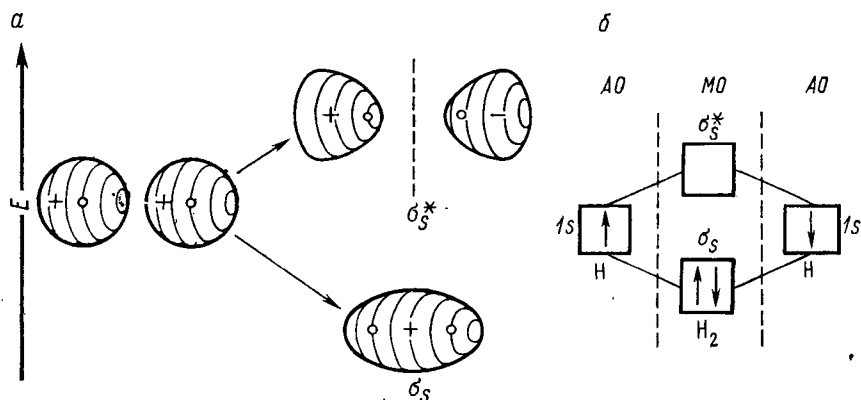
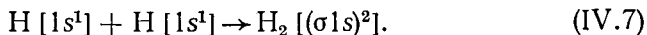


Рис. IV.26. Линейная комбинация двух $1s$ -АО с образованием двух МО:

а — связывающей σ_s - и разрыхляющей σ_s^* -МО (пунктиром показана так называемая узловая плоскость, для любой точки которой $\psi=0$); б — графическое изображение состояния молекулы водорода.

чаются индексом *). Энергетические ячейки связывающих орбиталей при графическом их изображении (см. рис. IV.26, б) показываются внизу, разрыхляющих — вверх соответственно энергетическому состоянию. Заполнение их электронами начинается со связывающих орбиталей. Два электрона молекулы водорода находятся на связывающей орбитали, причем спины их противоположны. Пользуясь системой обозначений метода МО, образование молекулы H_2 может быть описано формулой электронной конфигурации



Стабильность молекулярной орбитали тем значительнее, чем меньшей энергией она обладает; в этом случае энергия связи — наибольшая. Условиями взаимодействия АО, ведущего к образованию стабильных МО, являются малое различие в энергиях, наличие одинаковой симметрии относительно линии, соединяющей ядра, а также способность достаточно перекрываться. АО очень низких энергий не в состоянии при взаимодействии (образовании связи) выделить заметное количество энергии, а потому они не будут стабильны. Иначе говоря, в образовании связей ими можно пренебречь. В качестве таких орбиталей выступают внутренние

орбитали. Они называются *несвязывающими*. В приведенных ниже электронных конфигурациях молекул N_2 , O_2 и других это отражено таким образом, что электроны внутренних слоев рассматриваются как находящиеся на АО, а не на МО.

При комбинации $1s$ -АО образуются МО, имеющие цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей центры

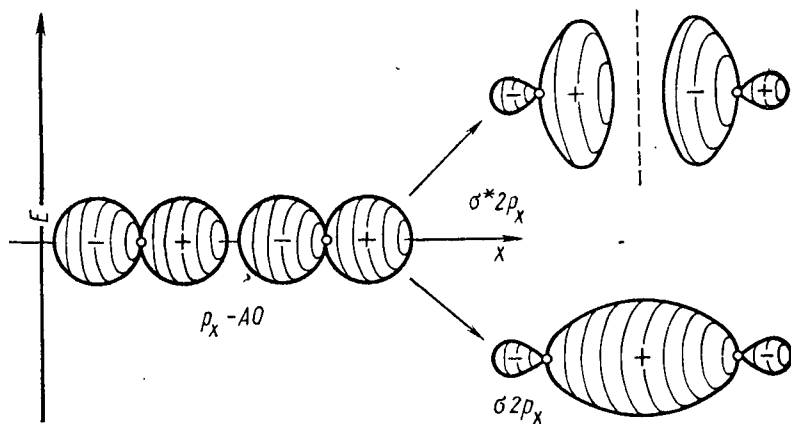


Рис. IV.27. Образование связывающей σ_{2p_x} - и разрыхляющей $\sigma_{2p_x}^*$ -МО путем линейной комбинации двух $2p_x$ -АО (цилиндрическая, или σ -симметрия:

узловая плоскость — пункт — не лежит на линии связи).

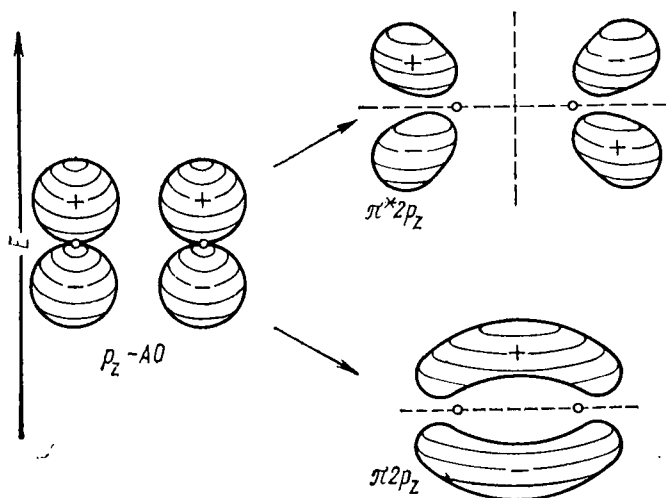


Рис. IV.28. Образование связывающей π_{2p_z} и разрыхляющей $\pi_{2p_z}^*$ -МО путем линейной комбинации двух $2p_z$ -АО (π -симметрия:

узловые плоскости — пункт — лежат на линии связи).

атомов. Такие связи называются σ -связями (см. рис. IV.26, а). σ -Связи возникают также при комбинации двух p_x -АО (рис. IV.27) или p_x - и s -АО. Напротив, комбинация двух p_y - или p_z -АО приводит к образованию π -связей; МО при этом имеют другую симметрию (π -симметрию) относительно оси, соединяющей ядра атомов (рис. IV.28).

§ IV.10. Энергетический порядок расположения МО. Двухатомные гомоядерные¹ молекулы

Данные молекулярных спектров об энергии МО двухатомных молекул первых трех периодов позволяют расположить МО в следующей последовательности (в порядке возрастания энергии и заселения их электронами):

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \\ = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x.$$

Пользуясь этим порядком и системой обозначений метода МО, составим формулу электронной конфигурации молекулы F_2 . Отметим, что атом фтора имеет один неспаренный электрон (${}_9F - 1s^2 2s^2 2p_y^2 p_z^1$). Образую молекулу F_2 , электроны $1s$ -подуровня распределяются на несвязывающих орбиталях, которые можно считать АО [в формуле (IV.8) они обозначены как электроны K -слоя символом KK]:

$$2F [1s^2 2s^2 2p_y^2 p_z^1] \rightarrow F_2 [KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 \times \\ \times (\pi 2p_z)^2 (\pi^* 2p_y)^2 (\pi^* 2p_z)^2]$$

или

$$F_2 [KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_x)^2 (\pi 2p_{y,z})^4 (\pi^* 2p_{y,z})^4]. \quad (IV.8)$$

Два набора $2s$ -электронов формируют связывающую $\sigma 2s$ - и разрыхляющую $\sigma^* 2s$ -МО. Две $2p_x$ -АО дают начало связывающей $\sigma 2p_x$ -МО и одноименной разрыхляющей орбиталям, из которых заселена только связывающая. Комбинация двух $2p_y$ - и двух $2p_z$ -АО соответствует образованию двух связывающих $\pi 2p_y$ - и $\pi 2p_z$ -МО и аналогичных им разрыхляющих МО, все они заполнены электронами. Формула (IV.8) показывает, что $2s$ -электроны не вносят вклада в связь, так как они заселяют и связывающую и разрыхляющую МО, а это не дает выигрыша энергии. Аналогичным образом четыре $\pi 2p$ -МО попарно являются связывающими и разрыхляющими и их электроны по этой причине не влияют на энергию связи. Из 14 электронов второго слоя связь осуществляют лишь $2p_x$ -электроны, образующие σ -связь.

Указанная последовательность уровней энергии МО в отдельных случаях может изменяться. Так, при малом различии в энер-

¹ От греч. *homos* — равный, одинаковый. Гомоядерные молекулы — молекулы, состоящие из одинаковых атомов.

гиях $2s$ - и $2p$ -МО, что имеет место в молекуле азота и, вероятно, кислорода, усиливается взаимодействие этих МО, которое ведет к сдвигу их уровней энергии. В результате энергетическое состояние $\pi 2p$ -МО становится более выгодным (меньшая энергия). По этой причине для молекул азота и кислорода энергетическая последовательность МО будет иной:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \sigma 2p_x < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x.$$

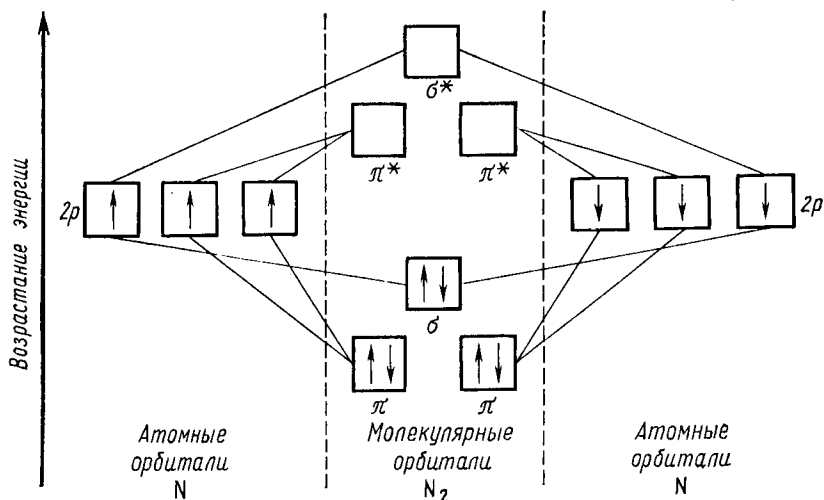
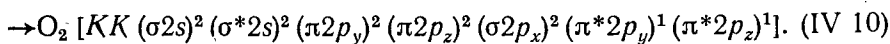
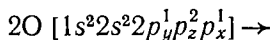
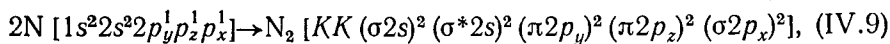


Рис. IV.29. Схема энергетических уровней МО в молекуле азота.

Электронная конфигурация молекул N_2 и O_2 в этой связи будет следующей:



Молекулы азота и кислорода иллюстрированы схемами энергетических уровней МО (рис. IV.29 и IV.30).

В методе МО *кратность (порядок) связей* определяют как разность между числом электронных пар на связывающих и разрывающих МО или как полуразность общего числа электронов на этих МО. Определим порядок связи (ПС) в молекулах F_2 , N_2 и O_2 [см. формулы (IV.8) — (IV.10) и рис. IV.29 и IV.30].

ПС (F_2) равен числу пар связывающих электронов минус число пар несвязывающих (*) электронов ($4 - 3^* = 1$). Отсюда следует, что связь в молекуле F_2 осуществляется одной парой

электронов, а это означает наличие одной связи. Аналогичным образом для N_2 ПС (N_2) = $4 - 1^* = 3$, т. е. в молекуле азота имеются три связи: одна σ - и две π -связи. Для кислорода ПС удобнее рассчитать как полуразность общего числа связывающих и разрыхляющих электронов: ПС (O_2) = $(8 - 4^*) : 2 = 2$. Таким образом, в молекуле кислорода две связи. Однако при этом два электрона заселяют в соответствии с правилом Гунда две разрых-

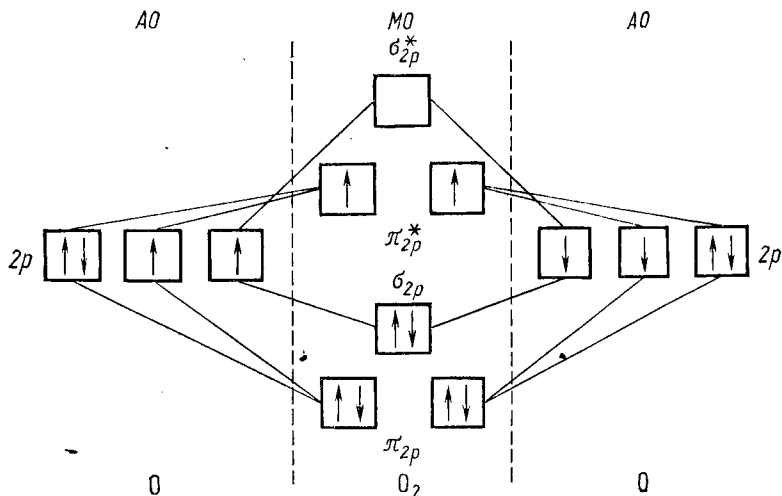
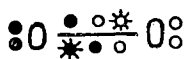


Рис. IV.30. Схема энергетических уровней МО в молекуле кислорода.

ляющие МО с одинаковой энергией, оставаясь неспаренными, что и сообщает парамагнитные свойства молекулярному кислороду.

Если сопоставить электронные конфигурации молекул N_2 , O_2 и F_2 [см. формулы (IV.8) — (IV.10) и рис. IV.29, IV.30], то можно заметить, что число связывающих $2p$ -МО всюду равно трем (6 электронов), а число разрыхляющих $2p$ -электронов везде разное: в N_2 их нет, в O_2 — два, в F_2 — четыре. Это позволяет говорить о наличии тройной связи не только в молекуле азота, но и в молекулах кислорода и фтора с тем лишь различием, что в молекуле кислорода тройная связь *дестабилизирована* двумя разрыхляющими электронами, а в молекуле фтора — четырьмя.

Следовательно, в молекуле кислорода одна σ -связь и две π -связи, образованные парами электронов на связывающих МО, но дестабилизированные третьим разрыхляющим электроном. Такие две связи можно расценить как трехэлектронные и структурную формулу молекулы кислорода представить следующим образом:

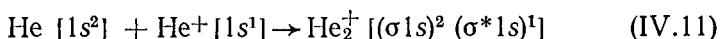


В формуле чертой обозначена обобщенная пара электронов, т. е. обычная двухэлектронная связь, соответствующая в формуле (IV.10) члену $(\sigma 2p_x)^2$. Две трехэлектронные связи изображены тремя электронами, два из которых — электроны одного атома (в том числе один разрыхляющий *), а третий — электрон другого атома. Трехэлектронные связи в уравнении (IV.10) описываются членами

$$(\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_y)^1 \text{ и } (\pi 2p_z)^2 (\pi^* 2p_z)^1.$$

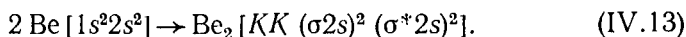
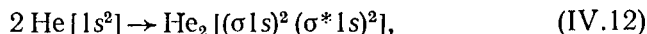
Увеличение числа разрыхляющих электронов ведет к ослаблению межатомной связи и росту ее длины d (для N_2 d составляет 1,095, для O_2 — 1,21 и для F_2 — 1,42 Å, а энергия связи — энергия диссоциации соответственно 942, 494 и 159,5 кДж/моль).

Порядок связи, а значит, и валентность атомов в молекуле, согласно теории МО, могут быть *дробными*. Примером может служить молекулярный ион He_2^+ . Из его электронной конфигурации



следует, что $ПС = (2 - 1) : 2 = 0,5$. В энергетическом отношении это означает, что наличие одного электрона на разрыхляющей МО, энергия которой выше исходной АО, уменьшает энергию σ -связи, образованной двумя электронами связывающей МО. Молекула водорода [(см. формулу (IV.7)], отличающаяся от молекулярного иона He_2^+ отсутствием лишь разрыхляющего электрона, более стабильна, о чем говорят энергии их связей (в H_2 — 431,9 кДж/моль, в He_2^+ — 238 кДж/моль).

При равном числе электронов на связывающих и разрыхляющих МО, например у гипотетических молекул инертных газов, не происходит выигрыша энергии, а $ПС = 0$. Молекула в таком случае не образуется. Рассмотрим примеры гипотетических молекул He_2 и Be_2 :



Из формул (IV.12) и (IV.13) видно, что число электронов на связывающих и разрыхляющих МО одинаково. Это ведет к полной энергетической компенсации, выигрыша энергии не наблюдается. Такие молекулы нестабильны и существовать не могут.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Многие явления свидетельствуют о наличии сил притяжения между частицами (молекулами, атомами) вещества. Например, чтобы оторвать стеклянную пластинку от поверхности воды, надо затратить усилие на преодоление сил сцепления. (притяжения)

между пластинкой и водой и т. д. Эти силы притяжения иного рода, чем химические межатомные связи. Доказательство тому — способность обращаться в жидкости веществ, состоящих из ковалентно насыщенных молекул, т. е. молекул, исчерпавших свои возможности образовывать связи за счет валентных электронов (N_2 , H_2 и др.). Еще более убедительным примером проявления подобных сил служит конденсация в жидкость таких инертных газов, как неон и гелий, которые вообще не образуют химических соединений. Этими силами являются *межмолекулярные*, или *ван-дерваальсовы, силы*.

Последнее название дано им по имени голландского физика Ван-дер-Ваальса, объяснившего в 1873 г. отклонения в поведении реальных газов при высоких давлениях и низких температурах от поведения идеальных силами межмолекулярного взаимодействия. При высоких давлениях происходит сближение молекул и создаются условия для их взаимодействия (притяжение — отталкивание). Для идеальных газов это взаимодействие не учитывается. Введя в уравнение состояния идеальных газов $PV_\mu = RT$ член a/V^2 , Ван-дер-Ваальс учел это взаимодействие, в результате чего описание (вычисление параметров) реальных газов гораздо лучше стало согласоваться с опытными данными. Как известно, уравнение реальных газов для одного киломоля газа имеет вид

$$(P + a/V_\mu^2)(V_\mu - b) = RT,$$

где b — объем несжимаемой части одного киломоля; a — постоянная величина, зависящая от химической природы газа.

Уравнение состояния реальных газов (их неидеальность) является одним из доказательств существования межмолекулярных сил сцепления.*

§ IV.11. Природа межмолекулярных сил сцепления и их виды

Полярные и неполярные молекулы вступают во взаимодействие (см. § IV.7) с внешним электрическим полем, причем им может быть поле самих молекул. Следовательно, природа межмолекулярных сил связи имеет *электростатический характер*.

Различают три варианта электростатического взаимодействия молекул: диполь — диполь, диполь — неполярная молекула и неполярная — неполярная молекулы.

Взаимодействие между двумя диполями приводит к их взаимной ориентации противоположно заряженными концами и последующей деформации (см. § IV.7), поэтому называется *ориентационным взаимодействием* (рис. IV.31, а). Оно тем значительнее, чем больше полярность молекул. Усиление теплового движения молекул при повышении температуры нарушает ориентацию их, ослабляя тем самым силы ориентационного взаимодействия, поэтому диполь-дипольное взаимодействие зависит от температуры.

Электростатическое взаимодействие полярной и неполярной молекул обуславливает наведение в последней индуцированного момента μ_i (см. § IV.7). Индуцированный диполь B в свою очередь дополнительно поляризует полярную молекулу A

(рис. IV.31, б). Между диполем A и индуцированно-полярной молекулой B возникает взаимодействие, которое именуется *индукционным*. Индукционное взаимодействие, называемое также *деформационным*, тем сильнее, чем больше поляризуемость α , т. е. деформация неполярной молекулы, и величина диполя полярной молекулы μ . Индукционное взаимодействие, не связанное с ориентацией молекул, не зависит от температуры.

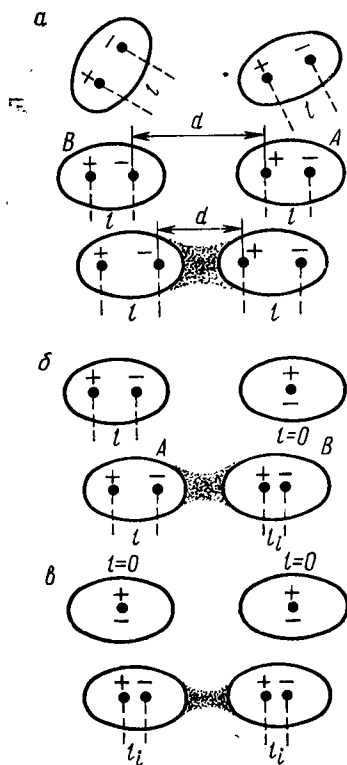


Рис. IV.31. Три вида межмолекулярного взаимодействия:

a — ориентационное; b — индукционное; $в$ — дисперсионное.

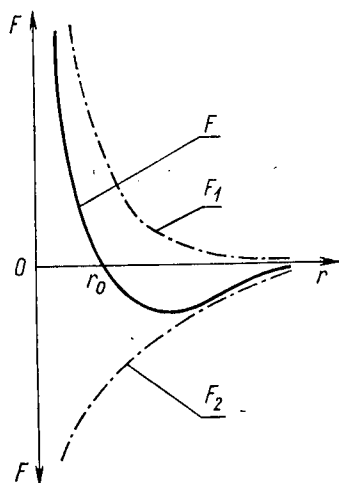


Рис. IV.32. Зависимость сил притяжения (F_2) — отталкивания (F_1) от расстояния между молекулами (r).

Третьим видом проявления межмолекулярных сил является *дисперсионное взаимодействие*. Рассмотрим его применительно к неполярным молекулам. Постоянное движение электронов и колебания ядер обуславливают на мгновения неравномерность распределения зарядов в молекуле, что позволяет считать молекулу в любой из моментов времени *мгновенным диполем*. Вектор мгновенного диполя непрерывно меняется таким образом, что бывает равно вероятно направлен то к одному атому, то к другому, сообщая молекуле в целом неполярное состояние. (Мгновенные диполь и возникают и в полярных молекулах.) При сближении двух неполярных молекул мгновенный диполь одной из них наво-

дит такой же мгновенный диполь в другой, причем будет осуществляться соседство разноименных полюсов (рис. IV.31, в). Возникает электростатическое взаимодействие, называемое *дисперсионным*. Мгновенные диполи, непрерывно меняясь, существуют синхронно, появляются и исчезают в такт друг другу. Следствием такого взаимодействия может быть возникновение синхронного поля во всей системе. Дисперсионные силы тем значительнее, чем больше поляризуемость α взаимодействующих молекул. От температуры они не зависят.

Рассмотрим силы взаимодействия между молекулами при их сближении, приняв, что одна из них неподвижна и находится в начале координат (рис. IV.32), а другая перемещается, приближаясь к первой, вдоль оси абсцисс. При этом на частицу *одновременно* действуют две силы: притяжения F_2 и отталкивания F_1 . Поскольку силы притяжения уменьшают потенциальную энергию системы, их считают отрицательными ($F_2 < 0$), и наоборот, силы отталкивания положительными ($F_1 > 0$). Силы притяжения с уменьшением расстояния увеличиваются пропорционально $1/r^7$, тогда как силы отталкивания растут пропорционально $1/r^{13}$. Равнодействующая F этих сил представляет собой сумму $F_1 + (-F_2)$, или, что то же, $F_1 - F_2$. Вычисляя величину равнодействующей для ряда значений r , получают примерную зависимость силы F от расстояния между молекулами (сплошная кривая на рис. IV.32). Сближение частиц до определенного предела сопровождается более быстрым ростом сил притяжения (см. характер кривых F_1 и F_2), поэтому начальная фаза взаимодействия частиц заключается в их взаимном притяжении (равнодействующая лежит ниже оси абсцисс). При дальнейшем сближении начинают преобладать силы отталкивания и в точке r_0 силы $F_1 = F_2$, а $F = 0$. Расстояние r_0 соответствует *равновесному* расстоянию, при котором имеет место соприкосновение или перекрывание электронных оболочек. Если $r < r_0$, преобладают силы отталкивания, при $r > r_0$ — силы притяжения. Потенциальная энергия системы взаимодействующих молекул имеет наименьшее значение в точке r_0 , которая отвечает, таким образом, состоянию равновесия (сближение или удаление частиц увеличивает потенциальную энергию). Это означает, что r_0 соответствует минимальному расстоянию, на котором могут находиться сближающиеся молекулы, не претерпеваящие химического взаимодействия. Половина расстояния между центрами координирующих атомов, принадлежащих двум разным молекулам, находящимся в межмолекулярном взаимодействии, называется *вандерваальсовым радиусом* или *радиусом действия*. Радиус действия больше ковалентного радиуса, проявляющегося в химической связи.

Поскольку силы отталкивания действуют на более коротких расстояниях (менее 3—5 Å), чем силы притяжения (до 10 Å и выше), взаимодействие между молекулами практически сводится к притяжению. Другими особенностями вандерваальсовых сил притяжения являются небольшая энергия (8—47 кДж/моль), ненасыщаемость и действие на расстояниях, значительно больших, чем у обычных валентных сил.

Между молекулами вещества действуют одновременно все три вида сил, причем всегда и независимо от других сил. Однако соотношение их зависит от степени полярности молекул и их поляризуемости. У веществ с сильно полярными молекулами в целом преобладает ориентационное взаимодействие (особенно в кристаллических молекулярных решетках), с неполярными или мало полярными — дисперсионное. Дисперсионное взаимодействие наиболее универсально, поскольку имеет место между лю-

быми молекулами. Роль индукционного взаимодействия менее значима.

Межмолекулярные силы, таким образом,— всеобщее явление природы.

§ IV.12. Роль межмолекулярных сил сцепления

Агрегатное состояние вещества (твердое, жидкое, парообразное) является следствием двух противоборствующих начал: межмолекулярных сил сцепления и теплового движения.

При температурах, низких для данного тела, тепловое движение частиц (молекул, атомов) невелико и силы сцепления в состоянии удерживать их в положении равновесия (межмолекулярное расстояние r_0 , см. рис. IV.32). В этом случае частицы совершают лишь колебательные движения около положения равновесия. Такое состояние соответствует *твердому телу*.

При повышении температуры твердого тела тепловое движение частиц увеличивается, но они продолжают удерживаться около положения равновесия до некоторой определенной температуры. Если при этом энергия теплового движения молекул будет достаточной, чтобы сообщить молекулам способность менять положения равновесия, то такое состояние соответствует *жидкости*. Для жидкого состояния энергия теплового движения не настолько велика, чтобы преодолеть межмолекулярные силы сцепления и обусловить беспорядочное движение молекул. Твердое и жидкое агрегатные состояния тел, являющиеся следствием сжатия вандерваальсовыми силами, называют *конденсированными*.

При еще более высоких температурах энергия теплового движения достаточна для того, чтобы преодолеть силы сцепления между частицами и превратить жидкость в *пар (газ)*, которому свойственно максимальное среднее расстояние между молекулами и их беспорядочное движение. Двигаясь поступательно, они испытывают многочисленные столкновения, однако при этом конденсированной фазы не образуется, так как кинетическая энергия поступательного движения довольно велика в сравнении с вандерваальсовыми силами.

Отсюда легко понять, почему инертные и другие газы при низких температурах обращаются в жидкость.

Силы межмолекулярного притяжения, действующие между частицами одного и того же вещества, называются *когезионными*. Газообразным телам присуща малая когезия, твердым и жидким — высокая. Когезионные силы характеризуют прочность тела, т. е. сопротивление механическим воздействиям, например дроблению. Силы притяжения, возникающие между молекулами разноименных веществ, называются *адгезионными*. Таковыми являются силы, обуславливающие, например, удержание пленки лакокрасочного или слоя электролитического покрытия на по-

верхности металла, то же — склеенных деталей и пр. Проявление когезионных и адгезионных сил можно наблюдать во многих химических процессах: адсорбции, растворения, кристаллизации, сольватации, диссоциации и др. При растворении вещества молекулы растворителя в результате действия адгезионных сил стремятся оторгнуть молекулу растворяемого вещества от общей его массы, тогда как растворяемое вещество противодействует этому процессу вследствие проявления когезионных сил между его молекулами. Таким образом, от соотношения когезионных и адгезионных сил в системе вещество — растворитель зависит растворимость веществ.

Силы трения, значимость которых очевидна, имеют адгезионную природу.

В реакциях между молекулами двух веществ первой стадией является межмолекулярное взаимодействие.

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Большинство элементов периодической системы — металлы, которым, несмотря на их большое разнообразие, присущи некоторые *общие* свойства. Наиболее характерные из них — металлический блеск, высокая электро- и теплопроводность, пластичность, обуславливающая ковкость и тягучесть металлов, и восстановительная способность. Все эти свойства являются следствием проявления в металлах (твердых и жидких) *металлической связи*.

Поскольку все атомы в металлах одинаковы, то естественно предположить существование между ними обычной ковалентной (атомной) связи, достигаемой обобществлением электронов в пары. Однако такая связь не может быть реализована, ибо каждый атом в кристалле компактного металла имеет контакт с восемью или даже двенадцатью другими атомами, что требует наличия восьми и более валентных электронов. Число же валентных электронов у атомов металлов IА-группы равно 1 и редко бывает более двух у атомов металлов других групп. Не может иметь места и ионная связь, требующая, чтобы атомы сильно отличались по электроотрицательности. Следует отвергнуть также вандерваальсовы силы, поскольку силы сцепления между атомами в металле намного больше их.

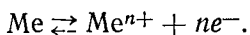
Металлам свойственна металлическая связь. Она возникает вследствие особенности структуры металлов в конденсированном состоянии, проявляющейся в наличии полусвободных электронов, способных при определенных условиях свободно перемещаться во всей массе металла.

Применение метода МО к металлам приводит к заключению о том, что свобода передвижения электронов в массе металла — следствие их взаимодействия, т. е. перекрывания орбиталей. В системе из двух атомов две исходные атомные орбитали, комбинируясь, дают две новые орбитали общего пользования с энер-

гией выше и ниже исходных (см. § IV.9). Можно предположить, что в другой аналогичной системе из двух атомов имеются такие же орбитали с *одинаковыми* уровнями энергии. Комбинация орбиталей двух таких систем из четырех атомов ведет к расщеплению энергетических уровней на четыре. В общем случае в системе из N атомов получается N уровней. Причем чем больше N , тем больше сближаются уровни и тем меньше они различимы. В предельном случае все уровни «сливаются», образуя непрерывную *энергетическую зону*. О сближении энергетических уровней в массе металла свидетельствует уменьшение потенциала ионизации атомов в компактном металле по сравнению со свободными атомами. Например, для атомов меди он соответственно равен 4,3 и 7,72 эВ.

Валентные электроны распределены в зоне по различным мало разнящимся дозволенным энергетическим уровням. При этом энергия электронов изменяется дискретно (см. § VIII.7). Характерно, что они не принадлежат индивидуальным атомам, а являются общими для соседних атомов вследствие взаимодействия их орбиталей. Так образуется *система из ионов и коллективизированных электронов*. Последние одновременно электростатически связывают большое число ионов. Если учесть, что распределение ионов по решетке кристалла в любой момент времени будет различным, значит, электроны выполняют функцию связи во всей массе структуры. Следовательно, металлическая связь может рассматриваться как специфическая *нелокализованная* химическая связь, осуществляемая посредством коллективизированных электронов.

Часть атомов металла (например, у металлов p -семейства и др.) ионизирована, другая часть остается нейтральной (рис. IV.33). Нейтральные и ионизированные атомы постоянно обмениваются электронами:



Между нейтральными атомами в различных частях структуры на некоторые малые промежутки времени возникают ковалентные связи.

Таким образом, металлическая связь *не имеет направленности и является ненасыщенной*. В свете изложенного металлические кристаллы рассматриваются как гигантские молекулы. Металлическая связь существует в компактных металлах и расплавах, пары же их состоят из двухатомных или большей частью одноатомных молекул.

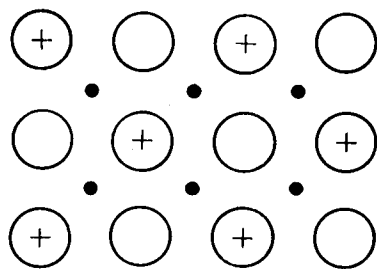


Рис. IV.33. Структура металлов в конденсированном состоянии: точки — свободные электроны; кружочки — ионы (+) и атомы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

Наиболее важной характеристикой молекул является пространственное расположение составляющих ее атомов, т. е. конфигурация молекул, которая описывается межъядерными расстояниями и валентными углами. Эти молекулярные параметры (см. § IV.3, IV.4 и IV.8) могут быть определены различными физическими методами: с помощью дифракции рентгеновских лучей, рассеяния электронов и нейтронов, спектроскопических методов. В основе спектроскопических методов лежит исследование спектров, порождаемых молекулярными колебаниями и вращениями.

§ IV.13. Основные виды движения молекул и их энергия. Полосатые спектры

Молекула представляет собой динамическую систему. Она непрерывно совершает движение. Этими видами движения являются: движение электронов в поле ядер, связанное с электронными переходами; колебательные движения ядер атомов (вместе с электронной оболочкой) около их равновесного положения; вращательное движение молекулы как целого, а также ее поступательное движение. Поскольку это последнее практически не отображает строение молекул, ограничимся рассмотрением

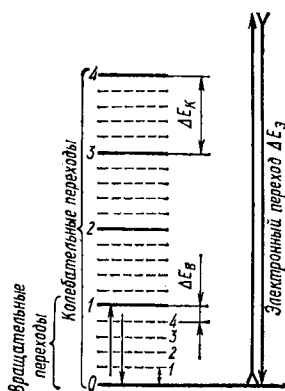


Рис. IV. 34. Энергетическая схема электронных, колебательных и вращательных переходов в молекуле.

трех основных видов движения, считая молекулу изолированной, т. е. не испытывающей воздействий других молекул, внешних полей и т. д. Разным видам движения соответствуют различные величины энергии, в сумме составляющие полную энергию молекулы.

Наиболее существенна энергия (десятки и сотни ккал/моль) электронных переходов E_z , связанная с возбуждением молекул и

переходом их в более высокое энергетическое состояние или, наоборот, возвращением молекул из электронного состояния с высоким уровнем энергии в стационарное. При этом поглощается или испускается энергия в виде квантов $h\nu$, частота которых соответствует ультрафиолетовой (УФ), видимой и реже ближней инфракрасной (ИК) областям шкалы электромагнитного спектра (рис. IV. 34). Исследуя электронные спектры (частоту и интен-

сивность) в этих областях, определяют важнейшие энергетические характеристики молекул: энергии возбуждения и ионизации, а также энергию связей.

Среди колебательных движений ядер атомов выделяют так называемые валентные и деформационные колебания, совершающиеся $10^{12} \div 10^{14}$ раз в секунду (рис. IV.35). Особенно разнообразны деформационные колебания в сложных молекулах, где они могут быть маятниковыми, крутильными, веерными, ножничными. При колебательном движении ядра отклоняются от равновесных состояний, соответствующих минимуму потенциальной энергии.

При этом изменяется не только энергия колебательного движения E_k (в пределах единиц ккал/моль), но и длины связей и валентные углы. Как и энергия электронных переходов, колебательные уровни энергии изменяются дискретно (скачкообразно), что сопровождается испусканием или поглощением электромагнитного излучения в ИК-области спектра (см. рис. IV.34). По колебательным ИК-спектрам

можно идентифицировать определенные группы атомов и наличие тех или иных связей на основании характеристических частот. Например, для свободной гидроксильной группы —ОН характеристическая частота, выражаемая волновым числом $1/\lambda$, равна $3610 \div 3640 \text{ см}^{-1}$, а для гидроксила, связанного водородной связью —ОН... — $3200 \div 3600 \text{ см}^{-1}$. Колебательные ИК-спектры несут также информацию о жесткости связей, т. е. их способности изменять длину и деформироваться, что позволяет судить о кратности связей.

Вращательное движение молекул сложно. Его можно представить как одновременное вращение вокруг всех трех осей пространственных координат, проходящих через центр масс. При этом вращение молекул как целого подчиняется квантовомеханическим законам. Например, угловая скорость изменяется дискретно, а это ведет к существованию определенных уровней вращательной энергии E_v или различных вращательных состояний. Переход из одного такого состояния в другое сопровождается излучением или поглощением очень небольших квантов энергии ($E_v < E_k$ примерно в 10 раз), частота которых соответствует далекой ИК-области и области микрорадиоволн (см. рис. IV.34). Анализ вращательных (ротационных) спектров, получаемых методами ИК- и микроволновой спектроскопии, дает возможность определять моменты инерции молекул и по ним устанавливать их геометрию, вычислять межъядерные расстояния и другие параметры.

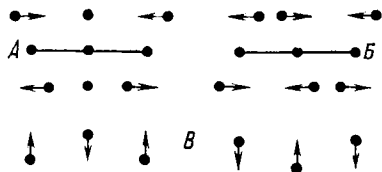


Рис. IV.35. Типы колебаний ядер в линейной трехатомной молекуле: А — валентные симметричные; Б — валентные асимметричные; В — деформационные.

Сказанное позволяет заключить, что полная энергия молекулы

$$E_{\text{мол}} = E_э + E_к + E_в, \text{ причем } \Delta E_э \gg \Delta E_к \gg \Delta E_в,$$

где ΔE — энергия перехода соответственно электронного, колебательного и вращательного.

Из рис. IV.34 видно, что интервалы ΔE между электронными уровнями значительно больше интервалов между колебательными уровнями, а последние существенно больше интервалов между вращательными уровнями.



Рис. IV.36. Полосатый молекулярный спектр поглощения (бензол).

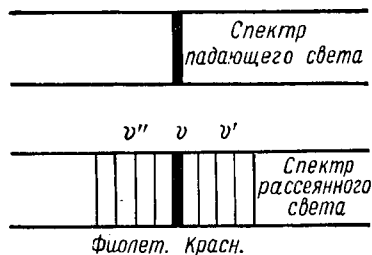


Рис. IV.37. Спектры падающего света и комбинационного рассеяния.

Изменение полной энергии молекулы происходит таким образом, что любому электронному переходу соответствует набор из нескольких колебательных уровней. В свою очередь каждому колебательному переходу отвечает определенный набор из вращательных уровней. Изменение электронного состояния $E_э$ влечет за собой изменение состояний $E_к$ и $E_в$ в виде группы колебательных переходов и соответствующих групп вращательных переходов. При этом чисто электронного или колебательного спектра не получается. Так как число возможных уровней и переходов, особенно для молекул, состоящих из трех и более атомов, необычайно велико, *молекулярный спектр*, наблюдаемый в УФ-, видимой и близкой ИК-области, состоит из множества отдельных близлежащих линий, часть из которых сливается в полосы, поэтому спектр называется *полосатым* (рис. IV.36).

Для молекул обычно получают спектры поглощения (см. рис. IV.36), поскольку получение спектров испускания сопряжено с возможностью разложения молекул на составляющие их атомы.

С колебательными и вращательными уровнями молекул связано возникновение *спектра комбинационного рассеяния света*. Свет, взаимодействуя с веществом, испытывает рассеивание, заключающееся в поглощении кванта энергии и последующем его испускании. Если спектр рассеянного монохроматического света, т. е. света определенной частоты ν , имеет ту же частоту, что и до рассеяния, то такое рассеивание называется *когерентным* или *рэлеев-*

ским. В некоторых условиях, помимо основной частоты ν , в спектре рассеянного излучения обнаруживаются добавочные линии — «спутники», частота которых лишь немного отличается от основной. В этих условиях энергия кванта оптического диапазона может оказаться недостаточной для поглощения электроном вследствие того, что интервалы электронных уровней сравнительно велики, тогда как молекулой такой квант может быть поглощен.

Если состояние молекулы до поглощения кванта было невозбужденным, то, поглотив квант энергии $h\nu$, молекула возбуждается и из возбужденного состояния может перейти не в основное (исходное), а в некоторое новое состояние, энергия которого выше исходного на $h\nu_i$. В этом случае испускаемый квант $h\nu'$ будет меньше поглощенного, т. е.

$$h\nu' = h\nu - h\nu_i \text{ и } \nu' = \nu - \nu_i.$$

Частота ν' соответствует добавочной линии, сдвинутой в красную сторону (красный спутник, рис. IV.37). Если исходное состояние молекулы было возбужденным, то после поглощения кванта $h\nu$ она может перейти в основное состояние, более низкое, чем исходное. При этом излучается квант энергии $h\nu''$, больший, чем поглощенный $h\nu$, на $h\nu_i$, т. е.

$$h\nu'' = h\nu + h\nu_i \text{ и } \nu'' = \nu + \nu_i.$$

Частота ν'' соответствует добавочной линии в спектре, сдвинутой в фиолетовую область (фиолетовый спутник, рис. IV.37).

Добавочные частоты возникают в результате комбинации (в виде суммы и разности) частоты падающего света ν и частот ν_i колебательных и вращательных переходов (отсюда название — комбинационное рассеивание).

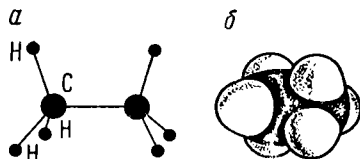
Характерно, что интенсивность линий фиолетовых спутников при комнатной температуре гораздо меньше, чем красных. Это свидетельствует о том, что в обычных условиях возбужденных молекул значительно меньше, чем невозбужденных. С повышением температуры число возбужденных молекул возрастает, и это сказывается на увеличении интенсивности линий фиолетовых спутников.

§ IV.14. Внутреннее вращение в молекулах и их конформация

В теории химического строения молекул весьма важным является представление о внутреннем вращении в молекулах и вращательной изомерии.

Установлено, что в молекуле вокруг одинарных связей могут вращаться группы атомов, принимая при этом различную ориентацию по отношению к другим группам атомов (узлам моле-

Рис. IV.38. Строение молекулы этана (а) и ее структурная модель по Стюарту и Бриггслю (б).



кулы). Такое вращение возможно потому, что σ -связь обладает цилиндрической симметрией и поворот связевых облаков вокруг оси, соединяющей ядра, не нарушает их перекрывания. Так, молекулу этана $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ можно рассматривать как составленную из двух узлов $-\text{CH}_3$ с тетраэдрической направленностью связей в каждом из них (рис. IV.38, а). В результате внутреннего вра-

щения узлов вокруг связей С — С возникают две различные *конформации молекулы* этана, модели которых в перспективной проекции представлены на рис. IV.39, А. Шаростержневая модель (см. рис. IV.39, А) не отображает истинного заполнения атомами пространства внутри молекулы. В действительности в молекулах нет пустых промежутков и атомы контактируют друг с другом (см. рис. IV.38, б). При этом в различных конформациях расположение атомов либо более свободное, либо более стесненное.

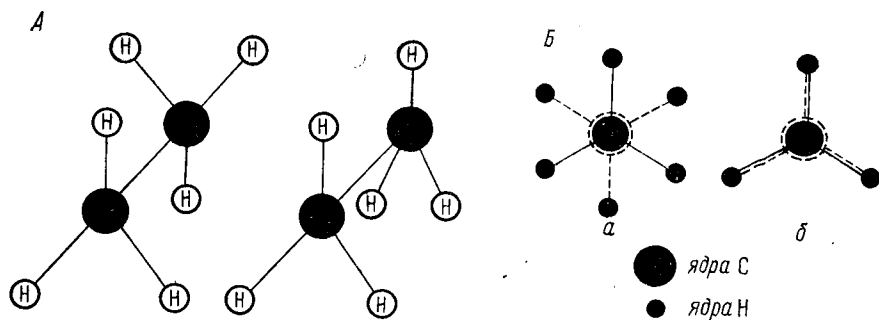


Рис. IV.39. Шаростержневые модели двух конформаций молекулы этана в перспективной проекции (А) и их обозначение формулами Ньюмена (Б):
а — шахматная (заторможенная) форма; б — затененная (неустойчивая) форма.

Нетрудно видеть, что в *шахматной конформации* этана (рис. IV.39, а) атомы должны размещаться более свободно, чем в *затененной* (рис. IV.39, б). В затененной конформации каждый из водородных атомов одного узла находится ближе к соответственным атомам другого узла (атомы химически не связаны), и потому между такими атомами усиливается отталкивание. Такая конформация, следовательно, обладает повышенной потенциальной энергией, а значит, менее устойчива. Меньшей потенциальной энергии (на 3 ккал/моль) отвечает шахматная конформация, и поэтому она будет более устойчивой. Для превращения шахматной конформации в затененную молекула этана должна быть активирована получением этой энергии извне. Внутреннее вращение в молекулах в известной мере является заторможенным вследствие энергетической неравноценности конформаций. В силу малой величины (3 ккал/моль) потенциального барьера внутреннего вращения молекула этана легко возбуждается при обычных температурах и переходит из шахматной в затененную конформацию, а затем обратно по причине неустойчивости последней. Такие превращения происходят непрерывно (10^{10} раз в секунду), и поэтому ни одна из этих конформаций не существует как реальная. В этом случае говорят о *свободном внутреннем вращении*. Однако, если потенциальный барьер велик, что имеет место, например, при наличии громоздких групп, соединен-

ных с атомами углерода, свободное вращение может стать невозможным.

Шахматная и затененная конформации молекулы этана являются изомерами, существующими в результате внутреннего вращения, поэтому их называют *поворотными изомерами* или *конформерами*, а изомерию — *вращательной* или *конформационной*.

У конформеров не имеет места изменение порядка химических связей или относительного расположения атомов в узлах в отличие от *стереоизомерии* (*конфигурационной изомерии*), которая связана с изменением положений заместителей в одном или нескольких узлах молекулы (например, *D*- и *L*-конфигурации молочной кислоты, глицеринового альдегида, аминокислот, см. § XII.2 и рис. XII.1).

У этана в каждом из тетраэдрических узлов все три заместителя были одинаковыми (атомы водорода). Введение иных заместителей ведет к *цис*-, *транс*изомерии. На рис. IV.40 представлены *цис*-, *транс*конформеры 1,2-дихлорэтана $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$. *Цис* означает наименьшее и *транс* — наибольшее удаление атомов заместителя. Поворотные изомеры дихлорэтана по указанным выше причинам выделить невозможно.

Параллельно отметим, что для соединений с двойной связью, вокруг которой вращение невозможно, например для 1,2-дихлорэтена $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, *цис*- и *транс*изомеры реально существуют. Однако такие изомеры не являются конформерами, а относятся к геометрическим стереоизомерам.

Сведения о вращательных изомерах в основном получают, исследуя колебательные ИК-спектры и спектры комбинационного рассеивания.

От пространственного строения молекул существенно зависят свойства вещества, которые могут изменяться в результате изменений внешних условий. Например, изменение температуры нарушает равновесие конформационных изомеров. Так, если два поворотных изомера обладают различными дипольными моментами, причем менее устойчивый из них имеет больший дипольный момент, то повышение температуры будет увеличивать полярность среды, понижение — уменьшать. Реакционная способность молекул, эластические свойства полимеров, их прочность, способность к кристаллизации и ряд других свойств молекул (то же — макромолекул) во многом обусловлены их конформацией.

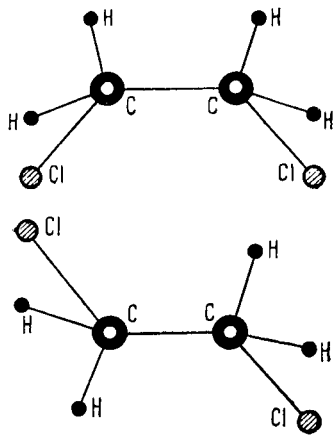


Рис. IV.40. *Цис*- (вверху) и *транс*конформеры 1, 2-дихлорэтана.

§ IV.15. Физические методы исследования структуры молекул

Существуют различные физические и химические методы исследования структуры кристаллов и молекул. В § III.4 были рассмотрены основы *рентгеноспектрального метода анализа* применительно к атомам. Аналогичным образом получают рентгеновские спектры молекул. По величине смещения отдельных линий тех или иных серий в рентгеновском спектре соединений в сравнении с теми же линиями рентгеновских спектров свободных атомов судят об эффективных зарядах атомов в молекуле, а значит, и о типе связи.

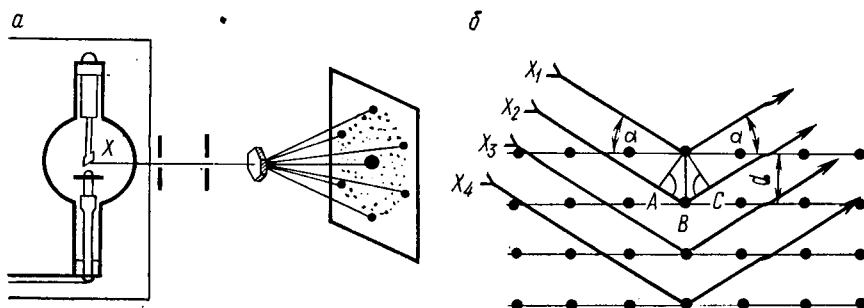


Рис. IV.41. Дифракция рентгеновских лучей кристаллами:

а — схема установки и дифракционная картина; б — схема интерференции X-лучей, отраженных атомными плоскостями (усиливаются лучи, для которых разность хода $AB+BC = 2d \cdot \sin \alpha$ кратна целому числу n длин волн, т. е. $2d \cdot \sin \alpha = n\lambda$).

В § IV.13 и IV.14 даны представления о *спектроскопии* ультрафиолетового, видимого и ИК-излучения и та информация о молекулах, которую эти спектры несут.

Одним из методов получения информации о строении молекул является изучение их *магнитной восприимчивости* (описано в данной главе).

Укажем еще на метод исследования молекул, называемый *масс-спектрометрией* (см. § III.6). С его помощью определяется масса молекул, их энергетические характеристики и некоторые другие показатели состава и свойств.

Рассмотрим дополнительно *рентгеноструктурный анализ* и *электронографический метод* исследования строения вещества и молекул. Оба они относятся к дифракционным методам.

Явление дифракции возникает при пропускании рентгеновских лучей через исследуемое вещество, например кристалл какого-либо соединения, если расстояние между атомными плоскостями $d < \lambda/2$ (рис. IV.41). Взаимодействуя с орбитальными электронами атомов вещества, рентгеновские лучи испытывают рассеивание. Рассеянные (дифрагированные) лучи интерферируют между собой (см. § III.17) и регистрируются на фотографической

пленке. Получается так называемая дифракционная картина (*рентгенограмма*). В зависимости от способа расположения частиц в кристалле, их вида, плотности упаковки, типа связей дифракционная картина бывает различной. Используя разные модификации рентгеноструктурного анализа, можно получить информацию о пространственном расположении частиц, расстояниях между ними, распределении электронной плотности и т. д.

Для изучения структуры молекул в газовой фазе используется электронографический метод. Поскольку с электроном, движущимся

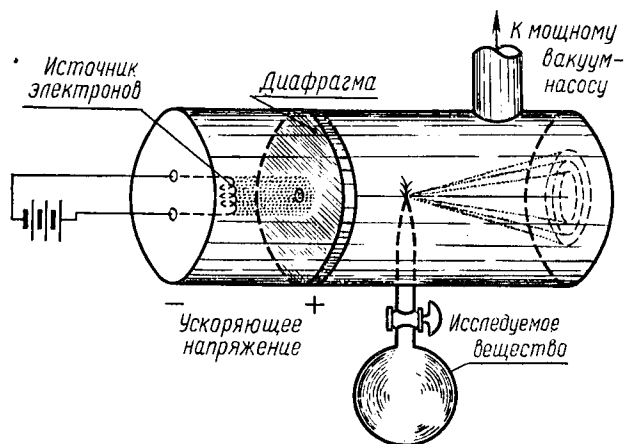


Рис. IV.42. Схема устройства электронографа.

щимся со скоростью v , ассоциируется волна де Бройля $\lambda = h/mv$, постольку электронам, ускоренным полем до определенной энергии, соответствует известная длина волны (см. § III.17). Пучок таких электронов (рис. IV.42), взаимодействуя с электронами атомных оболочек молекул исследуемого вещества, испытывает дифракцию и интерференцию подобно рентгеновским лучам. Получаемая на фотопластинке *электронограмма* в виде концентрических колец, интенсивность и радиусы которых зависят от строения молекул, затем расшифровывается с использованием специальных методов расчета. Вследствие того что электроны обладают низкой проникающей способностью в веществе, в электронографе поддерживают высокий вакуум, а исследуемое вещество поддают в виде газа (пара) при низком давлении. На электронографе могут исследоваться и твердые препараты наподобие пленок (толщина $10^{-5} \div 10^{-7}$ см).

Рентгенографический (рентгеноспектральный и рентгеноструктурный) и электронографический методы исследования структуры вещества и молекул хорошо дополняются аналогичным методом *дифракции нейтронов*. В последнем нейтроны рас-

сеиваются ядрами атомов (не электронами) и потому с его помощью можно идентифицировать атомы и ионы водорода, что затруднительно другими методами. Совокупность этих методов позволяет с высокой точностью определить структуру молекул и кристаллов. Например, точность межъядерного расстояния определяется до 0,01 и даже 0,001 Å, т. е. до 10^{-13} м.

Значение физических методов исследования исключительно велико. Так, установленная с их помощью структура молекулы бензола свидетельствует о том, что все С — С связи в ней идентичны. Их длина соответствует промежуточному значению между одинарной и двойной связями, что позволяет говорить об отсутствии обычных двойных связей, а это ведет к симметричности молекулы (правильный шестиугольник), а также наличию качественно иных, в данном случае делокализованных, π -связей, одинаково обслуживающих все атомы (см. § IV.5).

Величина энергии некоторых связей может быть также рассчитана из тепловых эффектов реакций, определяемых *термическими измерениями* (см. гл. V).

ГЛАВА V. ТЕРМОХИМИЯ И ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химические реакции протекают с выделением или поглощением энергии и в соответствии с этим называются *экзо-* или *эндо-термическими*. Изучением энергетических особенностей реакций и прежде всего измерением или вычислением их тепловых эффектов занимается *термохимия*.

Для понимания термохимических процессов и оценки направления их развития необходимы элементарные представления из *термодинамики* и, в частности, *химической термодинамики*. Термодинамика изучает взаимные превращения различных форм энергии и устанавливает законы этих превращений. Химическая термодинамика как раздел термодинамики изучает переходы одних форм энергии в другие, имеющие место в химических реакциях, процессах растворения и кристаллизации, электродных процессах и т. д. или вообще — в химических системах.

Под *химической системой* подразумевают произвольно выделенную часть пространства с заключенными в ней веществом или совокупностью веществ (а равно и энергией), являющимися смесью или реагирующими веществами и занимающими определенный объем. В термодинамике различают системы *термодинамически изолированные* (для них невозможен обмен с окружающей средой или любой другой системой ни тепловой энергией, ни веществом), *закрытые (замкнутые)* системы, для которых возможен обмен тепловой энергией с окружающей средой и невозможен материальный обмен, и *открытые*, материальный и энергетический обмен для которых с другими системами возможен. Состояние системы характеризуется соответствующими *параметрами*, чаще всего составом, давлением, температурой, объемом и концентрацией, реже — кристаллической модификацией веществ. Переход системы из одного состояния в другое называется *процессом*.

§ V.1. Первый закон (начало, принцип) термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия

Всякое тело (система) содержит в скрытом виде энергию. Это так называемая *внутренняя энергия U*. Она обусловлена различными формами движения частиц и межчастичным взаимодей-

ствием. Например, для молекул газа она будет складываться из энергии их поступательного и вращательного движения, энергии внутреннего вращения и колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулу, энергии химических связей, энергии движения электронов и их связи с ядром, а также энергии вандерваальсовых сил. К внутренней энергии относится ядерная энергия. Однако она в химических взаимодействиях не участвует, поскольку ядра атомов при этом не испытывают превращений. Внутренней энергией не является кинетическая энергия тела в целом и потенциальная энергия его положения.

Если какой-либо химической системе сообщить извне некоторую тепловую энергию Q , то эта энергия может расходоваться (1) либо только на повышение внутренней энергии (например, нагрев воды в закрытом сосуде), (2) либо на повышение внутренней энергии и совершение работы против внешних сил. Рассмотрим систему (2). Пусть некоторое количество газа нагревается в цилиндре, снабженном поршнем определенной массы. Газ, расширяясь, совершает работу A по поднятию поршня. Подведенная извне энергия Q может быть выражена как

$$Q = \Delta U + A, \quad (V.1)$$

откуда

$$\Delta U = Q - A. \quad (V.2)$$

Здесь ΔU — изменение внутренней энергии, равное разности $U_2 - U_1$ конечного и начального состояний; A — работа расширения идеального газа: $A = p\Delta V$ (где p — постоянное в условиях опыта давление, ΔV — изменение объема газа, равное $V_2 - V_1$, т. е. разности между объемами конечного и исходного состояний системы или в случае реакции — между суммами объемов продуктов реакции и исходных веществ).

Уравнение (V.2) представляет собой математическое выражение одной из формулировок первого начала термодинамики: *приращение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ какой-либо системы равно количеству сообщаемой системе теплоты Q за вычетом работы A , совершаемой системой*. Этот принцип есть проявление всеобщего закона сохранения энергии в применении к тепловым явлениям для макроскопических систем. В общем случае этот закон устанавливает связь между количеством полученной или выделенной системой теплоты (соответственно $Q > 0$ и $Q < 0$), количеством совершенной над системой или затраченной системой работы ($A > 0$ и $A < 0$) и изменением внутренней энергии ΔU . В частном случае для системы (1), когда полезная работа $A_{\text{п}} = 0$, а объем системы остается постоянным ($\Delta V = 0$, изохорный процесс) и, следовательно, $p\Delta V$ также равно нулю, работа $A = A_{\text{п}} + p\Delta V = 0$ и вся сообщенная системе теплота расходуется только на увеличение внутренней энергии.

Отметим, что абсолютную величину внутренней энергии опре-

делить невозможно, поэтому о состоянии системы судят по изменению ΔU внутренней энергии. Внутренняя энергия является *функцией состояния*, имеющей тот смысл, что *уровень внутренней энергии какого-либо конечного состояния один и тот же и не зависит от пути, которым это состояние достигнуто от определенного начального состояния*.

В химии чаще встречаются процессы, происходящие при постоянном давлении (изобарные процессы), которым соответствует система (2).

Придадим уравнению (V.1) вид

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1),$$

после преобразования которого получим

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (V.3)$$

или

$$Q = H_2 - H_1 \quad (V.3a)$$

и

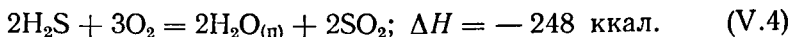
$$Q = \Delta H. \quad (V.36)$$

Величина $H = U + pV$ носит название *энтальпии* (H_2 и H_1 — соответственно энтальпии системы конечного и начального состояний). Энтальпия — функция состояния; она характеризует полную энергию системы в условиях постоянного давления и температуры и представляет сумму внутренней энергии и работы против внешних сил.

Таким образом, сообщенная системе теплота при постоянном давлении расходуется на приращение ее энтальпии. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния и абсолютное ее значение определить невозможно.

§ V.2. Термохимические уравнения. Тепловые эффекты реакций. Стандартные теплоты (энтальпии) образования

Обычные химические уравнения выражают качественную и количественную стороны процесса. Они указывают, какие вещества взяты в качестве исходных в реакции и какие образовались в результате ее, а также каковы количественные (мольные) их соотношения, что определяется стехиометрическими коэффициентами. В необходимых случаях в уравнении реакции указывается количество выделенной или поглощенной энергии. Такие уравнения называются *термохимическими*. Например, термохимическое уравнение реакции горения сероводорода имеет следующий вид:



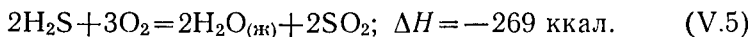
Выделяющаяся энергия в количестве 1036 кДж является тепловым эффектом реакции (ТЭР). ТЭР называют *количеством*

энергии, выделяемое или поглощаемое системой в результате химической реакции, осуществляемой в условиях постоянной температуры и давления, и характеризующее изменение энтальпии ΔH . ТЭР относят к взаимодействию такого числа молей веществ, которое соответствует уравнению реакции. Тепловой эффект реакции обычно подсчитывают для стандартных условий.

Хотя энергия химического взаимодействия может выделяться или поглощаться в различных формах (тепловая, электрическая, механическая, в виде излучения), в качестве стандартной единицы измерения количества энергии принят джоуль (Международная система единиц СИ).

В термохимических расчетах часто пользуются внесистемной единицей — калорией и кратным ее значением — килокалорией.¹ В переводе на систему СИ одна стандартная (25° С) калория (ГОСТ 8550—57), т. е. количество тепла, необходимое для нагревания 1 г воды на 1° (с 24,5° до 25,5° С) при давлении 101 325 Н/м² (1 атм), равна 4,1868 Дж (1 ккал = 4,1868 кДж). Калория *термохимическая*, или химическая (0° С), обозначаемая кал_{тх}, эквивалентна 4,1840 Дж. В приближенных расчетах обычно принимают 1 ккал $\approx$ 4,2 кДж.

ТЭР зависит от температуры, а для газообразных веществ и от давления. Зависит он также от агрегатного состояния реагирующих и образующихся в результате реакции веществ. Так, если в приведенной выше реакции горения сероводорода образующийся продукт реакции H₂O принять жидким, то величина ТЭР будет иной:



Увеличение ТЭР в данном случае происходит за счет выделения теплоты конденсации. По этой причине в термохимических уравнениях справа внизу у формул веществ или символов элементов проставляют индекс, указывающий на агрегатное состояние вещества. Используют следующие индексы: (п), (г) — пар, газ; (ж) — жидкость; (т), (к) — твердое, кристаллическое состояние; (aq) — вода, раствор (читается *аква*). Иногда требуется указание на аллотропную модификацию, например C_(графит), C_(алмаз), C_(аморфн), S_(ромб), S_(монокл) и т. д.

ТЭР считается положительным, если теплота в реакции поглощается, что ведет к увеличению энтальпии, и поэтому обозначается (+ ΔH). И наоборот, в экзотермических реакциях выделению энергии соответствует обозначение (— ΔH). Это вытекает из уравнения $\Delta H = H_2 - H_1$. Эндотермический процесс увеличивает энтальпию конечного состояния ($H_2 > H_1$) и $\Delta H (= H_2 - H_1) > 0$, экзотермический — уменьшает ($H_2 < H_1$) и $\Delta H < 0$.

Тепловой эффект, соответствующий образованию 1 моля сое-

¹ В настоящей главе в расчетах используется внесистемная единица — калория вместо джоуля по той причине, что справочные данные термодинамических свойств веществ приводятся в калориях (или ккал), причем отнесены к 1 молю вещества.

Табл. V.1. Стандартные значения энтальпии образования (ΔH°), энтропии веществ (S°) и свободные энергии образования (ΔG°) для $T = 298^\circ \text{K}$

Вещество	Состояние	ΔH° , ккал/моль *	S° , кал/(град·моль) *	ΔG° , ккал/моль *
Al_2O_3 (корунд)	тв.	—399,1	12,2	—376,8
Al_2S_3	тв.	—121,6	23	—117,6
B_2O_3	тв.	—302,0	12,9	—283,0
C (графит)	тв.	0,00	1,4	0,00
C (алмаз)	тв.	0,4	0,6	0,7
CO	г	—26,4	47,3	—32,8
CO_2	г	—94,0	51,1	—94,3
CH_4	г	—17,9	44,5	—12,1
C_2H_4	г	12,5	52,4	16,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	г	—56,2	66,4	—40,0
CaH_2	тв.	—45,1	10,0	—35,8
O_2	г	0,00	49,0	0,00
CrO_3	тв.	—138,4	—	—
CuO	г	35	—	—
NO	г	21,6	50,3	20,7
NO_2	г	8,1	57,5	12,4
NH_3	г	—11,0	46,0	—4,0
SO_2	г	—71,0	59,4	—71,8
SO_3	г	—94,4	61,2	—88,5
H_2	г	0,00	31,2	0,00
H_2O	п	—57,8	45,1	—54,6
H_2O	ж	—68,3	16,7	—56,7
H_2S	г	—4,8	49,1	—7,9
HF	г	—64,2	41,5	—64,7
HI	г	6,2	49,3	0,3

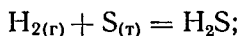
* Сотые доли включительно до 0,05 единиц опущены, свыше 0,05 — приравнены к 0,1 (Справочник химика, т. 1. М. — Л., «Химия», 1966).

динения из *простых* веществ, термодинамически устойчивых в условиях постоянства p и T , называется *энтальпией образования* $\Delta H_{\text{обр}}$ (в более общем случае употребляется термин *теплота образования*). Теплоты образования зависят от температуры, поэтому их обычно относят к *стандартным условиям*.

За стандартное состояние принимается состояние чистого вещества при температуре 25°C ($298,16^\circ \text{K}$) и давлении 101325 Н/м^2 (1 атм). Для твердого вещества этому состоянию обычно соответствует устойчивая модификация, а состояние газов

приравнивают к идеальному. Для реакций стандартному состоянию отвечают концентрации (точнее, активности, см. § VII.13) веществ или парциальные давления газов, равные 1. При этом считают, что растворы обладают свойствами разбавленных растворов (см. § VII.1, VII.13).

Теплота образования в этом случае носит название *стандартной теплоты образования* и обозначается $H_{\text{обр}298}$ или ΔH° . Единицей измерения ΔH° является килоджоуль на моль (ккал/моль) в отличие от ТЭР, выражаемого в килоджоулях или килокалориях. Примеры:



$$\Delta H^\circ = -4,81 \text{ ккал/моль};$$

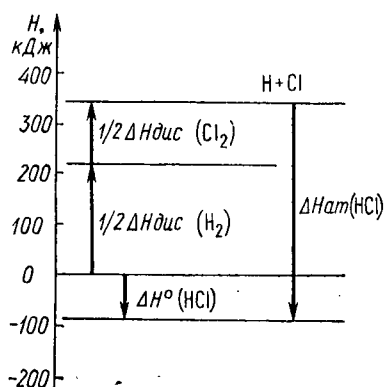
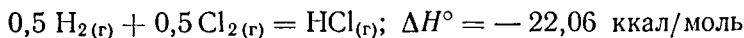


Рис. V.1. Энтальпийная диаграмма процесса
 $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{HCl}; \Delta H^\circ < 0$.

(в уравнении взято по 0,5 моль H_2 и Cl_2 , чтобы получить 1 моль HCl).

Изменение теплот образования однотипных соединений, как и изменение других химических свойств, имеет периодический характер.

Стандартные энтальпии образования приводятся в таблицах (табл. V.1) и ими пользуются при расчетах ТЭР. Стандартные теплоты образования для простых веществ H_2 , O_2 , N_2 и других принимаются за нуль.

Стандартная теплота образования простых веществ, например H_2 , O_2 и других, принимается за нуль *условно*. В действительности образование этих молекул из атомов, нахо-

дящихся в стандартном состоянии, сопровождается выделением энергии. И наоборот, диссоциация молекул на составляющие их атомы требует затраты энергии, называемой *теплотой атомизации* $H_{\text{ат}}$, численно равной энергии, выделяемой при образовании молекул из атомов, но имеющей противоположный знак. Теплоты атомизации (иначе, *энергии диссоциации*) приводятся в справочниках.

Для примера на рис. V.1 представлена энтальпийная диаграмма процесса образования молекулы хлористого водорода из H_2 и Cl_2 . Энергия, выделяющаяся при образовании 1 моля HCl из атомов H и Cl , численно равная $\Delta H_{\text{ат}} \text{ HCl}$, перекрывает энергетические затраты на диссоциацию H_2 и Cl_2 в количествах по 0,5 моля, необходимых для образования 1 моля HCl , и обуславливает теплоту образования $\Delta H^\circ(\text{HCl})$, равную $-22,06$ ккал/моль ($-92,5$ кДж/моль).

Для двухатомных молекул $\Delta H_{\text{ат}}$ совпадает по абсолютной величине с энергией химической связи. Поэтому $\Delta H_{\text{ат}}(\text{HCl})$, численно равная $102,3$ ккал/моль (428 кДж/моль), на энтальпийной диаграмме выражает одновременно энергию

химической связи. Аналогично $\Delta H_{\text{дис}}(\text{H}_2)$ и $\Delta H_{\text{дис}}(\text{Cl}_2)$ также численно соответствуют энергиям их связей (431,8 и 239 кДж/моль; на диаграмме отложены половинные их значения, поскольку их количества взяты по 0,5 моля).

Из диаграммы видно, что если известны энергии химических связей в молекулах H_2 и Cl_2 и тепловой эффект их взаимодействия (а значит, и теплота образования HCl), то, соблюдая масштаб и направления векторов $\Delta H_{\text{ат}}$ и ΔH° , легко графически определить энергию химической связи $\text{H}-\text{Cl}$. Пользуясь подобными термохимическими методами, можно найти энергию химических связей ряда соединений.

§ V.3. Закон Гесса и следствия, вытекающие из него

Тепловые эффекты реакций могут быть определены расчетным путем с помощью *основного закона термохимии*, который носит имя русского ученого Г. И. Гесса, открывшего его в 1836—1840 гг. Закон гласит: *суммарный тепловой эффект какого-либо ряда последовательных реакций равен тепловому эффекту любого другого ряда реакций, если одинаковы исходные вещества, их количества и состояния, а также конечные продукты и их состояния*. Закон Гесса справедлив в условиях постоянства параметров p , T или V , T .

Если допустить, что суммарный тепловой эффект ряда реакций для разных путей их осуществления будет различным при одинаковых номенклатуре и состоянии исходных и конечных продуктов, то, проводя реакцию в прямом направлении по одному пути, а в обратном — по другому, можно было бы получить энергию из ничего, а это противоречит закону сохранения энергии и, в частности, первому началу термодинамики.

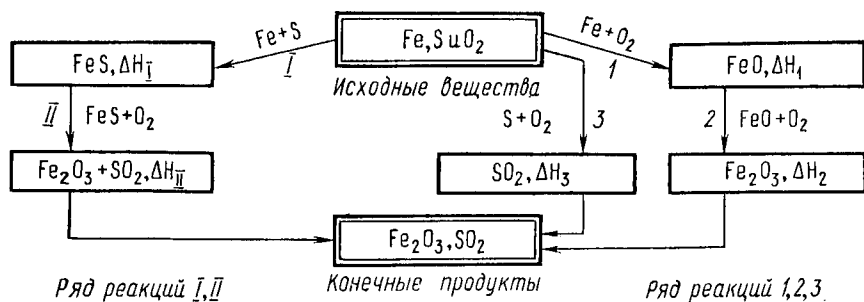
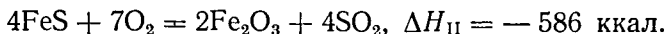
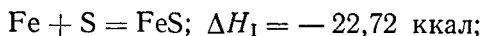


Рис. V.2. Графическая иллюстрация закона Гесса.

Закон Гесса может быть иллюстрирован следующим примером (рис. V.2). При одинаковых исходных веществах Fe , $\text{S}_{\text{ромб}}$ и O_2 (железо, сера — ромбическая модификация и кислород) и конечных продуктах Fe_2O_3 и SO_2 (полтораокись железа и двуокись серы) возможны различные пути осуществления процесса (ряды реакций I, II и 1, 2, 3).

Рассмотрим ряд реакций I, II при допущении, что не образуются соединения переменного состава:

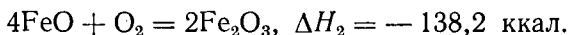


Чтобы освободиться от промежуточных продуктов, умножим первое уравнение на 4 и сложим со вторым. В результате получим

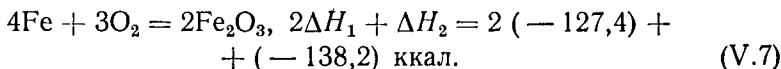


С термохимическими уравнениями можно производить действия, как и с обычными алгебраическими. Умножение уравнения реакции на отвлеченное число X ведет к увеличению веществ, участвующих в реакции, и ее теплового эффекта в X раз. Число X называется *стехиометрическим*.

Рассмотрим ряд реакций 1, 2, 3:



Освободимся от промежуточных продуктов, для чего умножим первое уравнение на стехиометрическое число 2 и сложим его со вторым:



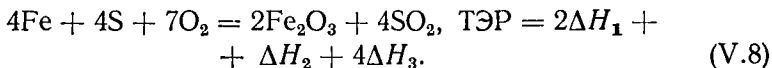
Запишем недостающее в ряду 1, 2, 3 уравнение



Умножим это уравнение на 4.



и сложим его с уравнением (V.7), в результате чего получим



Сравнивая уравнения (V.6) и (V.8), убеждаемся, что начальные и конечные продукты реакций одинаковы, а способы получения конечных продуктов разные (различны число стадий реакций и промежуточные продукты). В соответствии с законом Гесса должны быть одинаковы суммарные тепловые эффекты для рядов реакций I, II и 1, 2, 3, в чем нетрудно убедиться, сложив тепловые эффекты:

ТЭР в ряду I, II

$$\Sigma \Delta H = -(4\Delta H_I + \Delta H_{II}) = -(4 \cdot 22,72 + 586) = -677 \text{ ккал};$$

ТЭР в ряду 1, 2, 3

$$\Sigma \Delta H = -(2\Delta H_1 + \Delta H_2 + 4\Delta H_3) = -(2 \cdot 127,4 + 138,2 + 4 \cdot 71) = -677 \text{ ккал}$$

(в уравнениях знаком Σ обозначена сумма). Иначе

$$4\Delta H_1 + \Delta H_{II} = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 + 4\Delta H_3. \quad (V.9)$$

Уравнение (V.9) являет собой математическое выражение закона Гесса для рассмотренного примера.

Из закона Гесса вытекают важные следствия.

1. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения до простых веществ численно равен тепловому эффекту образования этого соединения из этих простых веществ, но взятого с обратным знаком (Лавуазье, Лаплас, 1780). Так, образование метана из углерода и водорода сопровождается выделением энергии



а его разложение — поглощением того же количества тепла, т. е.

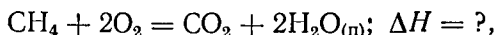


2. ТЭР равен разности между суммой теплот образования $\Sigma \Delta H_{\text{обр}}^{\text{кон}}$ продуктов реакции и суммой теплот образования $\Sigma \Delta H_{\text{обр}}^{\text{исх}}$ исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения, т. е.

$$\text{ТЭР (или } \Delta H) = \Sigma \nu_i \Delta H_{\text{обр}}^{\text{кон}} - \Sigma \nu_i \Delta H_{\text{обр}}^{\text{исх}} \text{ кДж (ккал)}, \quad (V.10)$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты уравнения реакции.

Например, чтобы подсчитать ΔH для реакции горения метана



необходимо сложить энтальпии образования ΔH^0 углекислого газа и водяных паров (соответственно $-94,1$ ккал/моль и $-57,8$ ккал/моль) и вычесть энтальпию образования метана ($-17,9$ ккал/моль). Иначе говоря,

$$\Delta H = -94,1 + (-2 \cdot 57,8) - (-17,9) = -191,8 \text{ ккал},$$

что соответствует выделению 191,8 ккал (890,3 кДж) при сгорании 1 моля газа.

Заметим, что тепловой эффект сгорания жидких, твердых или газообразных топлив до $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$ и $SO_{2(г)}$ (для серосодержащих), отнесенный к 1 молю вещества, носит название *теплоты сгорания* $\Delta H_{\text{сг}}$. Если $\Delta H_{\text{сг}}$ отнесена к весовой или объемной единице количества вещества (кДж/кг, кДж/м³), то $\Delta H_{\text{сг}}$ называется *удельной теплотой сгорания* (система СИ) вместо прежнего термина *теплотворная способность*. Теплоты сгорания всех веществ отрицательны. Величины $\Delta H_{\text{сг}}$ органических соединений приводятся в таблицах. О их значениях можно судить по следующим примерам (условия стандартные):

вещество	CH_4	C_2H_2	C_3H_8	$n-C_4H_{10}$
$\Delta H_{\text{сг}}$, ккал/моль	-212,8	-310,6	-530,6	-687,6

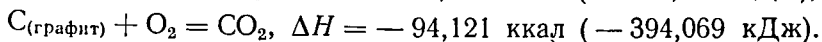
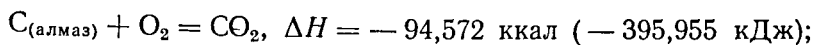
Если получить из простых веществ 2 моля водяных паров и 1 моль углекислого газа, т. е. столько же, сколько их получается при сжигании 1 моля метана,



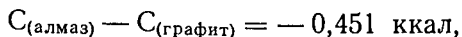
то тепловой эффект будет равен $-2 \cdot 57,8 - 94,1 = -209,7$ ккал, или на $17,9 (= 209,7 - 191,8)$ ккал больше, чем при сгорании метана. Разность в $17,9$ ккал соответствует теплоте его разложения (см. следствие 1).

Пользуясь уравнением (V.10), можно рассчитать ΔH различных реакций, не производя калориметрических определений. Особенно это важно для случаев, когда по каким-либо причинам определить экспериментально тепловой эффект не представляется возможным.

3. Разность тепловых эффектов двух реакций, начальные состояния веществ в которых различны, а конечные — одинаковы, представляет собой теплоту перехода из одного начального состояния в другое. В рассматриваемом ниже примере разность тепловых эффектов является теплотой аллотропного перехода алмаза в графит:



Вычитая второе уравнение из первого, найдем

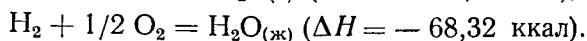
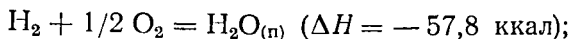


или



Определить экспериментально эту теплоту весьма трудно.

4. Разность тепловых эффектов одной и той же реакции, начальные состояния веществ в которой одинаковы, а конечные — различны, представляет собой теплоту перехода из одного конечного состояния в другое. Определим теплоту фазового перехода жидкости в пар на примере следующих реакций:



Для этой цели из энтальпии конечного состояния (пар) необходимо вычесть энтальпию начального состояния (жидкость), т. е. $-57,8 - (-68,32) = 10,52$ ккал (здесь $\Delta H > 0$, что свидетельствует об эндотермичности процесса). Таким образом, на превращение 1 моля воды в пар требуется затратить $10,52$ ккал тепловой энергии. Эта энергия носит название *теплоты испарения (конденсации)*.

5. Сумма тепловых эффектов ряда последовательных реакций 1, 2, 3, ..., n, приводящих систему к начальному состоянию, равна нулю. Иначе говоря, в круговом цикле реакций $1 \rightarrow 2$ (ΔH_1), $2 \rightarrow 3$ (ΔH_2), $3 \rightarrow n$ (ΔH_3) и $n \rightarrow 1$ (ΔH_n) сумма

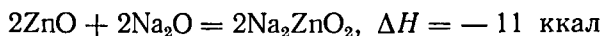
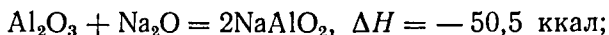
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots + \Delta H_n = 0.$$

Для оценки химических реакций важно знать, в какой мере вероятно самопроизвольное (спонтанное) их течение и каково направление этого процесса. При низких температурах большей вероятностью обладают экзотермические реакции, приводящие к уменьшению энергии системы. Однако возможны и эндотермические спонтанные процессы, например образование комплексов белка с ионами Cu^{2+} . Следовательно, на основании первого закона термодинамики, как и закона Гесса, нельзя сделать заключение о возможности спонтанного течения процесса. Такую возможность дает второе начало термодинамики (см. § V.5).

§ V.4. Практические приложения термохимии

Области приложения термохимии обширны и разнообразны. На ее основе производят расчет тепловых балансов технологических процессов (используются тепловые эффекты реакций и теплоты сгорания топлив), определяют тепловые эффекты фазовых превращений (испарения, конденсации, возгонки, см. § V.3, следствие 4), оценивают величину энергии химических связей (см. § V.2) и т. д.

Укажем еще на возможность сравнительной оценки химического характера оксидов. Например, из реакций амфотерных оксидов Al_2O_3 и ZnO с основным оксидом Na_2O



видно, что на одинаковое число молей конечных продуктов тепловой эффект во втором случае в несколько раз ниже. Это свидетельствует о меньшей глубине реакции (т. е. меньшем химическом родстве) и, следовательно, более выраженных основных свойствах у оксида цинка по сравнению с оксидом алюминия (или иначе — кислотный характер у Al_2O_3 выражен в большей мере, чем у ZnO).

§ V.5. Второй закон термодинамики. Понятие энтропии. Направленность химических реакций

Любая форма энергии может быть полностью превращена в тепловую. Тепловая же энергия не превращается полностью в какой-либо другой вид энергии. При ее превращении, например в механическую или электрическую энергию, всегда остается

некоторая часть энергии, которую нельзя использовать. Одна из формулировок второго закона термодинамики гласит: *невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу.*

Заметим, что второй закон термодинамики строго применим лишь к системам, состоящим из достаточно большого числа частиц, поведение которых можно описать с помощью законов статистики.

Из этого закона следует, что не весь запас полной энергии какой-либо системы может быть превращен в работу, а только ее часть. Другая часть энергии недоступна к совершению работы при данной температуре и называется *связанной энергией*. Однако такое разделение условно.

Любой вид энергии может рассматриваться как произведение двух величин, называемых факторами: *интенсивности* и *емкости* (экстенсивности). Интенсивные величины отражают те свойства тел, которые при составлении системы из частных систем способны выравниваться (усредняться). Величины, которые могут стать суммой аналогичных величин частных систем, зависят от количества последних и являются экстенсивными. Например, количество совершаемой работы A при расширении газа выражается произведением $A = p\Delta V$, а работа W электрических сил по перемещению заряда e в электрическом поле при разности потенциалов E $W = eE$. В этих примерах давление p и напряжение E — факторы интенсивности, а объем V и заряд e — факторы экстенсивности. Так, при смешении двух порций газа, находящихся в сосуде с перегородкой и имеющих разные давления, общее давление станет усредненным, а объем будет равняться сумме исходных объемов. Точно так же потенциалы двух полей при их наложении выравниваются, а количество электричества определяется суммой зарядов. Аналогичным образом выравнивается температура, если соединить два тела: одно горячее и второе холодное. Поэтому для тепловой энергии интенсивным фактором будет абсолютная температура T . В соответствии с изложенным выше энергия равна произведению интенсивного фактора на экстенсивный фактор и тепловая энергия

$$Q = TQ/T, \quad (V.11)$$

где Q/T — *приведенная теплота*, которая для обратимого изотермического перехода теплоты равна ΔS , т. е. изменению некоторой термодинамической функции S , названной Клаузиусом (1850) *энтропией*:

$$Q = T\Delta S. \quad (V.12)$$

Следовательно, роль экстенсивного фактора для тепловой энергии выполняет энтропия S -системы. Ее единица измерения — калория на градус относится к 1 молю вещества, т. е. кал/(град·моль). Таким образом, если давление при составлении

системы из частных систем выравнивается за счет изменения ΔV объема, то температура — в результате изменения ΔS энтропии, равного разности энтропий конечного S_2 и начального S_1 состояний:

$$S_2 - S_1 = \Delta S.$$

Основываясь на соотношении (V.12), изменение энтропии системы в обратимом процессе может быть выражено уравнением

$$\Delta S = Q/T \quad (T = \text{const}). \quad (\text{V.13})$$

Необратимый процесс, протекающий в изолированной системе, ведет к росту энтропии и как следствие к увеличению в системе связанной энергии и уменьшению свободной. Покажем это на следующем примере.

Пусть два тела A и B при температуре соответственно T_A и T_B , причем $T_A > T_B$, будут приведены в контакт. Допустим, что тело A передаст при этом телу B некоторое малое количество тепла Q , так что их температуры останутся практически постоянными. Никаких других изменений в системе не происходит. Выразим изменение энтропии в каждом из тел. Для тела A $\Delta S_A (= S_{2A} - S_{1A}) = -Q/T_A$ (знак минус указывает на отдачу тепла, а индексы $2A$ и $1A$ — соответственно на конечное и начальное состояния тела A), для тела B $\Delta S_B (= S_{2B} - S_{1B}) = Q/T_B$. Общее изменение энтропии системы определится суммой этих изменений, т. е.

$$(S_{2A} - S_{1A}) + (S_{2B} - S_{1B}) = -Q/T_A + Q/T_B,$$

или после перегруппировки членов в левой и правой частях уравнения

$$(S_{2A} + S_{2B}) - (S_{1A} + S_{1B}) = Q/T_B - Q/T_A. \quad (\text{V.14})$$

Так как $T_A > T_B$, то правая часть равенства больше нуля, а это в свою очередь означает, что $S_{2A} + S_{2B} > S_{1A} + S_{1B}$, т. е. энтропия конечного состояния системы больше исходной.

Поскольку передача тепла от горячего тела к холодному в изолированной системе есть самопроизвольный и необратимый процесс и связан с увеличением энтропии и уменьшением свободной энергии, постольку спонтанно протекают те необратимые процессы, которые ведут к росту энтропии и снижению свободной энергии. Таким образом, критерием направленности процесса в изолированной системе является $\Delta S > 0$ при сохранении постоянными U и V или H и p .

Физический смысл энтропии недостаточно очевиден. Повседневный опыт говорит о том, что процессы, протекающие спонтанно, уменьшают способность систем к дальнейшим превращениям, т. е. любая система стремится к состоянию, в котором дальнейшие самопроизвольные процессы невозможны. Например, в изолированной системе, состоящей из запаянной ампулы с во-

дой, помещенной в вакуумированный сосуд, лишенный способности обмениваться энергией с окружающей средой, вода начнет испаряться как только ампула будет разбита. Испарение будет происходить до состояния насыщения пространства сосуда водяными парами, т. е. до состояния равновесия пар — жидкость, когда дальнейшее испарение становится невозможным. Таким образом, чем больше система исчерпывает способность к последующим изменениям, т. е. чем меньше у нее запас свободной энергии, тем *вероятнее* ее состояние и больше энтропия. В этом смысле абсолютная энтропия выступает как мера термодинамической вероятности состояния системы

$$S = k \ln W, \quad (V.15)$$

здесь k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град (универсальная газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле, т. е. $k = R/N_A$, где N_A — число Авогадро); W — вероятность существования вещества или какой-либо его формы.

В рассмотренном примере испарение воды увеличивало в системе беспорядок, поскольку переход жидкость — газ связан с ростом свободного движения частиц и числа независимых их расположений. Следовательно, спонтанно протекающие процессы ведут не только к более вероятному состоянию системы и росту энтропии, но и к увеличению беспорядка. В этом отношении энтропия является *мерой беспорядка системы*.

Таким образом, у газов, как у наиболее неупорядоченных систем, W больше, чем у жидкостей, а у жидкостей — больше, чем у твердых тел, поскольку переход газ — жидкость — твердое тело связан с увеличением порядка.

Такие явления, как растворение, диссоциация, диффузия, заполнение вакуума, передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому, испарение, расширение тел, увеличение объема в реакции, распад более сложных молекул на менее сложные, переходы веществ в состояния, связанные с усилением движения частиц, есть увеличение беспорядка, рост неупорядоченности. В природе господствует тенденция к увеличению беспорядка, и количественная мера его — энтропия. Такие процессы, как кристаллизация, повышение концентрации вещества, охлаждение, конденсация, сжатие, уменьшение объема в реакции и т. д., увеличивают упорядоченность систем и понижают их энтропию.

Энтропия, как и внутренняя энергия и энтальпия, является функцией состояния.

Как уже отмечалось, критерием направленности процессов в изолированных системах служит $\Delta S > 0$.

В обычной практике, однако, реакции в большинстве случаев осуществляются в условиях замкнутых (закрытых) систем, для которых допустим обмен тепловой энергией с окружающей средой, т. е. одновременно изменяются энтропия и энтальпия. При-

чем чаще всего давление и температура сохраняются постоянными (изобарно-изотермические условия). Для закрытых систем в изобарно-изотермических условиях критерия ΔS недостаточно для определения направленности процесса. Таким критерием является изменение *изобарно-изотермического потенциала* ΔG (сокращенно: *изобарный потенциал*, иначе называемый *свободной энергией Гиббса*), вытекающее из первого и второго законов термодинамики. Функция ΔG для стандартных условий имеет вид

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (\text{V.16})$$

здесь ΔG_T° — изменение в реакции при температуре T изобарно-изотермического потенциала:

$$\Delta G_T^\circ = \Sigma \Delta G_T^\circ (\text{продукт реакц.}) - \Sigma \Delta G_T^\circ (\text{исх. вещ.}),$$

где Σ — сумма значений изобарного потенциала для продуктов реакции или исходных веществ; ΔH° — изменение энтальпии в реакции:

$$\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H^\circ (\text{продукт реакц.}) - \Sigma \Delta H^\circ (\text{исх. вещ.});$$

ΔS° — изменение энтропии в реакции:

$$\Delta S^\circ = \Sigma S^\circ (\text{продукт реакц.}) - \Sigma S^\circ (\text{исх. вещ.});$$

ΔH° — энтальпийный, $T\Delta S^\circ$ — энтропийный члены.

В § V.2 отмечалось, что стандартному состоянию соответствуют исходные концентрации или парциальные давления всех веществ, равные 1 (1 моль/л или 1 атм). При стандартной температуре 298° К (25° С) ΔG_T° обозначают ΔG_{298}° . Значения ΔG_{298}° для различных веществ приводятся в справочниках и служат сопоставимыми величинами при определении ΔG° для химических реакций, поскольку изменение свободной энергии зависит от температуры и особенно от концентрации реагирующих веществ.

Свободная энергия есть разность, получающаяся при вычитании из энтальпии энергии $T\Delta S^\circ$, не способной превращаться в работу при $T = \text{const}$. Эта разность ΔG_T° дает количественную характеристику потенциальной способности системы к химическому или физическому превращению и равна работе перехода от данного (стандартного) состояния к равновесному ($\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$, где K_p — константа равновесия; о химическом равновесии см. § VI.11).

Условием принципиальной возможности и самопроизвольного течения процесса является неравенство

$$\Delta G_T^\circ < 0 \text{ (уменьшение свободной энергии Гиббса).} \quad (\text{V.17})$$

Как критерием направленности ΔG_T° можно пользоваться только для стандартных условий. Для иных условий требуется, чтобы $\Delta G_T^\circ \ll 0$ либо $\Delta G_T^\circ \gg 0$. Энергетическим барьером принципиальной осуществимости или неосуществимости реакции является (ориенти-

ровочно) ± 10 ккал/моль, т. е. если $\Delta G_T^\circ < 10$ ккал/моль, спонтанное течение реакции возможно, и если $\Delta G_T^\circ > +10$ ккал/моль — невозможно. В диапазоне $\Delta G_T^\circ = -10 \div +10$ ккал/моль ΔG_T° не позволяет сделать однозначного суждения о направленности реакции (реакция может идти как в прямую, так и обратную сторону).

Величину ΔG_{298}° реакции можно рассчитать различными способами. Рассмотрим один из таких способов на примере реакции получения водяного газа. С этой целью воспользуемся величинами стандартных энтальпий образования ΔH° и стандартных энтропий S° , приведенными в табл. V.1, и подпишем их под веществами реакции:

	$C_{(т, \text{графит})} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_{2(г)}$			
ΔH°	0,0	— 57,8	— 26,4	0,0
S°	1,4	45,1	47,3	31,2

Далее поступим, как описано в § V.3, п. 2 при расчете теплового эффекта, т. е.

$$\Delta H^\circ = -26,4 - (-57,8) = 31,4 \text{ ккал};$$

$$\Delta S^\circ = (47,3 + 31,2) - (1,4 + 45,1) = 32,0 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

В соответствии с уравнением (V.16)

$$\Delta G_{298}^\circ = 31,4 - (273 + 25) 32,0 \cdot 10^{-3} = 21,5 \text{ ккал/моль}.$$

Изобарный потенциал $\Delta G_{\text{реакц}}^\circ$ можно определить также по стандартным величинам свободных энергий образования ΔG_{298}° каждого из веществ (см. табл. V. 1), участвующих в реакции, пользуясь тем же алгебраическим приемом, т. е. $\Sigma \Delta G_{298}^\circ$ (продукт реакц.) — $\Sigma \Delta G_{298}^\circ$ (исх. вещ.).

Поскольку $\Delta G_{298}^\circ > 0$, эта реакция в стандартных условиях спонтанно не протекает. Так как $\Delta G_{298}^\circ (= 21,5) > 10$ ккал/моль, то данная реакция при низких T не будет самопроизвольно течь и в условиях, отличных от стандартных. Однако при высоких T она может протекать спонтанно (см. аналогию с реакцией 3 табл. V.2). Для этой цели при получении водяного газа уголь раскаляют продуванием воздуха, затем пропускают водяной пар, повторяя поочередно операции.

Из уравнения (V.16) видно, что знак ΔG_T° может определяться как энтальпийным ΔH° , так и энтропийным $T\Delta S^\circ$ членами. При низких (менее 0°C) и обычных ($20 - 25^\circ\text{C}$) температурах энтропийный член невелик и его абсолютная величина заметно меньше энтальпийного члена. Поэтому знак и величина свободной энергии ΔG_T° в этих условиях практически определяются энтальпийным членом. Следовательно, при низких температурах экзо-

термические реакции вероятны (энтальпийный член и свободная энергия отрицательны) и невозможны или маловероятны эндотермические реакции в силу противоположности условий.

Поскольку отрицательная величина энтальпийного члена (выделение энергии) обусловлена меньшей прочностью химических связей исходных веществ по отношению к прочности химических связей в продуктах реакции, то принципиальная возможность реакций при обычных температурах в основном определяется соотношением прочности химических связей веществ, вступающих в реакцию и образующихся в результате ее.

С повышением температуры величина энтропийного члена становится соизмеримой с величиной энтальпийного члена, и направленность процесса зависит от их соотношения и знаков. При высоких температурах направление реакции обусловлено знаком и величиной ΔS° , который определяет знак всего энтропийного члена, поскольку T всегда положительна.

Направление течения реакций можно обобщить следующими зависимостями, вытекающими из уравнения (V.16).

1. При $\Delta H^\circ < 0$ и $\Delta S^\circ > 0$ значение свободной энергии будет отрицательным как при низких, так и при высоких температурах, поэтому экзотермическая реакция с увеличением энтропии вероятна при всех температурах (пример 1 в табл. V.2).

Табл. V.2. Зависимость направления течения реакций при низких и высоких температурах от характера изменения ΔH и ΔS

№ п. п.	Реакция	ΔH°	ΔS°	ΔG_T°	Направление спонтанной реакции	
					при низ- ких T	при вы- соких T
1.	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{т}) = \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	—	+	—	→	→
2.	$\text{N}_2(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$	+	—	+	спонтанно не течет	
3.	$2\text{HgO}(\text{т}) = 2\text{Hg} + \text{O}_2(\text{г})$	+	+	+	←	→
4.	$\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{COCl}_2(\text{г})$	—	—	—	→	←

2. При $\Delta H^\circ > 0$ и $\Delta S^\circ < 0$ значение свободной энергии будет положительным при любой температуре (низкой или высокой), поэтому эндотермическая реакция с уменьшением энтропии невозможна ни при каких температурах (пример 2 табл. V.2).

3. При $\Delta H^\circ > 0$ и $\Delta S^\circ > 0$ знак ΔG_T° будет зависеть от соотношения величин энтальпийного и энтропийного членов. Реакция возможна при $(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) < 0$, что должно отвечать высоким температурам (превалирующее влияние энтропийного члена, движущая сила реакции — увеличение беспорядка). Реакция невозможна

при $(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) > 0$ (низкие температуры, превалирующее влияние энтальпийного члена; пример 3 табл. V.2).

4. При $\Delta H^\circ < 0$ и $\Delta S^\circ < 0$ знак ΔG_T° , как и в варианте 3, будет зависеть от соотношения величин энтальпийного и энтропийного членов. Реакция возможна при $(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) < 0$, что должно соответствовать низким температурам (движущая сила реакции — выделение энергии, стремление системы к минимальному ее запасу). Реакция невозможна, если $(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) > 0$, что должно иметь место при высоких температурах (пример 4 табл. V.2).

До сих пор стандартный изобарный потенциал ΔG_T° использовался нами как критерий направленности реакции при допущении, что ΔH° и ΔS° не зависят от температуры (в действительности же с изменением температуры их значения несколько меняются). В общем случае для нестандартных условий (при любых количествах участвующих в реакции веществ) критерием направленности является изменение свободной энергии ΔG , величина которой зависит от концентрации реагирующих веществ. Ее функция имеет вид

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (V.16a)$$

Изобарный потенциал ΔG связан со стандартным потенциалом ΔG° , например для реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$, следующим соотношением:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b},$$

где p — парциальные давления веществ A, B, D, E , участвующих в реакции; a, b, d, e — стехиометрические коэффициенты.

Принципиальная возможность и самопроизвольное течение реакций определяются неравенством $\Delta G < 0$. Отметим, что принципиальная возможность осуществления процесса не всегда означает легкую реализацию его на практике.

Уравнение (V.16a) представляет собой зависимость $\Delta G = f(T)$, если положить, что ΔH и ΔS постоянны (в действительности, как уже отмечалось, они зависят от T). При таком допущении уравнению (V.16a) соответствует прямая линия в координатах $\Delta G - T$ (сравни: $y = -bx + c$, где $y = \Delta G$, $x = T$, $b = \Delta S$ и $c = \Delta H$). Рассмотренным в табл. V.2 реакциям отвечают прямые $\Delta G = f(T)$, изображенные на рис. V.3. Наклон прямой к оси абсцисс определяется величиной ΔS . На графике зона I, лежащая ниже оси абсцисс и соответствующая отрицательным значениям ΔG , отвечает условиям принципиальной осуществимости реакций; условия зоны II предопределяют принципиальную неосуществимость реакций ($\Delta G > 0$).

Точкам A и B соответствует значение изобарного потенциала, равное нулю ($\Delta G = 0$), что приводит уравнение (V.16a) к виду

$$\Delta H = T\Delta S. \quad (V.18)$$

Из этого соотношения можно непосредственно определить изменение энтропии, например в фазовом переходе лед $\rightarrow$ вода, вода $\rightarrow$ пар и др.:

$$\Delta S = \Delta H/T, \quad (V.19)$$

поскольку ΔH и T — измеримые величины (см. § V.3, п. 4).

Физический смысл изменения свободной энергии Гиббса состоит в том, что ΔG есть максимально полезная (обратимый процесс) работа A'_n , которую способна совершить система, т. е. $A'_n = -\Delta G$. В случае гальванического элемента это будет электрическая работа, выражаемая произведением электрического заряда на величину электродвижущей силы E . Если заряд равен nF (где n — заряд иона; F — число Фарадея, равное $96,49 \cdot 10^3$ Кл), то при переносе 1 моля ионов $A'_n = nFE$, что ведет к $\Delta G = -nFE$ (КлВ).

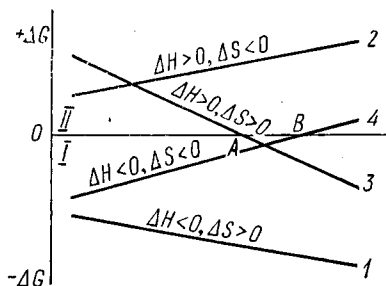
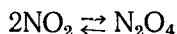


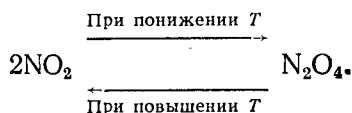
Рис. V.3. Характер изменения изобарного потенциала ΔG в зависимости от температуры для реакций 1—4 (см. табл. V.2).

При V и $T = \text{const}$ (изохорно-изотермический процесс) свободная энергия описывается изохорным потенциалом $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$. Величина ΔF характеризует максимально возможную (обратимый процесс) работу A_m ($A_m = -\Delta F$). При этом $A_m = A'_n + p\Delta V$.

В ряде реакций изменение энтальпии и энтропии можно установить качественно и на основании этого определить направление течения реакций или принципиальную возможность их осуществления. Пусть для равновесной системы



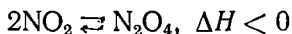
требуется определить, куда будет смещаться равновесие при нагревании и охлаждении. Поскольку в прямой реакции $\Delta V < 0$ (уменьшается число молей газа), то $\Delta S < 0$. Вместе с тем образование димера N_2O_4 из 2NO_2 связано с установлением новых связей, значит, $\Delta H < 0$ (выделение энергии). Эта реакция аналогична реакции 4 (см. табл. V.2) и для нее можно записать



Самопроизвольное течение процессов в природе связано с двумя движущими силами — стремлением системы выделить

энергию и перейти в состояние с минимальным ее запасом либо стремлением перейти в наиболее вероятное состояние, сопровождающееся увеличением беспорядка и достигнем энтропией максимума.

Для реакции



процесс самопроизвольно протекал бы вправо, если бы имели место только энергетические изменения ($\Delta H < 0$), или влево,

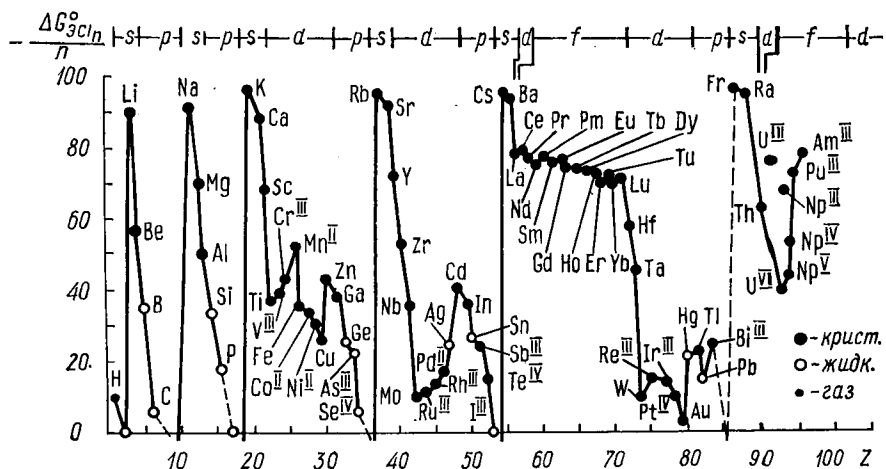


Рис. V.4. Периодический характер изменения стандартного изобарного потенциала ΔG°_{298} (ккал/г-экв) для хлоридов в зависимости от порядкового номера Z элементов.

если бы действовало только стремление достичь максимума энтропии ($\Delta V > 0$).

Однако в зависимости от того, какой из членов (энтальпийный или энтропийный) имеет преобладающее влияние, что определяется температурой, реакция течет либо вправо (низкие T), либо влево (высокие T). Таким образом, движущей силой реакции в замкнутых системах (p и T — const) являются энергетические и энтропийные изменения, суммарно учитываемые величиной ΔG процесса.

Кроме того, величина ΔG показывает, насколько далека данная реакция от состояния равновесия. При большом отрицательном значении ΔG реагирующие вещества достигают равновесия после того, как они значительно прореагируют, при малом — реакция глубоко не проходит и быстро достигается равновесие.

Изменение стандартного изобарного потенциала однотипных химических соединений — периодически изменяющееся свойство.

На рис. V.4 представлена такая зависимость для хлоридов (рис. V.4 полезно сравнить с рис. III.33).

В заключение отметим, что если для изолированных систем критерием направленности является $\Delta S > 0$, для закрытых — $\Delta G < 0$ (в изобарно-изотермических условиях), то для открытых систем общего и простого критерия не существует.

ГЛАВА VI. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Реакции протекают с различными скоростями. В одних случаях они настолько быстротечны, что длятся миллионные доли секунд (взрыв), в других — продолжаются часами и сутками (кислотный гидролиз крахмала), в третьих — исчисляются десятилетиями и сотнями тысяч лет (реакции в стеклах, земной коре). Однако одна и та же реакция в неодинаковых условиях будет течь с различной скоростью.

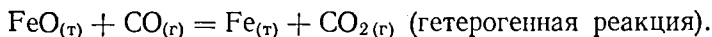
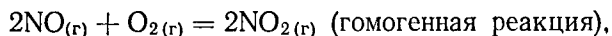
Изучением скоростей реакций в зависимости от разнообразных факторов и механизма их протекания занимается *химическая кинетика*. Исследуя скорости химических реакций, химическая кинетика исходит из того, что всякий элементарный акт реакции может произойти лишь в результате *столкновения* (контакта) частиц, которыми могут быть атомы, молекулы, ионы или группы атомов (радикалы).

Практическое значение химической кинетики состоит в том, что, характеризуя химический процесс по стадиям и в целом, она позволяет рассчитать его и рационально осуществить (увеличить выход продукции, уменьшить размеры аппаратуры, сократить время производственного цикла или, наоборот, замедлить течение процессов, протекающих слишком быстро).

Всякая химическая система состоит из фаз. *Фаза* — это совокупность однородных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам и отграниченных от других частей системы *поверхностью раздела*. Например, химическая система, состоящая из соляной кислоты с опущенным в нее гранулированным цинком, представляет собой трехфазную систему: твердую — цинк, жидкую — раствор кислоты и газообразную — выделяющийся водород. Натрий, хранящийся под слоем керосина, — двухфазная система. Примерами однофазных систем может служить смесь реагирующих газов H_2 и Cl_2 , раствор серы в сероуглероде и др. Однофазные системы однородны и называются *гомогенными*. Составные части их нельзя отделить механическим путем — фильтрованием, центрифугированием и др. Многофазные системы неоднородны и называются *гетерогенными*, например гидрофобные коллоиды.

Реакции, протекающие в гомогенных системах, т. е. в преде-

лах одной фазы, называют *гомогенными* и в гетерогенных системах — *гетерогенными*. Например



На скорость течения реакции влияет *природа вещества*, т. е. органическое или неорганическое это вещество, полярно или неполярно, газообразное, жидкое или твердое и т. д. Другими факторами являются *условия*, при которых реакция осуществляется: концентрация реагентов, температура системы, наличие катализатора, давление, интенсивность диффузионных процессов и пр.

Химическую кинетику изучают применительно к гомогенным и гетерогенным реакциям, поскольку они имеют свои характерные особенности.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Характерным для гомогенных реакций является то, что они могут протекать *во всей массе системы, во всем ее объеме*. Гетерогенные же реакции протекают *на границе раздела фаз*. Скорость химической реакции характеризуется числом элементарных актов химического превращения в единицу времени в единице объема (если реакция гомогенная) либо на единице поверхности раздела фаз (если реакция гетерогенная).

§ VI.1. Зависимость скорости гомогенных реакций от концентрации (закон действия масс)

При химическом взаимодействии веществ *A* и *B* с образованием продукта реакции *C*



концентрация веществ *A* и *B* во времени уменьшается, а *C* — увеличивается. По изменению концентрации веществ в единицу времени (обычно за минуту) судят о скорости реакции. Различают среднюю и истинную скорости химических реакций.

Пусть за промежуток времени $\tau_2 - \tau_1$ концентрация вещества *A* (обозначается символом $[A]$) изменилась от $[A_1]$ до $[A_2]$, соответственно для *C* — от $[C_1]$ до $[C_2]$. Тогда *средняя* скорость реакции в интервале времени $\tau_1 \div \tau_2$ может быть выражена (в молях на литр за минуту)

$$v_{\text{ср}} = - \frac{[A_2] - [A_1]}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{[C_2] - [C_1]}{\tau_2 - \tau_1} \quad (\text{VI.2})$$

(скорость — величина положительная, поэтому перед дробью, выражающей уменьшение концентрации, ставится знак минус).

Поскольку концентрация реагирующих веществ все время уменьшается, постольку скорость реакции вначале — наибольшая, в конце ее — наименьшая. Изменение скорости реакции во времени приведено на рис. VI.1. Таким образом, для каждого данного момента времени, характеризуемого $\Delta\tau (= \tau_2 - \tau_1) \rightarrow 0$, она будет различна. Скорость для каждого данного момента времени есть *истинная* скорость $v_{\text{ист}}$ и выражается первой производной от концентрации по времени, т. е.

$$v_{\text{ист}} = - \frac{d[A]}{d\tau} = - \frac{d[B]}{d\tau} = \frac{d[C]}{d\tau}. \quad (\text{VI.3})$$

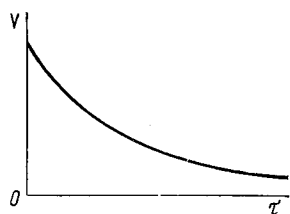
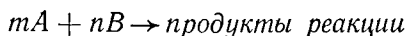


Рис. VI.1. Изменение скорости химической реакции во времени.

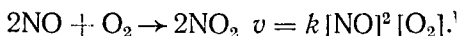
Как уже отмечалось, элементарный акт реакции происходит в результате столкновения частиц. Расчеты показывают, что далеко не каждое столкновение ведет к реакции. Так, например, из общего числа столкновений $5,5 \cdot 10^{34}$, происходящих между молекулами HI, заключенными в объеме 1 л при давлении 1 атм и температуре 556°K , только $3 \cdot 10^{17}$ ведут к реакции $\text{HI} + \text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$, т. е. являются *эффективными*. Однако количество столкновений, приводящих к реакции, пропорционально общему числу столкновений. В свою очередь общее число столкновений между частицами

в единицу времени в единице объема пропорционально произведению концентрации этих частиц. Отсюда следует, что скорость v реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Для реакции



$$v = k [A]^m [B]^n. \quad (\text{VI.4})$$

Это уравнение выражает собой *закон действующих масс* (основной закон химической кинетики), гласящий, что скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции. Для конкретного случая



В уравнении (VI.4) $[A]$ и $[B]$ — концентрации реагентов, обычно выражаемые в молях на литр, что справедливо лишь для разбавленных растворов или газов при низких давлениях. Точнее, $[A]$ и $[B]$ — *активности* растворенных веществ (см. § VII.13); k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости*. При $[A]=[B]=1$ моль/л или $[A]^m[B]^n=1$ $v=k$. Таким образом, константа скорости представляет собой *удельную ско-*

рость, соответствующую скорости реакции при концентрации реагентов 1 моль/л, и не зависит от концентрации (изменения концентрации) реагирующих веществ, но обусловлена их природой и температурой. Ее физический смысл может быть истолкован как мера реакционной способности веществ реагирующей системы. Величины m и n — стехиометрические коэффициенты уравнения реакции. Их сумма $m+n$ есть *общий порядок реакции*, а m (или n) — *порядок реакции по веществу A (B)* (см. § VI.2).

Для выражения скорости применяются и другие единицы — моль на литр в секунду, моль на литр в час и т. д.

В уравнении скорости реакции для газов (при постоянной температуре) вместо концентрации могут быть использованы пропорциональные ей величины парциальных давлений p . Поэтому уравнение (VI.4) может быть записано в виде

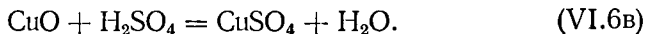
$$v = k_1 p_A^m p_B^n. \quad (\text{VI.5})$$

§ VI.2. Сложность химических реакций. Порядок и молекулярность реакций

Большинство химических реакций *сложные*, т. е. идут в несколько *стадий*. Например, реакция



является сложной, так как протекает в следующие стадии:



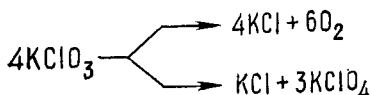
Сложив продукты реакций этих стадий, получим уравнение (VI.6). Поэтому сложные реакции именуются также *суммарными*. Реакции, отражающие стадии (например, а, б, в) сложной реакции и осуществляющиеся путем *прямого* перехода реагирующих веществ в продукты реакции, называются *элементарными* или *простыми*. Таким образом, сложные реакции те, в которых одновременно протекает несколько элементарных реакций.

В сложных реакциях на соответствующих стадиях образуются продукты элементарных реакций [в реакции (VI.6a), например, CuO , H_2SO_3], которые в последующих реакциях расходуются. Эти продукты называются *промежуточными*. Реакция (VI.6б) не может идти без реакции (VI.6a), так как в реакции (VI.6б) расходуются H_2SO_3 — продукт реакции (VI.6a). Если какой-либо продукт одной реакции расходуются в другой, то такие реакции называются *последовательными* или *консекутивными*.

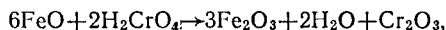
В отличие от сложных *простые* реакции протекают в одну ста-

дию (одностадийные). Лишь немногие реакции являются простыми, подавляющее же большинство реакций — сложные. Даже такие, казалось бы, простые реакции между H_2 и O_2 , H_2 и Cl_2 в действительности имеют сложный механизм.

Химическая кинетика изучает скорости реакций *параллельных* или таких совместно протекающих реакций, в каждой из которых принимает участие одно и то же исходное вещество, например



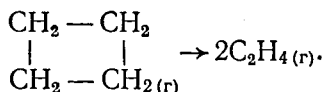
сопряженных, т. е. реакций, протекающих в одной системе, когда одна из них индуцирована другой и неосуществима в ее отсутствие. Так, подистоводородная кислота HI не окисляется непосредственно хромовой кислотой H_2CrO_4 , но эта реакция может быть индуцирована другой реакцией



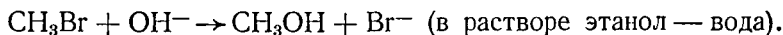
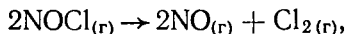
т. е. введением в систему оксида железа FeO.

Химическая кинетика рассматривает также закономерности протекания во времени *цепных* (см. § VI.7), *фотохимических* (см. § VI.8), *радиационно-химических* (см. § VI.9), *каталитических* и *автокаталитических* реакций.

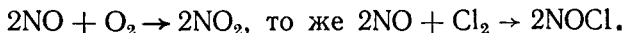
Реакции подразделяют также по их *молекулярности*. Если в элементарном акте реакции $A \rightarrow B + C$ претерпевает превращение одна молекула, такие реакции называются *мономолекулярными*, например



В *бимолекулярных* реакциях взаимодействуют две одинаковые или разные молекулы $2A \rightarrow B + \dots$ или $A + B \rightarrow C + \dots$, например



Реакция *тримолекулярна*, если выполняется условие соударения трех частиц $A + B + C \rightarrow D + \dots$ (или $2A + B \rightarrow C + \dots$, $3A \rightarrow F + \dots$ и т. д.), например



Если известны стадии сложной реакции, а значит, природа промежуточных веществ и молекулярность элементарных реакций, то в таком случае известен *механизм* сложной реакции, что позволяет описать ее кинетику.

Следует различать порядок реакции и ее молекулярность. Рассмотрим несколько примеров. Скорость реакции

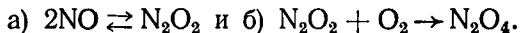


определенная в опыте, описывается уравнением третьего порядка

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2],$$

где $m + n = 2 + 1 = 3$.

На основании уравнения (VI.7) можно полагать, что эта реакция тримолекулярна. Однако она суммарна и поэтому содержит сведения лишь о начальных и конечных продуктах реакции и ничего не говорит о ее механизме. В действительности эта реакция идет не в одну, а в две стадии



Как видно из элементарных реакций (а) и (б), обе они бимолекулярны и ни одна из них не является тримолекулярной.

Если реакцию (VI.7) считать тримолекулярной, то это понятие отражало бы образование продуктов реакции вследствие столкновения трех частиц. На самом деле промежуточные и конечные продукты образуются в результате бимолекулярных реакций. Нельзя ее назвать и бимолекулярной, так как стехиометрические коэффициенты 2 и 1 указывают на столкновение «трех» частиц. Поэтому понятие молекулярности реакций применимо лишь к простым реакциям, поскольку молекулярность реакции определяется числом частиц, участвующих в элементарных актах столкновения, отражаемых уравнениями стадий сложной реакции.

Молекулярность реакции, таким образом, вытекает из механизма реакции, тогда как *порядок реакции определяется опытным путем*. Отсюда следует, что порядок реакции, найденный экспериментально, не всегда отвечает порядку реакции, характеризующему суммой степеней $m+n$. Например, порядок реакции



определяемый стехиометрическим уравнением, равен двум и ее скорость должна была бы описываться уравнением второго порядка, т. е. $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^2$. Опыт же показывает, что скорость реакции соответствует уравнению первого порядка $v_1 = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]$. Это означает, что реакция (VI.8) — сложная и течет в несколько стадий. Одна из последовательных стадий характеризуется низким значением скорости и определяет скорость всего процесса.

Такой процесс может быть уподоблен работе трех цехов, каждый из которых перерабатывает заготовки предыдущего. Если каждый цех работает ритмично, то срывов в работе нет. Если допустить, что второй цех резко сократил производительность и не успевает перерабатывать продукцию первого цеха, то в первом цехе будет создаваться запас лишних деталей, а третий цех будет простаивать из-за их недостатка. В этой ситуации второй цех определит общую выработку деталей. Здесь цехи соответствуют последовательным элементарным реакциям: второй цех — лимитирующей стадии, детали — продуктам реакции, а все три цеха — суммарной реакции.

Иногда стехиометрические числа для последовательных реакций могут оказаться дробными, и тогда порядок сложной реакции может не быть целым числом.

Таким образом, закон действующих масс описывает скорости лишь простых (одностадийных) реакций, для которых молекулярность обычно *совпадает* с порядком реакции, т. е. моно-, би- и тримолекулярные реакции соответствуют первому, второму и третьему порядкам.

§ VI.3. Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры

Повышение температуры приводит к резкому увеличению скорости реакции. Согласно эмпирическому *правилу Вант-Гоффа*, скорость большинства реакций при неизменной концентрации увеличивается в среднем в 2—4 раза при повышении температуры на 10° . Отношение констант скорости при температурах $t+10^\circ$ и t называется *температурным коэффициентом* γ Вант-Гоффа, т. е.

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}. \quad (\text{VI.9})$$

Увеличение скорости реакции при изменении температуры от t_1° до t_2° ($t_2 = t_1 + 10n$) выражается уравнением

$$v_{t_2}/v_{t_1} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}, \quad (\text{VI.10})$$

откуда

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}. \quad (\text{VI.11})$$

Значения температурного коэффициента γ постоянны для небольшого интервала температур и не для всех реакций. Есть реакции, скорость которых от повышения температуры на 10° увеличивается в 1,5 раза, в 7 и даже 50 раз (денатурация белка). Кроме того, коэффициент Вант-Гоффа меняется с изменением температуры для одной и той же реакции. Формулы (VI.10) и (VI.11) позволяют лишь приближенно оценить возможное увеличение скорости при повышении температуры.

При повышении температуры возрастает как скорость движения молекул, так и их кинетическая энергия. Например, с увеличением температуры реагирующих газов на 100° (от 0 до 100°C) средняя скорость движения их молекул возрастает в 1,2 раза, а скорость реакции — примерно в $6 \cdot 10^4$ раз.

Увеличение средней скорости движения молекул газа в результате нагревания системы может быть рассчитано на основании уравнения $mu_{\text{KB}}^2/2 = 3/2 kT$. Обозначив исходные параметры для температуры и скорости молекул соответственно T_1 и u_1 , конечные — T_2 и u_2 и поделив одно уравнение на второе, получим

$$u_2^2/u_1^2 = T_2/T_1,$$

откуда

$$u_2/u_1 = \sqrt{T_2/T_1} = \sqrt{373/273}, \text{ или } u_2/u_1 = 1,17.$$

Эти данные свидетельствуют о том, что средняя скорость движения молекул сравнительно мало изменяется при заметном росте температуры и, следовательно, скорость реакции не может сильно измениться за счет повышения скорости движения молекул. Как будет видно из последующего, причина состоит в изменении числа так называемых *активных молекул*.

Более точная зависимость скорости реакции (точнее, константы скорости) от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = Ae^{-E_a/RT},$$

или (после логарифмирования и применения десятичных логарифмов)

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,303 RT},$$

где k — константа скорости реакции при абсолютной температуре T ; A — коэффициент, учитывающий число соударений молекул, вероятность распада активированного комплекса (см. § VI.4) и другие факторы, влияющие на скорость реакции; $A=f(T)$, однако приближенно можно принять $A = \text{const}$; E_a — энергия активации (см. § VI.4); R — газовая постоянная.

§ VI.4. Переходное состояние в химическом процессе

При столкновении молекулы могут приблизиться друг к другу на такое расстояние, когда между ними преобладают силы межмолекулярного отталкивания (см. § IV.11 и рис. IV.32). При этом потенциальная энергия системы из двух молекул возрастает. Такие молекулы, испытав столкновение, разлетаются, и реакция не идет. Реакция произойдет только в том случае, если энергия молекул превысит некоторую определенную величину, достаточную для преодоления *потенциального барьера* (барьера отталкивания). В этом случае происходит такое сближение молекул, при котором расстояния между ядрами атомов становятся близкими к длине возникающих связей и создаются условия для перегруппировки атомов и перераспределения электронов. Кинетическая энергия молекул, достаточная для такого взаимодействия, называется *пороговой*, а молекулы *активными*. Энергия, необходимая для того, чтобы довести энергию молекул реагирующих веществ от уровня средней кинетической энергии при данных условиях до активного состояния, называется *энергией активации* E_a .

При обычных условиях большинство молекул обладает кинетической энергией, значения которой незначительно отличаются от средней величины кинетической энергии, и активных молекул мало (см. также § IV.13). В этой связи эффективны лишь немногие столкновения.

Активные молекулы характеризуются не только повышенной кинетической энергией поступательного движения, у них больше энергия колебательного движения атомов, а также энергия внутреннего вращения атомов и групп атомов.

Отметим, что ионы в энергии активации не нуждаются, ибо эта энергия очень мала. Ионы реагируют между собой в каждом акте столкновения.

Понятие об энергии активации может быть иллюстрировано графиком (рис. VI.2). В верхней точке его, соответствующей вершине потенциального барьера (энергия максимальна), кружочком обозначено *переходное состояние*, иначе называемое *активированным комплексом*. Комплекс представляет собой *единое образование* из столкнувшихся активных молекул (см. пример

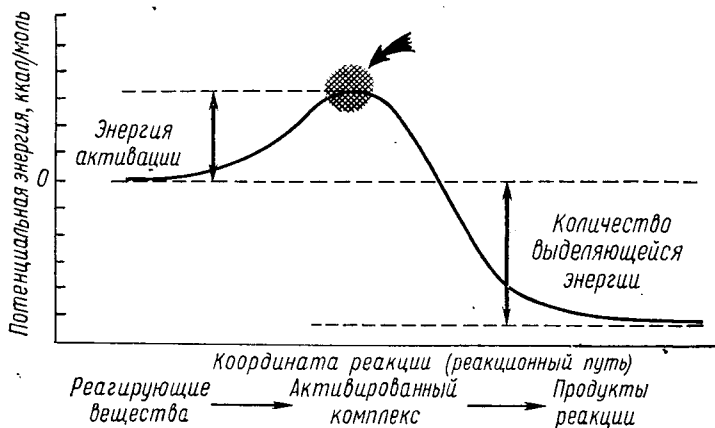


Рис. VI.2. Характер изменения потенциальной энергии реагирующей системы для экзотермической реакции.

Координата реакции — длина пути по линии, графически изображающей геометрическое место точек, отвечающих наименьшим значениям потенциальной энергии системы для различных сочетаний межъядерных расстояний между атомами $A-B$ и $B-C$ в процессе образования и распада активированного комплекса $A...B...C$ (см. текст).

для комплекса $H_2 \dots I_2$ — средняя фигура, рис. VI.3, а, б). В переходном состоянии молекулы утрачивают свою индивидуальность. За тот промежуток времени (10^{-13} с), в течение которого существует активированный комплекс, в нем непрерывно меняются расстояния между атомами, что можно изобразить следующей схемой взаимодействия атома A с молекулой BC : $A \ BC$ (до столкновения) $\rightarrow A \dots B \dots C$ (активированный комплекс) $\rightarrow AB \ C$ (продукты распада активированного комплекса). В состоянии активированного комплекса *одновременно* происходит образование новых связей и разрыв старых. Энергия, затрачиваемая на разрыв прежних связей, компенсируется энергией образования новых связей. Следствием такого единого энергетического акта является более низкое значение энергии активации, чем это требуется на разрыв связей. Так, энергия активации в реакции $H_2 + I_2$ равна 168 кДж, а требующаяся энергия для разрыва связей в молекулах H_2 и I_2 на два моля составляет 571 кДж. Таким

образом, энергия активации — это энергия, необходимая для того, чтобы привести реагирующие вещества в состояние активного комплекса. Энергию активации относят к 1 молю активированных комплексов и выражают в килоджоулях на моль.

Наряду с энергией активации условием образования активированного комплекса является взаимная ориентация частиц при столкновении. На рис. VI.3, б (средняя фигура) показано такое столкновение, всякое отклонение от которого будет препятствовать взаимодействию и, следовательно, замедлять реакцию.

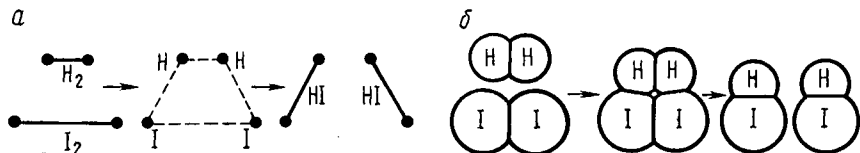


Рис. VI.3. Схема течения реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ по механизму переходного состояния.

Комплекс имеет ограниченную продолжительность существования и из переходного состояния без дополнительного поглощения энергии (самопроизвольно) может либо образовать продукты реакции, либо вернуться в исходное состояние, если за время соударения не произойдет перераспределение энергии по связям.

Следовательно, химическое превращение любой системы атомов протекает по переходному механизму. Однако не все реакции при этом исключают стадию распада на атомы, как это имеет место для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$. Например, в цепных реакциях с участием хлора последний диссоциирует на атомы (см. § VI.7).

Энергия активации может быть сообщена системе в виде теплоты, квантов излучения (видимого света, ультрафиолетового или γ -излучения), ультразвукового воздействия, электрической энергии и пр. Благодаря энергии активации многие реакции, например горения, которые возможны в обычных условиях, не возникают сами собой. Если бы не было энергии активации как сдерживающего начала химических реакций, природа не имела бы того многообразия веществ, которое ей свойственно. Жизнь как форма существования белковых веществ также была бы невозможна. Чем больше энергия активации, тем медленнее при данной температуре идет реакция. Энергия активации, таким образом, является мерой химической инертности молекул.

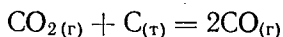
В обычных условиях протекают те реакции, для которых $E_a \cong 15 \div 30$ ккал/моль; практически мгновенно проходят реакции с меньшими значениями энергии активации. При $E_a \cong 50 \div 100$ ккал/моль реакции могут быть осуществлены при температуре порядка 700°C . Если такие реакции с высоким значением E_a сопровождаются значительным увеличением энтропии

(т. е. ростом беспорядка), то они могут протекать (и достаточно быстро) при сравнительно низких температурах (денатурация белков). Для реакций с участием свободных радикалов и ионов E_a невелика, и они легко осуществляются.

В заключение отметим, что всякое химическое превращение предполагает акт столкновения частиц, благоприятную их ориентацию и наличие у них необходимой энергии (энергии активации).

§ VI.5. Скорость гетерогенных реакций

Для реакции восстановления двуокиси углерода углем



на основании закона действия масс скорость выразится уравнением

$$v = k' [\text{C}] [\text{CO}_2]. \quad (\text{VI.12})$$

Поскольку реакции в гетерогенных системах проходят на границе раздела фаз, а поверхность твердой фазы в известном пределе времени может считаться постоянной, величину $[\text{C}]$ в уравнении (VI.12) можно заменить постоянным коэффициентом k'' . Тогда

$$v = k' k'' [\text{CO}_2] = k [\text{CO}_2]. \quad (\text{VI.13})$$

Из этого уравнения вытекает, что скорость данной гетерогенной реакции зависит лишь от концентрации углекислого газа, «концентрация» твердой фазы непосредственно в уравнение не входит. Однако величина поверхности твердой фазы влияет на скорость реакции, увеличивая или уменьшая константу k скорости. Поэтому чем больше поверхность раздела фаз, тем выше скорость реакции. О том, насколько эффективно влияние поверхности на скорость гетерогенных реакций, свидетельствуют так называемые *пирофорные* свойства некоторых металлов. Например, железо, кобальт, никель в мелкоизмельченном состоянии (диаметр частиц около 5 мкм) способны воспламеняться в воздухе.

Течение гетерогенных реакций имеет ту особенность, что в них непрерывно должен осуществляться отвод продуктов реакции от границы раздела фаз и перенос к ней новых порций исходного вещества (веществ). В естественных условиях это достигается посредством диффузии, в искусственных — для ускорения диффузионных процессов вещества системы перемешивают.

Процессы переноса (диффузии) реагентов из объема фазы к поверхности раздела фаз и продуктов реакции в обратном направлении могут рассматриваться как отдельные стадии реакции, способные ограничивать и даже определять ее скорость.

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ И ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

В процессах горения, полимеризации и многих других важную роль играют цепные реакции.

§ VI.6. Свободные радикалы

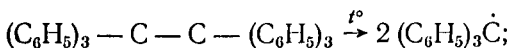
Частицы (атомы, ионы или группы атомов), обладающие одним или несколькими *неспаренными валентными электронами* (ненасыщенными валентностями), называются *свободными радикалами*. Например, группировки $\text{H}_3\text{C}-$, $\text{HO}-$ имеют по одной ненасыщенной валентности, что равнозначно наличию у каждой из них одного неспаренного электрона, т. е. $\text{H}_3\dot{\text{C}}$ и $\dot{\text{O}}\text{H}$. Неспаренный электрон в свободном радикале принято обозначать точкой у того атома, которому он принадлежит.

Имеются различные пути получения (возникновения) свободных радикалов. Отметим некоторые из них:

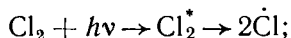
термическая диссоциация, например в крекинг-процессе этана, ведущая к образованию метильных радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$:



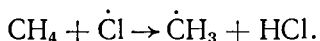
или распад гексафенилэтана с образованием радикалов трифенилметила (диссоциация может проходить при комнатной температуре):



фотохимическое разложение (фотодиссоциация), сопровождающееся предварительным возбуждением (*) молекул за счет поглощения световой энергии (см. также § VI.7), например



перенос электрона, например при хлорировании органических соединений,



Известны и другие способы получения свободных радикалов: в химических реакциях валентнонасыщенных соединений, при электроразрядах за счет энергии быстродвижущихся электронов, путем воздействия α -, β - или γ -излучений и т. д.

Характерным свойством радикалов является их высокая реакционная способность и потому весьма малая устойчивость. Это объясняется повышенным запасом энергии, которую приобретает радикал, аккумулируя энергию, затрачиваемую на разрыв связи

(связей). Однако не все радикалы в одинаковой степени активны. Существуют и малоактивные радикалы с относительно большой длительностью существования в свободном виде (например, трифенилметил).

Свойствами радикалов обладают *свободные атомы* водорода Н· и щелочных металлов Na·, K· (один неспаренный s-электрон), галогенов (один неспаренный p-электрон), кислорода ·O· и азота

·N· (соответственно два и три неспаренных p-электрона). Их активность в атомарном состоянии хорошо известна. Неспаренными могут быть и d-электроны. Частицы, имеющие два неспаренных электрона, называются *бирадикалами* (например, атомарный кислород), более двух — *полирадикалами*.

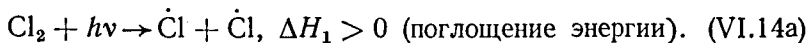
Наряду со свободными радикалами и свободными атомами выделяют также ионы-радикалы — заряженные частицы неорганической или органической природы, имеющие неспаренный электрон: Cu^{2+} , SO_3^- , $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}\cdot]^+$ и др.

Обладая повышенной энергией, свободные радикалы легко вступают в реакцию, вызывая цепь химических превращений. С участием свободных радикалов осуществляются процессы полимеризации, гетерогенного катализа, крекинга и пиролиза, горения моторных топлив в двигателях внутреннего сгорания и взрыва, ферментативного превращения веществ в живых организмах и патологические процессы при лучевых поражениях и т. д. В основе этих процессов лежат цепные реакции, к которым обычные законы кинетики (например, закон действия масс) не применимы.

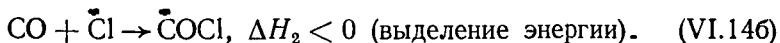
§ VI.7. Цепные реакции, их механизм и скорость

Реакция между монооксидом углерода (т. е. угарным газом) и хлором на рассеянном свете и при обычной температуре практически не идет. Прямое освещение смеси CO и Cl₂ фиолетовым и синим светом видимой части спектра ($\lambda = 400\text{--}436$ нм) вызывает реакцию, изучение которой показало, что она течет в несколько стадий и является сложной.

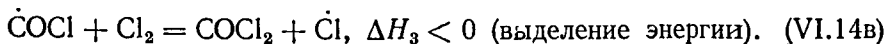
На первой ее стадии образуются свободные радикалы (атомы) хлора



Свободные атомы хлора сразу же вступают в реакцию с молекулами угарного газа, генерируя новые свободные радикалы $\dot{\text{COCl}}$:



Образовавшийся радикал реагирует с молекулой Cl₂:



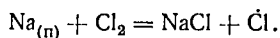
Продуктом последней реакции является опять свободный атом хлора.

С этого момента реакции (VI.14б) и (VI.14в) будут многократно (до 1000 раз) повторяться, образуя *цепь* реакции, *звеном* которой считаются две элементарные реакции (VI.14б) и (VI.14в), которые начинаются и заканчиваются при участии одного и того же радикала — атома хлора, положившего начало цепи. Из сопоставления тепловых эффектов реакций (VI.14б) и (VI.14в) видно, что реакция экзотермична.

В рассматриваемой реакции в каждом ее элементарном акте расходуется один свободный радикал и один радикал регенерируется, иначе говоря, непрерывно сохраняется свободная валентность. Реакции, осуществляемые с помощью свободных радикалов, регенерируемых в их ходе, и протекающие путем регулярного чередования нескольких последовательных реакций (звеньев), называются *цепными*.

Рассмотрим подробнее стадии цепной реакции. Первой является стадия (VI.14а) образования свободных радикалов из валентно-насыщенных молекул. Она называется стадией *иницирования* или *зарождения цепи*.

В зависимости от способов возбуждения цепной реакции иницирование может быть *фотохимическим* (поглощение кванта энергии $h\nu$), *термическим* (местное нагревание, например, с помощью искры), посредством *инициатора*. Инициатором реакции с участием хлора могут быть свободные атомы натрия, содержащиеся в его парах, вводимых в реакционную систему:



Энергия активации свободных атомов очень мала, и они чрезвычайно легко вступают в реакции. Свободные радикалы (атомы), дающие начало цепи, часто называют *активными центрами*, к которым относят также ионы-радикалы и возбужденные молекулы.

Следующая, вторая, стадия цепной реакции — *рост*, или *продолжение, цепей*. Реакции (VI.14б) и (VI.14в) являются элементарными последовательными реакциями этой стадии, для которой характерно превращение исходных веществ в продукты реакции. Звено стадии продолжения цепи обычно состоит из двух или более элементарных реакций. В зависимости от активности радикала и условий течения цепной реакции продолжение цепи может происходить в большей или меньшей мере, после чего наступает ее обрыв. В рассматриваемой реакции число единичных актов ее в среднем составляет 10^3 , в других цепных реакциях, например между водородом и хлором, оно может достигать порядка 10^6 .

Поскольку каждый элементарный акт реакции вызывается радикалом, то его исчезновение означало бы *обрыв цепи*. Орыв цепи представляет собою очередную, третью, стадию реакции и может наступить в результате следующих процессов:



(при этом энергия, если столкновение происходит в объеме системы, а не на стенке сосуда, поглощается какой-либо третьей частицей $X, X \rightarrow X^*$). Радикал теряет также энергию при столкновении его со стенкой сосуда. Однако вероятность столкновения радикалов между собой (рекомбинация) ничтожно мала в сравнении с вероятностью столкновения радикала и молекулы, так как концентрация молекул неизмеримо больше концентрации свободных атомов. По этой причине обрыв цепи наступает сравнительно редко, через тысячи и более элементарных актов реакции.

Цепные реакции идут с невысокой энергией активации.

В реакционной системе могут содержаться вещества, которые при взаимодействии с активными радикалами, ведущими цепь, приводят к замене их на малоактивные радикалы, не способные к продолжению цепей. Это обуславливает обрыв цепей и замедление цепной реакции. Такие вещества являются *ингибиторами*.

Обрыв цепей газозафазных реакций зависит также от формы сосуда и давления. При малых давлениях (до известного предела, называемого *нижним* и зависящего от формы сосуда) активные частицы легко достигают стенок и теряют энергию, цепь обрывается. При высоких давлениях, а следовательно, и концентрациях (так называемый *верхний предел*, не зависящий от формы сосуда) увеличивается рекомбинация радикалов в результате тройных соударений и усиливается ингибирующее влияние примесей.

Число звеньев цепи, приходящееся в среднем на каждый свободный радикал, образовавшийся в стадии иницирования реакции, называется *длиной цепи*.

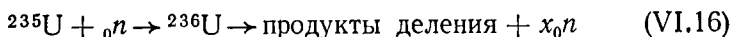
Поскольку цепные реакции сложные, то каждая из их стадий описывается соответствующим ей уравнением скорости. Так, скорость v_0 зарождения цепей характеризуется числом элементарных актов иницирования, возникающих в единице объема за единицу времени. В целом скорость *неразветвленных* цепных реакций описывается уравнением

$$v = v_0 \eta, \quad (\text{VI.15})$$

где η — длина цепи.

Неразветвленными (*линейными*) цепными реакциями называются такие, в каждом элементарном акте которых не происходит увеличения количества активных центров.

В *разветвленных* цепных реакциях число свободных радикалов по мере перехода от одного единичного акта реакции к другому прогрессивно увеличивается. Через некоторый промежуток времени (*период индукции*) реакция становится лавинообразной, следствием чего является *цепное воспламенение*, происходит взрыв. Разветвленными цепными реакциями могут быть как химические, так и ядерные реакции. Приведем в качестве примера ядерную цепную реакцию деления ^{235}U , бомбардируемого нейтронами, являющимися в данном случае активными частицами:



(здесь продукты деления — атомные ядра, заряд которых равен $30 \div 65$; x — число высвобождаемых нейтронов в элементарном акте реакции, $x=2-3$). Если допустить, что число нейтронов в каждом акте реакции при определенных условиях удваивается ($x=2$), то к 85-му акту деления, а это соответствует примерно 10^{-10} с, расщеплению подвергнется $2^{85} = 4 \cdot 10^{25}$ атомов (рис. VI.4). Реакция самопроизвольно ускоряется, и в конечном счете наступает взрывное протекание процесса. Известны *управляемые* ядерные реакции, в которых регулируется уровень выделяющейся ядерной энергии в атомных реакторах, и *неуправляемые*, когда энергия освобождается при взрыве (атомная бомба). Ядерная энергия, получаемая в управляемых реакциях, используется для выработки электроэнергии на атомных электростанциях, подводных лодках, атомных кораблях.

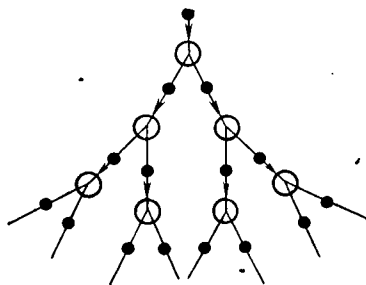


Рис. VI.4. Схема разветвленной цепной реакции:
черная точка — активные частицы, например нейтроны; светлый кружок — объект взаимодействия, например ядро.

Цепное воспламенение отличается от *теплового воспламенения* (*теплового взрыва*), характерного для сильно экзотермических реакций. В последнем случае причиной взрыва является не прогрессирующее нарастание числа активных центров, а прогрессирующее выделение тепла в результате химической реакции, в которой приход тепла больше его отдачи. Повышение температуры реакционной системы ведет к резкому ускорению реакции, что в свою очередь обуславливает еще большее выделение тепла. Выделение тепла и ускорение реакции становятся взаимообуславливающими факторами, ведущими к тепловому взрыву. Температура, вызывающая нарушение теплового равновесия и приводящая к саморазогреванию, называется *температурой самовоспламенения*.

В двигателях внутреннего сгорания топливо горит в режиме *детонационного сгорания*. Детонация — распространение пламени в горючих (рабочих) смесях с огромными скоростями (от сотен до 2500 м/с) при мгновенном сжатии его ударной волной. Без применения специальных добавок — *антидетонаторов* детонация часто наступает преждевременно, когда еще сжатие смеси не достигло максимума, что снижает коэффициент полезного действия двигателя. Антидетонаторы, например тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ или более эффективный марганцевый антидетонатор (циклопентаденилтрикарбонил марганца — ЦТМ), при высоких температурах сжатия разлагаются, выделяя множество твердых частиц, на которых обрываются цепи возникающей цепной реакции горения. Преждевременного воспламенения при этом не происходит. Антидетонаторы увеличивают октановое число топлива.

В заключение отметим, что количественная теория кинетики цепных реакций, особенно разветвленных — практически наиболее важных, разработана советским физико-химиком Н. Н. Семеновым и его школой, а также английским ученым С. Н. Хиншелвудом.

ФОТОХИМИЯ И РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Фотохимия и радиационная химия изучают процессы, вызываемые излучением различной природы.

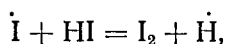
§ VI.8. Элементы фотохимии

Реакции, возбуждаемые действием видимого света ($h\nu \approx 1,5 \div 3$ эВ) и ультрафиолетового излучения ($\lambda > 25$ нм и $h\nu < 50$ эВ), называются *фотохимическими* (сокращенно ФХ). Молекулы различных веществ поглощают свет избирательно, т. е. определенной длины волны. Поэтому, чтобы вызвать ФХ реакцию, необходимо выполнить два условия: 1) свет данной длины волны должен поглощаться каким-либо из реагирующих веществ и 2) энергия кванта $h\nu$ должна быть не ниже энергии активации молекулы, его поглощающей. Область химии, изучающая ФХ реакции, называется *фотохимией*.

Механизм протекания ФХ реакций различен. Одни из них, как, например, рассмотренная выше цепная ФХ реакция между СО и Cl_2 [см. уравнения (VI.14а), (VI.14б), (VI.14в)], нуждаются лишь в акте инициирования и затем самоподдерживаются до стадии обрыва цепи. Подобные реакции относят к *фотокаталитическим*, свет в которых выполняет роль катализатора. Другие реакции, например *фотодиссоциации* иодистого водорода



требуют постоянного подвода световой энергии, так как консеквативная реакция



которая могла бы вести к цепному механизму, сильно эндотермична и практически исключена. Возможными остаются реакции



и



Таким образом, один квант поглощенной энергии ($\lambda < 332$ нм) вызывает превращение двух молекул HI, т. е.

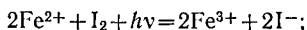


что вытекает из суммирования реакций (VI.17а), (VI.17б), (VI.17в).

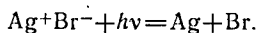
Из этих двух примеров видно, что число молекул продукта реакции в первом случае не зависит от количества квантов поглощенной световой энергии, во втором — пропорционально ему. Отношение числа молекул продукта реакции

к количеству поглощенных квантов называют *квантовым выходом* γ фотохимической реакции, который характеризует ее эффективность. Квантовый выход для реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2$ составляет величину порядка 10^3 , тогда как для реакции ФХ разложения HI $\gamma = 2$. Величина γ может достигать 10^6 единиц для цепных реакций и 10^{-7} для некоторых реакций, например обесцвечивания красителей. Столь небольшой квантовый выход для некоторых реакций обусловлен тем, что не каждая молекула, поглотившая квант энергии (возбужденная молекула), претерпевает химическое превращение до того, как произойдет ее *дезактивация*. Деактивация связана с потерей энергии электронного возбуждения в виде излучения (флуоресценция и фосфоресценция) и как следствие переходом в основное невозбужденное состояние или передачей этой энергии другим молекулам при столкновении.

ФХ реакции протекают не только в газовых фазах, но и в конденсированных (растворах и кристаллах): окисление иона железа (II) иодом в растворе



восстановление серебра в фотографическом процессе — в зернах кристаллов бромида серебра идет реакция



Особенностью ФХ реакций является то, что скорость их зависит не от температуры, а от интенсивности падающего света (количества квантов в единицу времени).

В ФХ реакциях различают первичный и вторичный фотохимические процессы.

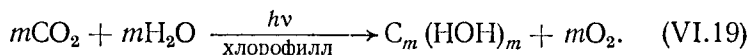
Первичный процесс характеризуется поглощением молекулой кванта энергии и как следствие энергетическим или структурным изменением. При этом соблюдается условие, что *каждый поглощенный квант энергии $h\nu$ вызывает изменение одной молекулы* (закон фотохимической эквивалентности Л. Эйнштейна, 1912).

Авогадрово число квантов («моль» квантов), т. е. энергия, равная $6,023 \cdot 10^{23} h\nu$, составляет 1 *эйнштейн*. В системе СИ $6,023 \cdot 10^{26} h\nu$ соответствуют $1,0 \cdot 10^3$ эйнштейнам.

Изменениями молекул в первичном процессе могут быть *электронное возбуждение* (заселение электронами дальних подуровней); *диссоциация*, сопровождающаяся образованием радикалов [см. уравнения (VI.14a), (VI.17a)]; *ионизация*; *перегруппировка атомов*, ведущая, например, к стереоизомеризации (см. § IV.14); *фотоприсоединение* (присоединение воды к органическим веществам по месту двойных связей, гидролиз аминокислот на свету — фотогидролиз и пр.), а также *фотоперенос* электрона (например, восстановление серебра в приведенном выше фотографическом процессе).

Образующиеся в первичном фотохимическом процессе радикалы вступают в реакции между собой или с молекулами других веществ, вызывая превращения, относящиеся к *вторичным процессам*. Вторичные процессы обуславливают либо развитие реакции с вовлечением в нее большего числа молекул [цепная реакция, см. уравнения (VI.14б), (VI.14в)], либо ее прекращение [см. уравнения (VI.17б), (VI.17в)].

Из ФХ реакций, свершающихся на Земле, наиболее важное значение имеют реакции *фотосинтеза* и атмосферного взаимопревращения кислород $\rightleftharpoons$ озон. Фотосинтетические реакции осуществляются растениями с помощью поглощаемой ими (точнее, хлорофиллом) световой энергии в области красной части спектра. Основной реакцией фотосинтеза является реакция синтеза органического вещества — углерода из простых веществ — углекислого газа и воды¹:



При $m=6$ продуктом синтеза будет глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (поглощается 672 ккал световой энергии). Конечными продуктами фотосинтеза могут быть самые разнообразные вещества: полисахариды, белки, жиры и т. д., поскольку растения из почвы усваивают минеральные соли, содержащие азот, фосфор и другие необходимые им соединения. Фотосинтетический процесс складывается как из фотохимических реакций, так и нефотохимических (*темновых*), которые идут при участии биологических катализаторов (ферментов).

Фотосинтез — один из самых грандиозных процессов на Земле. О его масштабах можно судить хотя бы по тому, что ежегодная энергия, накапливаемая фотосинтезирующими растениями океана и суши, во много раз превышает энергию, которой распоряжается человечество. Ежегодно фотосинтетические процессы на Земле поставляют 10^{11} т кислорода, без чего жизнь на планете в ее современных формах была бы невозможна. Вместе с тем продукты фотосинтеза служат источником пищи человека, корма животных, а также энергии (уголь, торф, древесина).

Под действием ультрафиолетовой радиации ($\lambda < 200$ нм) в атмосфере постоянно происходит ФХ реакция разложения кислорода и последующего образования озона



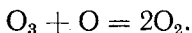
затем



В этой реакции кислород поглощает коротковолновую часть ультрафиолетового излучения, особенно губительно действующего на живые организмы. В свою очередь озон способен поглощать в средней области ультрафиолетового излучения ($\lambda < 300$ нм), испытывая при этом диссоциацию:



Возможна также и темновая реакция распада озона:



¹ Реакция представлена в упрощенном виде и отражает процесс суммарно.

Таким образом, в атмосфере постоянно поддерживается определенное равновесие между озоном и кислородом, которые ограничивают доступ на Землю опасной для здоровья и жизни ультрафиолетовой радиации.

§ VI.9. Элементы радиационной химии

Радиационная химия занимается изучением химических превращений веществ, вызванных *ионизирующими излучениями* (рентгеновским, α -, β - и γ -излучениями, нейтронами). Реакции, отражающие эти превращения, называются *радиационно-химическими*. Квант энергии ионизирующих излучений во много раз превышает энергию ФХ кванта. Так, γ -квант способен нести энергию 1,0 МэВ и более.

Для длины волны γ -излучения, равной 10^{-12} м (10^{-3} нм), частота ν и энергия кванта $h\nu$ составят:

$$\nu = c/\lambda = \frac{3 \cdot 10^8}{10^{-12}} = 3,0 \cdot 10^{20} \text{ с}^{-1},$$

$$h\nu = 6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{20} = 19,8 \cdot 10^{-14} \text{ Дж.}$$

Поскольку 1 эВ = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж, то

$$h\nu = \frac{19,8 \cdot 10^{-14}}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 12,38 \cdot 10^5 \text{ эВ} = 1,238 \cdot 10^6 \text{ эВ} \approx 1,2 \text{ МэВ.}$$

Такая энергия на несколько порядков выше энергии любой химической связи, которая в большинстве случаев лежит в пределах $1 \div 10$ эВ. Поэтому взаимодействие ионизирующего излучения с веществом (*радиолиз*) имеет несколько иную природу, чем в фотохимии.

Дозу поглощенного ионизирующего излучения измеряют в джоулях на килограмм или в эргах на грамм (единицы радиоактивности см. в § III.11).

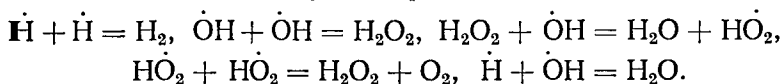
В первичных процессах излучение взаимодействует с электронной оболочкой атомов, что приводит к *ионизации* (выбиванию электронов) и электронному *возбуждению* молекул. Воздействие излучения здесь обозначим символом $\sim \rightarrow$. Уравнение $M \sim \rightarrow M^+ + e^-$ означает, что в результате воздействия ионизирующего излучения на молекулу M образовался молекулярный ион M^+ и электрон. Первичные продукты затем претерпевают (вторичные) изменения: распад молекулярных ионов, ионно-молекулярные взаимодействия, захват электрона, распад возбужденных молекул и т. д. (табл. VI.1). Продолжительность жизни различных частиц исчисляется очень малыми величинами от 1 мкс до 1 пс, поэтому все эти процессы весьма скоротечны.

В таблице представлены лишь основные направления радиационно-химических превращений, которые ни в коей мере не

Табл. VI.1. Основные химические процессы, вызываемые действием ионизирующих излучений на вещество

Изменения, претерпеваемые веществом при облучении (первичные процессы)	Примеры	Первичные продукты и их характеристика
I. 1. Ионизация	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &\rightsquigarrow \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + e^- \\ \text{CH}_4 &\rightsquigarrow \rightarrow \text{CH}_4^+ + e^- \end{aligned}$	Образуются молекулярные ионы и электроны. Электроны при столкновении с частицами среды также способны их ионизировать. В конечном счете электроны становятся медленными (энергия 9—12 эВ)
2. Возбуждение	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &\rightsquigarrow \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* \\ \text{C}_2\text{H}_6 &\rightsquigarrow \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6^* \end{aligned}$	Образуются возбужденные молекулы. Электронные облака их валентных электронов разрыхлены, связь между атомами ослаблена, что predisполагает к распаду. Возможен переход в стабильное состояние физическими методами: испусканием излучения, превращением энергии возбуждения в тепловую и т. д.
Изменения, претерпеваемые первичными продуктами (вторичные процессы)	Первичные продукты	Примеры последующего превращения первичных продуктов
II. 1. Распад молекулярных ионов	M^+	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}^+ &\rightarrow \text{H}^+ + \dot{\text{O}}\text{H} \\ \text{CH}_4^+ &\rightarrow \text{CH}_3^+ + \dot{\text{H}} \end{aligned}$ Ведет к образованию менее сложных ионов и свободных радикалов
2. Ионно-молекулярные реакции		$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{OH}_3^+ + \dot{\text{O}}\text{H} \\ \text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 &\rightarrow \text{CH}_5^+ - \text{CH}_3^+ + \text{H}_2 \\ \text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 &\rightarrow \text{CH}_5^+ + \dot{\text{C}}\text{H}_3 \end{aligned}$ Приводят к превращению одних ионов в другие, образованию свободных радикалов и легких продуктов реакции
3. Захват электрона молекулой, сопровождаемый ее распадом	e^-	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + e^- &\rightarrow \text{H}_2\text{O}^- \text{ и} \\ \text{H}_2\text{O}^- &\rightarrow \dot{\text{H}} + \text{OH}^- \\ \text{CH}_3^+ + e^- &\rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 \\ \text{CH}_4^+ + e^- &\rightarrow \text{CH}_4^* \end{aligned}$ Порождает новые ионы и свободные радикалы
4. Захват электрона ионами		$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}^* &\rightarrow \dot{\text{H}} + \dot{\text{O}}\text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_6^* &\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 \end{aligned}$ Является еще одним путем возбуждения молекул и рождения свободных радикалов
5. Распад возбужденных молекул	M^*	Чаще всего происходит с образованием свободных радикалов, реже — отщеплением валентнонасыщенных молекул

исчерпывают всех возможных превращений и не останавливаются на приведенных в ней стадиях. Например, свободные радикалы, образующиеся во вторичных процессах, вызывают серию последующих реакций, ведущих к конечным молекулярным продуктам. Так, радиолиз воды приводит к накоплению в ней H_2 , O_2 , H_2O_2 , что можно видеть из следующих реакций:



Показателем радиолиза является *радиационно-химический выход* — число частиц, образованных или израсходованных при поглощении системой энергии в 100 эВ.

Радиационно-химические превращения, вызываемые рентгеновскими лучами, аналогичны превращениям, возбуждаемым γ -лучами. Однако первые мало применяются, так как требуют наличия мощных и дорогих установок.

Радиационно-химические превращения вызывают также нейтроны, электроны и другие частицы. Действие нейтронов в основном определяется их скоростью. *Быстрые* нейтроны, взаимодействуя с ядром атомов (см. § III.13), обычно вызывают испускание последними протонов или α -частиц, что сводится к облучению вещества положительно заряженными частицами. Взаимодействие с веществом *медленных* нейтронов сопровождается испусканием β -частиц и других лучей и образованием радиоактивных изотопов.

На практике радиационно-химические реакции возбуждаются γ -излучением, поскольку его воздействие на вещество не наводит в нем остаточной радиоактивности. Источником γ -излучения является радионуклид кобальт-60 (изотопная установка). β -Излучение (потоки электронов, см. § III.13) из-за его малой проникающей способности может вызывать химические превращения лишь в поверхностных слоях материала, чем достигается улучшение свойств пленок, поверхности металлов и др.

Радиационно-химические реакции нашли широкое применение в синтезе различных полимеров, например полиэтилена, полистирола и др. Благодаря этому для осуществления ряда химических процессов (окисления, деструкции, «сшивания» макромолекул полимеров и др.) не требуется поддержания высоких температур, давлений, отпадает надобность в катализаторах или инициаторах, сокращается число стадий и, наконец, появляется возможность проводить *прямой* (без промежуточных стадий) *синтез* ряда сложных соединений.

КАТАЛИЗ

Катализ — это явление изменения скорости течения химических реакций под действием веществ, именуемых *катализаторами* (сокращенно *Kat*). Участвуя в образовании промежуточных сое-

динений с реагирующими веществами и непрерывно регенерируясь в циклах промежуточного взаимодействия, *Kat* изменяет ход реакции, оставаясь в конце реакции химически и количественно неизменным. В состав продуктов реакции *Kat* не входит и не влияет на положение ее равновесия.

Если *Kat* ускоряет химическую реакцию, то катализ называют положительным, а если замедляет — отрицательным. В современных (особенно крупнотоннажных) химических производствах широко используется положительный катализ. Отрицательный катализ применяется в случаях необходимости замедления или полного подавления нежелательных побочных реакций.

Различают *гомогенный*, *гетерогенный* и *биокатализ*. В гомогенном катализе система из реагирующих веществ и *Kat* однофазна. Примерами могут служить газофазная реакция окисления сернистого газа SO_2 в присутствии газообразного *Kat* монооксида азота NO или жидкофазная реакция разложения муравьиной кислоты HCOOH , где в качестве *Kat* выступает кислота (H^+ -ион). В гетерогенном катализе реагирующие вещества и *Kat* представлены разными фазами. Например, окисление аммиака NH_3 с твердым *Kat* (платиновая или платиново-родиевая сетки). В животном и растительном мире каталитические реакции осуществляются с помощью *биокатализаторов*, именуемых *ферментами* — высокомолекулярными веществами белкового происхождения. Катализ, осуществляемый ферментами, называется *биокатализом*.

Разнообразие каталитических процессов и сложность их механизмов не позволяют дать объяснение каталитическим явлениям с единой точки зрения. Единой теории катализа не существует.

Рассмотрим каталитическую теорию промежуточных соединений для гомогенного катализа.

Ряд фактов, например кинетические характеристики катализируемых реакций, указывает на участие *Kat* в образовании промежуточных соединений. Так, скорость реакции распада вещества $A (A \rightarrow \text{продукты реакции})$ должна описываться уравнением первого порядка $v = k[A]$. Однако в присутствии *Kat* опыт показывает, что скорость реакции соответствует второму порядку $v = k[A][Kat]$, как если бы реакция осуществлялась между A и *Kat*, т. е. $A + Kat$. В этом случае скорость реакции пропорциональна концентрации *Kat*, которую, однако, в уравнение скорости реакции не вводят, поскольку *Kat* присутствует и в левой и в правой части уравнения реакции.

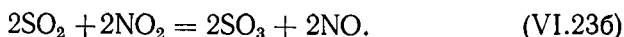
Образуя нестойкие промежуточные соединения, *Kat* изменяет ход реакции, вводя дополнительные стадии, что можно показать на примере окисления сернистого газа в серный ангидрид (башенный способ получения серной кислоты). Реакция окисления SO_2 в SO_3 в отсутствие *Kat* изображается уравнением



а в присутствии *Kat* (монооксид азота NO)



и



Сложив левые и правые части уравнений (VI.23 а) и (VI.23 б), т. е. $\text{O}_2 + 2\text{NO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{NO}_2 = 2\text{NO}_2 + 2\text{SO}_3 + 2\text{NO}$ или $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, приходим к уравнению (VI.22), в котором *Kat* не фигурирует. Протекание процесса через промежуточные соединения

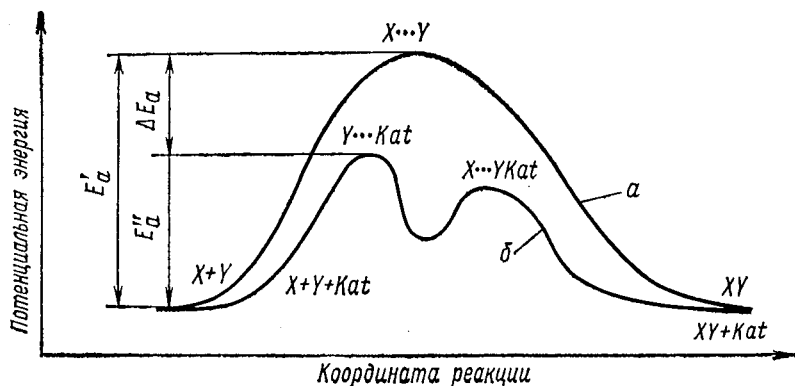


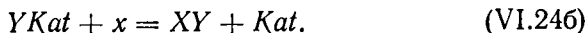
Рис. VI.5. Уровень потенциального барьера для реакции $X+Y$ без *Kat* (а) и с *Kat* (б):

E'_a — энергия активации прямой реакции без *Kat*; E''_a — то же, с *Kat*; ΔE_a — снижение энергии активации под влиянием *Kat*; $X...Y$, $Y...Kat$ и другие — активированные комплексы (переходные состояния).

[см. уравнения (VI.23 а, б)] может быть выражено в общем виде, если SO_2 обозначить через X , O_2 — Y и NO — *Kat*, т. е.

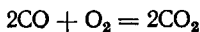


и



Причиной ускорения катализируемых химических реакций является снижение энергии активации катализатором. Иначе говоря, *Kat* направляет ход реакции через такие промежуточные соединения, образование которых не требует большой затраты энергии на активацию реагентов (рис. VI.5). Например, энергия активации реакции разложения перекиси водорода $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ составляет 17—18 ккал/моль; ионы железа, являющиеся катализатором, снижают ее до 10—11 ккал/моль, а биологический катализатор — до $1,0 \div 1,5$ ккал/моль.

В других случаях *Kat* инициирует цепную реакцию, поставляя свободные радикалы, в результате чего течение реакции ускоряется. Например, реакция окисления монооксида углерода



в присутствии паров воды течет по цепному механизму вследствие образования в реакционной системе радикалов $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{OH}}$:



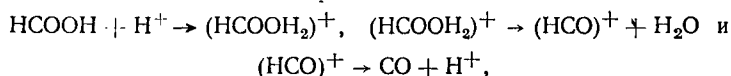
По характеру промежуточного взаимодействия различают *окислительно-восстановительный* катализ и *кисотно-основной*. Рассмотренные выше примеры окисления SO_2 и CO относят к окислительно-восстановительному катализу.

К кисотно-основному катализу относятся процессы, где в качестве *Kat* выступают ионы H^+ или OH^- . Механизм кисотно-основного катализа сводится к присоединению или отнятию протона реагирующими веществами системы. Вследствие характерных свойств протона (см. гл. IV) ионы водорода могут сильно поляризовать (деформировать) молекулы, ослабляя их связи и увеличивая тем самым реакционную способность (энергия активации снижается).

Рассмотрим пример. Реакция разложения муравьиной кислоты



в отсутствие *Kat* (H_2SO_4) течет очень медленно. Внесение кислоты в систему вызывает быстрый ход последовательных реакций

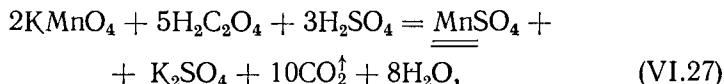


в последней из которых H^+ -ион регенерируется.

Реакциями этого рода являются также реакции образования сложных эфиров — продуктов взаимодействия кислот и спиртов, инверсия сахарозы и др.

Кислотность среды не только катализирует процесс, но нередко определяет и его направленность.

В гомогенном катализе известны случаи, когда катализатором служит один из образующихся продуктов реакции (*автокатализ*). Таковы ионы Mn^{2+} в реакции окисления щавелевой кислоты



оксиды азота при растворении меди или ртути в азотной кислоте и др. По мере накопления иона Mn(II) реакция (VI.27) самоускоряется и через некоторое время малиновая окраска, обусловленная присутствием KMnO_4 , исчезает. Если в систему с самого начала внести кусочек соли MnSO_4 , то раствор обесцвечивается значительно быстрее.

Механизм гетерогенного, или *контактного*, катализа более сложен и его связывают с *адсорбционными* и *хемосорбционными*

явлениями, возникающими на поверхности твердого *Kat* в газовых или жидких фазах. Следствием такого взаимодействия являются деформация адсорбированных молекул, перераспределение в них электронной плотности между атомами и ослабление отдельных химических связей, что ведет к повышению реакционной способности молекул (*адсорбционно-деформационная теория*). С другой точки зрения адсорбированная катализатором молекула (молекулы) рассматривается как неустойчивый адсорбированный переходной комплекс, в котором перераспределение связей происходит непрерывно (*теория активного комплекса*). И в том и другом случае становится возможным иной путь получения конечного продукта через стадии, энергия активации которых невелика (*Kat* снижает энергию активации).

Для гетерогенного катализа большое значение имеет состояние поверхности, в частности ее неоднородность (выпуклости и впадины), ибо хемосорбция протекает на определенных местах поверхности *Kat*, называемых *активными центрами* и представляющих собой образования из нескольких атомов, бессистемно расположенных на том или ином участке. Для некоторых реакций известен распад молекул в активных центрах на свободные радикалы, приводящий к цепному механизму реакций в объеме системы.

Поскольку инициирование реакции или ее течение происходит на поверхности *Kat*, приобретает значимость степень его пористости, характеризующая величиной удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$). Чем больше удельная поверхность, тем выше *активность Kat*, т. е. способность изменять скорость реакции.

Имеет значение также фактор пространственного соответствия активных центров *Kat* или геометрических параметров его кристаллической решетки структурам катализируемых молекул (*мультиплетная теория*, А. А. Баландин). При этом важным является соотношение энергий химических связей между атомами в молекулах, вступающих в реакцию, и связей между этими же атомами и *Kat* в результате адсорбции молекул катализатором.

Каталитические свойства твердого *Kat* зависят и от его полупроводниковых свойств, что особенно важно в окислительно-восстановительном катализе. Возникновение химических связей при адсорбции молекул на твердом *Kat* предполагает участие электронов в механизме катализа (*электронная теория*, Ф. Ф. Волькенштейн). Полупроводниковые свойства *Kat* делают его донором или акцептором электронов. Иначе говоря, отдельные точки поверхности *Kat* функционируют как свободные валентности (поверхностные радикалы *Kat*), которые инициируют реакцию. В отличие от гомогенных реакций здесь радикалы не свободны. Электронная теория, таким образом, обосновывает цепной характер катализа.

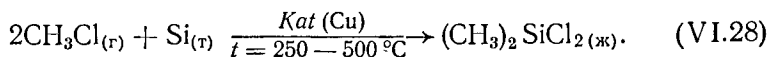
Ряд каталитических явлений получает свое объяснение в *теории комплексных соединений*.

Гетерогенный катализ может быть и кислотно-основным, например крекинг углеводородов на кислотном *Kat* алюмосиликате $(\text{HAlSiO})_x$.

Среди твердых катализаторов выделяют металлические, полупроводниковые и кислотные.

Поскольку гетерогенный катализ включает стадии адсорбции, химического взаимодействия реагирующих молекул и десорбции с поверхности образовавшихся новых соединений, скорость гетерогенных каталитических реакций определяется наиболее медленной из этих стадий.

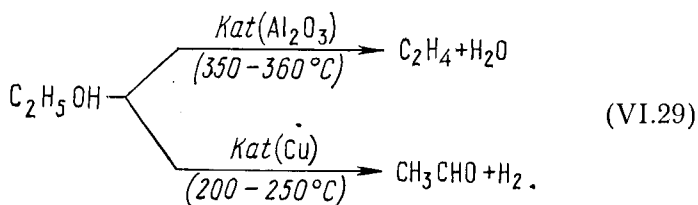
Примером гетерогенного катализа может служить синтез диметилдихлорсилана в присутствии медного *Kat*:



Биокатализ имеет много общего с неорганическим катализом. Ферменты, как и неорганические *Kat*, образуют с молекулами катализируемого вещества, называемого *субстратом*, промежуточные соединения фермент — субстрат, чем снижают энергию активации. Двухкомпонентные ферменты также имеют активный центр (*агон*, или *кофермент*), природа которого у разных ферментов различна. Носителем активного центра является белок, называемый *фероном* или *апоферментом*. Однако ферменты отличаются от неорганических *Kat* значительно большей активностью. Так, например, фермент каталаза и ионы железа, катализирующие разложение H_2O_2 и взятые в эквимолекулярных количествах (1 моль), разлагают перекись водорода при 0°C со скоростью, разнящейся на 10 порядков, т. е. активность каталазы оказывается больше активности ионов железа в 10^{10} раз. Ферментам свойственна высокая специфичность каталитического действия, т. е. действия на те или иные типы связей определенных веществ. Фермент сахараза, например, разлагает дисахарид сахарозу на фруктозу и глюкозу, но не действует на дисахарид мальтозу, состоящий из остатков двух молекул глюкозы.

Благодаря ферментам в живых организмах совершается обмен веществ и поддерживается жизнь. Как уже отмечалось, с участием ферментов осуществляются фотосинтетические процессы. Велика роль ферментов в сельскохозяйственном производстве, пищевой и легкой промышленности, медицине и др. С действием ферментов связаны первичная обработка сельскохозяйственного сырья (например, замачивание конопли), созревание семян после уборки урожая (злаки), заготовка кормов и продуктов питания впрок (приготовление силоса, квашение овощей), многие технологические процессы в пищевой промышленности (выпечка хлеба, осветление соков, получение спирта, ферментация табака, изготовление сыров и пр.), обезволаживание шкур в кожевенной промышленности, применение лекарств (например, ферментов желудочного сока) и т. д.

Рассмотрим некоторые характерные особенности каталитических явлений. Прежде всего это *избирательность* и *специфичность действия* катализаторов, заключающиеся в том, что, во-первых, любой *Kat* способен ускорять какую-либо реакцию или группу реакций, оставаясь индифферентным по отношению к другим, и, во-вторых, одно и то же вещество разные *Kat* могут превращать в различные конечные продукты. Например, из этилового спирта при нагревании в присутствии *Kat* Al_2O_3 получают этилен (каталитическая дегидратация), если же *Kat* медный, то образуется ацетальдегид (каталитическое дегидрирование).



Образование разнообразных продуктов реакции из одного и того же исходного вещества обусловлено неодинаковым снижением энергии активации тем или иным *Kat* и, следовательно, возможностью превращения веществ разными путями, требующими различного снижения энергии активации. С помощью *Kat* получают вещества не только определенного состава, но и структуры, например *стереорегулярные* полимеры (см. § XIII.3).

Свойства избирательности и специфичности наиболее резко выражены у ферментов. Технические *Kat* наряду с главным продуктом образуют побочные. Для усиления избирательности (*селективности*) к *Kat* нередко добавляют вещества *промоторы* (иначе — *активаторы*), которые сами каталитически неактивны, но активируют *Kat*. Для увеличения активности *Kat* их большей частью применяют в виде смеси катализаторов. *Смешанные Kat* особенно активны в тех случаях, когда их компоненты одновременно активируют молекулы обоих (или нескольких) реагирующих веществ. В промышленности используются главным образом смешанные и промотированные катализаторы.

Наряду с активаторами существуют *каталитические яды*, способные отравлять катализаторы. Например, палладиевый *Kat*, применяемый для гидрирования этилена, легко отравляется соединениями фосфора. Однако очень малые количества фосфора (менее 0,7% к весу *Kat*) активируют его. Явления двойственного действия веществ на свойства *Kat* называют *модифицированием* катализатора.

В противоположность положительным отрицательные *Kat* снижают скорость химических реакций. К их числу относят и *ингибиторы*, отличающиеся от *Kat* тем, что после взаимодействия они выбывают из реакции. Известны ингибиторы коррозии, тормозя-

щие коррозионные процессы, ингибиторы цепных реакций, вызывающие обрыв возникающих цепей (см. § VI.7), и др. Ингибиторы кислот (например, уротропин) подавляют процессы растворения в них металлов, не препятствуя при этом растворению оксидов и гидроксидов, в частности ржавчины. Поэтому ингибированные кислоты применяют для травления металлов.

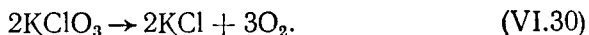
Каталитические реакции проходят при относительно малом количестве *Kat* по сравнению с количеством продукта реакции, получение которого возможно при его участии (соотношение достигает $1 : 10^6$).

Мерой активности Kat служит отношение констант скоростей катализируемой и некатализуемой реакций, измеренных при одинаковых температуре и концентрации реагирующих веществ (для гомогенного катализа) либо определенной поверхности *Kat* (для гетерогенного катализа).

Катализаторы имеют большое значение в промышленности химического синтеза. Примерно 70% химической продукции производится с применением катализаторов. Сюда относится получение серной и азотной кислот, аммиака и водорода, синтетического каучука и винного спирта, крекинг-процесс и др. Без каталитических методов невозможно получение многих важных продуктов химии, либо их синтез был бы сопряжен с большими дополнительными затратами.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Многие химические реакции могут быть доведены (или самопроизвольно доходят) до конца, например разложение бертолетовой соли при нагревании:



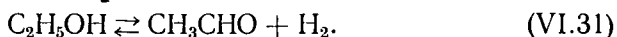
В действительности без катализатора (MnO_2) разложение гипохлората калия KClO_3 идет по механизму параллельных реакций (см. § VI.2) с образованием еще и хлората калия.

Некоторые реакции прекращаются еще до того, как израсходуются реагирующие вещества. Последнее обстоятельство объясняется обратимостью реакций.

§ VI.10. Необратимые и обратимые реакции

Приведенная выше реакция разложения KClO_3 является примером *необратимой реакции*, поскольку она идет только в одном направлении — слева направо. Получающиеся при этом кислород и хлорид калия (при нагревании до 500°C или с *Kat* при более низких температурах) ни при каких условиях между собой не реагируют и потому не могут образовать исходный продукт. В противоположность бертолетовой соли этиловый спирт в газо-

вой фазе при нагревании (система замкнутая) диссоциирует обратимо



Такие реакции не могут дойти до конца, так как наряду с *прямой* реакцией, идущей слева направо и обозначенной в уравнении (VI.31) стрелкой $\rightarrow$, идет противоположная ей *обратная* реакция (стрелка $\leftarrow$). Химические реакции, одновременно протекающие в двух противоположных направлениях при данных условиях, называются *обратимыми*.

Необратимые реакции встречаются реже, чем обратимые. Понятие необратимости процесса относительно. Необратимый процесс при низких температурах становится обратимым при высоких температурах (см. § VI.14). В теоретическом отношении все реакции в большей или меньшей мере обратимы.

§ VI.11. Равновесие в гомогенных системах

Рассмотрим состояние равновесия для обратимой реакции (VI.31). При температуре 225°C диссоциирует 20,8% спирта с образованием соответствующих количеств уксусного альдегида и водорода. Как бы продолжительно не поддерживалась температура 225° , состав газовой смеси и количество спирта остаются постоянными. Такое состояние возникает в результате установления *химического равновесия*, характеризуемого одновременным течением прямой и обратной реакций с одинаковой скоростью.

В начальный момент реакции, когда еще нет продуктов реакции, а концентрация исходного вещества (или веществ) наибольшая, скорость v_1 прямой реакции максимальна, а скорость v_2 обратной реакции равна нулю. С течением времени v_1 снижается вследствие уменьшения концентрации исходного вещества (веществ), а v_2 возрастает, ибо концентрация продуктов реакции увеличивается. Через некоторый промежуток времени v_1 станет равной v_2 , т. е. $v_1 = v_2$ (рис. VI.6), что будет соответствовать установлению химического равновесия.

Для равновесной системы, описываемой уравнением общего вида

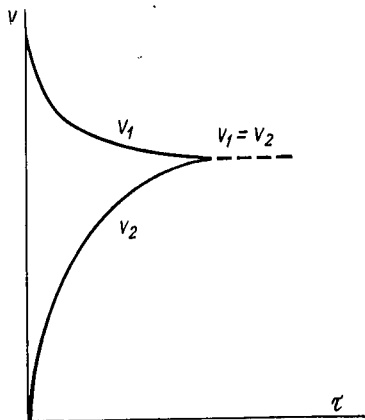
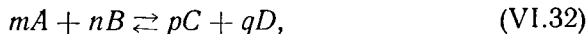


Рис. VI.6. Изменение скоростей прямой и обратной реакций во времени.

можно записать

$$k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^p [D]^q,$$

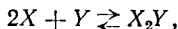
что соответствует $v_1 = v_2$.

При неизменной температуре отношение k_1/k_2 будет величиной постоянной и выразится так:

$$\frac{k_1}{k_2} = k_c = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}. \quad (\text{VI.33})$$

Здесь величины $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ — равновесные концентрации веществ, моль/л; m , n , p , q — стехиометрические коэффициенты; k_c — константа равновесия.

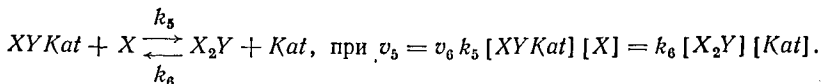
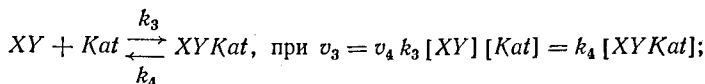
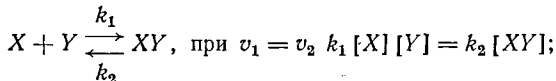
Заметим, что уравнение (VI.32) может являться суммарным уравнением сложной реакции и потому не отражать истинного механизма реакции. Однако при этом уравнение (VI.33) константы равновесия сохраняет свой вид, что можно показать на следующем примере. Пусть суммарное уравнение



характеризуемое константой равновесия

$$k_c = \frac{[X_2Y]}{[X]^2 [Y]},$$

получается в результате серии промежуточных обратимых реакций с участием катализатора:



Перемножая отдельно левые и правые части равенств и сокращая одинаковые члены, приходим к уравнению

$$k_1 k_3 k_5 [X] [X] [Y] = k_2 k_4 k_6 [X_2Y],$$

которое тождественно приведенному выше, т. е.

$$\frac{k_1 k_3 k_5}{k_2 k_4 k_6} = k_c = \frac{[X_2Y]}{[X]^2 [Y]}.$$

Из уравнения (VI.33) следует, что, чем значительнее величина k_c , тем больше образуется продуктов реакции, тем сильнее равновесие сдвинуто вправо, и наоборот. В этом физический смысл константы равновесия.

Отметим, что k_c не имеет постоянной единицы измерения. Она может быть безразмерной величиной, измеряться в молях на литр,

(моль/л)⁻¹ и т. д. Как и константа скорости реакции, k_c зависит не от концентрации (или изменения концентраций) реагирующих веществ, а от их природы и температуры.

Уравнение (VI.33) является собой математическое выражение закона действующих масс (закон Гильберга и Вааге, 1864) в приложении к состоянию химического равновесия. Он гласит: *для равновесного состояния химической системы отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ есть величина постоянная при условии, что концентрации возведены в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам уравнения.*

Равновесие в гомогенных системах может быть в газовой либо жидкой фазе. В случае газовой фазы в уравнении равновесия молярные концентрации компонентов системы могут быть заменены на пропорциональные им парциальные давления p . Так, состояние равновесия для реакции (VI.31) можно записать в виде

$$k_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{CHO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \quad (\text{VI.34a})$$

в отличие от

$$k_c = \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{H}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} \quad (\text{VI.34б})$$

Константа равновесия k_p имеет отличное от k_c значение, но остается постоянной величиной при неизменной температуре.

Химическое равновесие является *динамическим*, что означает постоянное течение в системе прямой и обратной реакций. Вследствие равенства их скоростей равновесные концентрации всех веществ системы постоянны, пока внешние условия неизменны. Если изменить концентрацию какого-либо вещества системы, то скорость прямой или обратной реакции должна измениться так, что одна из них будет преобладать над другой. Но это явление временное, так как расходование веществ в более ускоренной реакции приведет к последующему ее замедлению, а накопление образующихся продуктов будет ускорять противоположную ей реакцию. С течением времени скорости обеих реакций сравняются и вновь установится равновесие, но при иных равновесных концентрациях веществ. В результате система перейдет из одного равновесного состояния в другое, что называется *сдвигом* или *смещением равновесия*. Итак, химическое равновесие *подвижно*. Однако при этом величина константы равновесия не изменяется, что свидетельствует о независимости ее от концентраций веществ в системе.

Так, если в равновесную систему [см. уравнение (VI.32)] ввести дополнительное количество вещества A , т. е. увеличить его концентрацию, то в соответствии с уравнением (VI.33) значение знаменателя в последнем возрастет. При неизменном значении константы равновесия k_c это повлечет за собой увеличение числи-

теля, что означает возрастание концентрации продуктов реакции *C* и *D*. Иными словами, в этом случае реакция (VI.32) идет слева направо, т. е. равновесие смещается вправо.

Химическое равновесие устанавливается независимо от того, осуществляется процесс слева направо или справа налево. Например, для обратимой реакции



равновесное состояние установится как в случае, если исходным веществом является этиловый спирт, так и тогда, когда ими будет смесь эквимолекулярных количеств уксусного альдегида и водорода, т. е.



И в том и другом случае при температуре 225° С газовая смесь будет содержать 79,2% спирта и 20,8% эквимолекулярной смеси водорода и паров уксусного альдегида. При иных значениях температур равновесию будут отвечать другие количества продуктов (константа равновесия изменяется). Например, при 175° С количество спирта в смеси увеличивается до 93,1% и соответственно уменьшается содержание уксусного альдегида и водорода. Равновесное состояние, таким образом, характеризует предел возможного самопроизвольного течения обратимых реакций при определенных условиях. Количество образующихся продуктов к моменту равновесия является максимально возможным для данных условий и характеризует собой их *выход*.

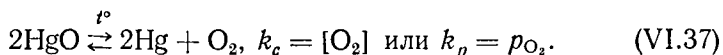
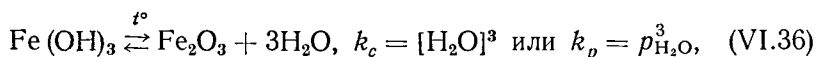
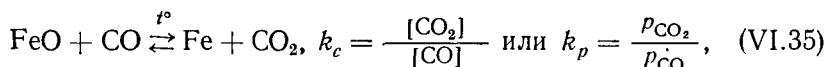
Различают *истинное* и *кажущееся равновесия*. Истинное равновесие отличается наличием химического взаимодействия, неизменностью состояния при отсутствии внешнего воздействия и возможностью смещаться от бесконечно малого изменения внешних условий. Рассмотренные здесь примеры относятся к истинному равновесию. В качестве примера кажущегося равновесия назовем смесь H_2 и O_2 , неизменность состояния которой может сохраняться бесконечно долго; этим она напоминает истинное равновесие. Однако в отличие от последнего в системах с кажущимся, или *ложным*, равновесием отсутствует химическое взаимодействие и им не свойственно количественное соответствие между мерой действия, способной вызвать процесс, и его результатом. Так, для смеси H_2 и O_2 достаточно лишь проскока искры или внесения катализатора, чтобы она прореагировала.

Многие химические процессы в природе не получают развития (заторможены) вследствие пребывания в состоянии кажущегося равновесия.

§ VI.12. Химическое равновесие гетерогенных систем

Как уже отмечалось (см. § VI.5), в гетерогенных реакциях концентрация твердой фазы непосредственно не входит в уравнение скорости реакции и, следовательно, в уравнение константы

равновесия. Приведем уравнения констант равновесия для следующих реакций (условия замкнутой системы):



(Здесь свободные металлы, их оксиды и гидроксиды представлены твердой фазой.)

В реакциях (VI.36) и (VI.37) термического разложения гидроксида железа (III) и красного оксида ртути (II) только один из продуктов выделяется в газообразном состоянии — соответственно H_2O и O_2 , которым отвечают парциальные давления $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{O_2} . Каждой данной температуре в состоянии равновесия соответствует определенная величина парциального давления, называемого *давлением диссоциации*. Например, при 400°C p_{O_2} достигает $19,6 \text{ кН/м}^2$ ($0,2 \text{ ат}$) и потому разложение HgO будет происходить лишь до того момента, пока давление диссоциации не станет равным $19,6 \text{ кН/м}^2$, после чего наступит равновесие.

§ VI.13. Принцип Ле Шателье

Рассмотренные химические равновесия относятся к *замкнутым системам*, т. е. таким, где исключен обмен веществом с окружающей средой. Если для установившегося равновесия создать условия обмена веществом с окружающей средой, например постоянно удалять какой-либо продукт реакции, то сдвиг равновесия постоянно будет направлен в одну сторону и реакция может дойти до конца.

Принцип Ле Шателье применим для *равновесных систем* и устанавливает зависимость направления сдвига истинного равновесия от изменения внешних условий. Если *внешнее воздействие* изменяет концентрацию, температуру или давление равновесной системы, то система ведет себя таким образом, чтобы ослабить это воздействие, иначе говоря, равновесие смещается (если такое смещение возможно) в ту сторону, реакция которой вызывает *противодействие* внешнему изменению.

Пусть равновесная система



охлаждается извне. Тогда в соответствии с принципом Ле Шателье она, противодействуя, будет стремиться нагреваться, что предполагает выделение ею тепла. Как видно из реакции, выделение тепла связано с течением реакции слева направо. Аналогично рассуждая, можно прийти к выводу, что нагревание системы будет смещать равновесие влево. Смещение равновесия происхо-

дит тем сильнее, чем больше величина теплового эффекта ΔH . При значении ΔH , близком к нулю, изменение температуры практически не вызывает смещения равновесия. Таким образом, *направление смещения равновесия определяется знаком ΔH , а степень сдвига — величиной ΔH .*

К этим же выводам можно прийти, воспользовавшись термодинамическими представлениями, если учесть, что для данной реакции $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, энтропийный член $T\Delta S < 0$, а для равновесного состояния $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T\Delta S$ (см. § V.5). Увеличение T ведет к $|T\Delta S| > |\Delta H|$ и $\Delta G > 0$ (идет обратная реакция, для которой $\Delta G < 0$ — сдвиг равновесия влево).

Если в системе повысить давление, т. е. сжимать газы, то будет течь та реакция, которая способна понизить давление (ослабить внешнее воздействие), иными словами, будут образовываться вещества, занимающие меньший объем. Так как 2 моля SO_3 занимают меньший объем, чем 3 моля исходных веществ, равновесие сместится вправо. Из сказанного следует, что направление смещения равновесия определяется знаком ΔV , где ΔV — изменение объема [при уменьшении объема, как, например, в реакции (VI.38), $\Delta V < 0$, при увеличении — $\Delta V > 0$]. Степень сдвига равновесия зависит от абсолютной величины ΔV . При малом изменении объема ($\Delta V \cong 0$) нужны очень большие давления, чтобы достичь заметного смещения равновесия. И наоборот, если ΔV по абсолютному значению достаточно велико, сдвиг равновесия может быть вызван малым давлением.

Если из системы непрерывно удалять продукт реакции SO_3 , что равнозначно уменьшению его концентрации, то система, стремясь увеличить концентрацию SO_3 , обусловит постоянное смещение равновесия вправо и реакция может дойти до конца.

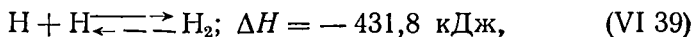
Принцип Ле Шателье дает богатую информацию о равновесных системах. Зная способы смещения равновесия, можно управлять течением химических процессов. Однако принципом Ле Шателье надо пользоваться с осторожностью, помня, что при очень высоких температурах и давлениях появляются привходящие факторы (например, термическая диссоциация молекул, возможная конденсация газа и др.), способные изменить направление процесса.

В случае конденсации какого-либо газа в равновесной газовой реакционной смеси при высоких давлениях его объемом можно пренебречь, что может изменить знак или величину ΔV и как следствие направление процесса. В реакциях, где $\Delta V = 0$ и обычные давления не оказывают влияния на смещение равновесия, при очень высоких давлениях может происходить его сдвиг вследствие того, что различные газы неодинаково отклоняются от поведения идеальных газов при сильном сжатии (различная сжимаемость).

К кажущимся равновесиям принцип Ле Шателье не применим,

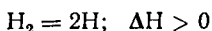
§ VI.14. Свойства веществ при высоких температурах

В соответствии с принципом Ле Шателье химические соединения, образующиеся с выделением тепла, например



устойчивы при обычных низких температурах, так как равновесие сильно смещено вправо и реакции практически необратимы. Но вещества утрачивают свою устойчивость при высоких температурах вследствие смещения равновесия от нагревания влево.

Иначе говоря, при высоких температурах химические соединения подвергаются термической диссоциации на атомы. Это следует также из рассмотрения системы



с термодинамической точки зрения. (Для системы характерно $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ и $T\Delta S > 0$.) При низких температурах эта реакция невозможна, поскольку $\Delta G > 0$, а при высоких вследствие $|T\Delta S| > |\Delta H|$ и $\Delta G < 0$ — возможна (см. § V.5). Эти рассуждения справедливы и для более высоких T , при которых последовательно происходит ионизация атомов (образуется плазма), полное удаление электронной оболочки ($T > 10^6$ °K), а затем и распад ядер.

Таким образом, при обычных температурах устойчив молекулярный водород H_2 , при высоких — становится устойчивым атомарный водород H . Уже при 3000° K образуется около 8% атомарного водорода, находящегося в равновесии с молекулярным.

Повышение температуры до нескольких десятков тысяч градусов ведет к полной диссоциации молекул на атомы и последующей их ионизации в газообразной фазе. Устанавливается новая форма равновесия между свободными атомами и их ионами, например



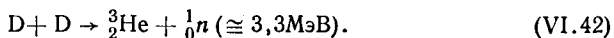
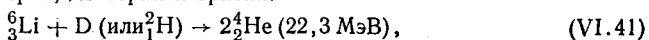
называемая *ионным равновесием в газовой фазе*. При 25 000° K атомы водорода практически полностью ионизируются и газ состоит из свободных протонов и электронов. Ионизированное состояние газа носит название *плазмы*.

Различают *низкотемпературную* плазму, газ которой частично ионизирован, и *высокотемпературную*, т. е. полностью ионизированную плазму. Например, атомные и термоядерные взрывы сопровождаются превращением веществ в высокоионизированную плазму.

Плазменное состояние рассматривается как *четвертое* состояние вещества (три других состояния — газовое, жидкое, твердое).

Солнце и звезды являются сгустками высокотемпературной плазмы. Верхний слой земной атмосферы, называемый ионосферой, также представляет собой плазму. Ионизированный газ (плазма) образуется при электрических разрядах в газах (см. § III.1), примерами которых могут служить молния, электрическая дуга, свечение неоновых рекламных трубок и люминесцентных ламп дневного освещения и пр.

Создание управляемых термоядерных реакций и постановка их на службу человечеству во многом осложняется из-за трудностей стабилизации высоко-температурной плазмы. Известно, что ядерная энергия тяжелых элементов, таких как уран, торий, освобождается в результате *деления* ядер под воздействием бомбардирующих частиц (см. § III.13) и используется для получения энергии, например в ядерных реакторах. Другой принципиальный путь высвобождения энергии ядра — ядерные реакции *синтеза*, происходящие вследствие взаимодействия ядер легких элементов. Для преодоления потенциального барьера отталкивания взаимодействующих ядра должны иметь громадную кинетическую энергию, что может быть достигнуто при температуре в несколько миллионов и более градусов, а это соответствует плазменному состоянию вещества. По этой причине ядерные реакции синтеза называются *термоядерными*. Примерами термоядерных реакций могут быть взаимодействия между ядрами дейтерия и лития, чистого дейтерия, дейтерия и трития:



Для осуществления термоядерной реакции необходима высокая температура, которая в водородной бомбе, например, достигается предварительным взрывом атомной бомбы, в результате чего развивается температура в несколько десятков миллионов градусов. Решение проблемы управления термоядерными реакциями навсегда освободило бы человечество от забот удовлетворения энергетических потребностей.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Гетерогенные равновесия, в которых не наблюдается изменения химического состава вещества при переходе из одной фазы в другую, называются *фазовыми*. Системы вода $\rightleftharpoons$ пар, лед $\rightleftharpoons$ вода $\rightleftharpoons$ пар, раствор газа в жидкости $\rightleftharpoons$ газ и пар над жидкостью, пар $\rightleftharpoons$ жидкий насыщенный раствор вещества $A \rightleftharpoons$ осадок вещества A и другие служат примерами фазовых равновесий.

В фазовых равновесиях различают *фазы* и *компоненты*. Как уже указывалось, фаза — это гомогенная часть системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Заметим, что отдельные кристаллы, например в насыщенном растворе какого-либо вещества, хотя и отделены поверхностью раздела друг от друга, образуют *одну* твердую фазу. Компонент системы — это ее составная часть, т. е. то или иное вещество, однородное в химическом отношении, которое будучи выделено из системы, способно существовать в изолированном виде неопределенно долгое время.

Система лед $\rightleftharpoons$ вода $\rightleftharpoons$ пар трехфазна, но однокомпонентна. Компонентом является вещество состава H_2O . Гомогенная система, представляющая собой смесь газов N_2 , O_2 и CO_2 (например, в воздухе), — однофазна, но трехкомпонентна, так как каждый из компонентов способен индивидуально существовать, если его выделить (например, сжижением) из системы. Насыщенный раствор хлористого натрия в воде будет двухкомпонентной системой, состоящей из H_2O и NaCl . Ионы Na^+ и Cl^- не являются компонентами системы, поскольку не могут существовать вне системы. Алло-

тропные видоизменения веществ, для которых характерно различие в структуре, температуре плавления и наличие поверхности раздела, рассматриваются как отдельные фазы, например ромбическая и моноклинная сера, кристаллические модификации металлов и т. д.

Фазовые равновесия изучаются с помощью *диаграмм состояния* (фазовых диаграмм) и *правила фаз* Гиббса.

Известно, что при температуре выше 100°C и давлении $101,3 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ (760 мм рт. ст.) вода существует в виде пара. Если понижать давление, то вода закипает при более низкой, чем 100°C , температуре и переходит полностью в пар. При давлении $101,3 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ и температуре 0°C вода замерзает, превращаясь в лед. Таким образом, при определенных условиях (температура и давление) вода существует в виде жидкости, пара или льда, либо между ними устанавливается равновесие вода $\rightleftharpoons$ лед, вода $\rightleftharpoons$ пар, пар $\rightleftharpoons$ лед, а также пар $\rightleftharpoons$ вода $\rightleftharpoons$ лед. Зависимость фазовых равновесий от температуры и давления определяется опытным путем и иллюстрируется диаграммой физического состояния. На рис. VI.7 представлена фазовая диаграмма воды в координатах давление водяных паров p — температура T . Диаграмма содержит три *фазовых поля*, разграниченных кривыми AO , OB и OC .

Кривая OC отвечает *равновесному* состоянию системы пар — жидкость (система замкнута), т. е. такому состоянию, когда скорости испарения жидкости и конденсации пара уравновешены. Содержание паров в газообразной фазе и их давление в этом случае максимальны. Такой пар называется *насыщенным*, а его давление — *давлением насыщенного пара*. Следовательно, кривая OC выражает зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от температуры. Кривая OC заканчивается в точке, соответствующей *критической температуре* ($T_{\text{кр}} = 374^{\circ}\text{C}$), выше которой жидкость не может существовать в равновесии с собственным паром. За пределами критической температуры пар называют *газом*, так как в области выше критической температуры вещество может находиться только в газообразном состоянии и ни при каких давлениях в жидкость не обращается.

Аналогично кривая AO отвечает равновесию системы пар $\rightleftharpoons$ лед и выражает собой давление насыщенного пара над твердой фазой. Для этой системы характерно превращение твердой фазы в пар (и обратно), минуя жидкую фазу. Поэтому кривая AO носит название кривой *возгонки* (сублимации).

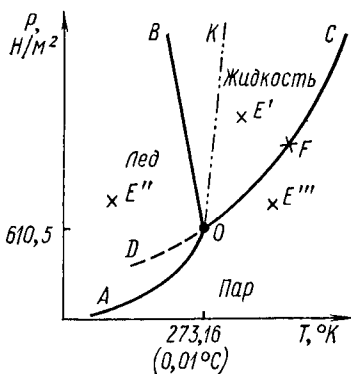


Рис. VI.7. Фазовая диаграмма воды в области невысоких давлений и температур (изображение — схематическое).

Кривая OB соответствует равновесному состоянию лед $\rightleftharpoons$ жидкость и является кривой зависимости температуры плавления льда от давления. Поскольку температура плавления льда с повышением давления в пределах до 2000 атм понижается очень незначительно, кривая OB —почти прямая линия (ее наклон на рис. V.71 сильно увеличен).

Каждое из трех фазовых полей соответствует таким значениям давления и температуры, которым отвечает устойчивое состояние какой-либо одной фазы: твердой (лед), жидкой (вода) или парообразной (пар). Если, например, поместить в условия фазового поля «Жидкость» лед или пар, то оба они превратятся в жидкость (лед растает, пары сконденсируются). Для любой точки, взятой в фазовом поле и изображающей состояние системы, например E' , можно одновременно и произвольно менять в пределах поля как температуру, так и давление, не изменяя при этом жидкого состояния воды. В таких случаях говорят о наличии у системы двух степеней свободы. Аналогично однофазные системы лед и пар в точках E'' и E''' соответствующих полей также обладают двумя степенями свободы. Степенями свободы являются параметры состояния (независимые переменные) системы: температура, давление, концентрация. Параллельно отметим, что пар в точках E' , E'' и E''' не насыщен.

Для точки F , лежащей на кривой OC , параметры которой отвечают равновесному состоянию двухфазной системы жидкость—пар, невозможно одновременно и произвольно менять температуру и давление, не нарушая равновесия, что привело бы к исчезновению какой-либо фазы. Если произвольно изменять температуру, то давление должно меняться таким образом, чтобы точка F все время оставалась на линии OC , иначе система не будет равновесной. В этих условиях давление перестает быть независимым параметром. Точно так же произвольное изменение давления делает зависимым от него изменение температуры. По этой причине равновесные системы жидкость $\rightleftharpoons$ пар, лед $\rightleftharpoons$ жидкость и лед $\rightleftharpoons$ пар обладают лишь одной степенью свободы.

Параметрам p — T , отвечающим тройной точке O на диаграмме, соответствует равновесие всех трех фаз пар $\rightleftharpoons$ вода $\rightleftharpoons$ лед. Это одно-единственное сочетание значений параметров p и T , при котором сосуществуют в равновесии вода, лед и пар, и любое изменение давления или температуры нарушает равновесие, что свидетельствует об отсутствии у такой системы степеней свободы (число степеней свободы равно нулю).

Число фаз, степеней свободы и компонентов равновесной гетерогенной системы связывается уравнением Гиббса, носящим название *правила фаз*:

$$[\Phi + C = K + 2, \quad (VI.43)$$

где Φ — число фаз; C — число степеней свободы; K — число компонентов.

Применим уравнение Гиббса к рассмотренным выше примерам. Для однофазной системы (точки E' , E'' , E''') число степеней свободы

$$C = K + 2 - \Phi, \text{ т. е. } C = 1 + 2 - 1 = 2.$$

Для двухфазной системы (точки на кривых OA , OB , OC)

$$C = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 2 = 1.$$

Аналогично для трехфазной системы (точка O)

$$C = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 3 = 0.$$

Число степеней свободы определяет *вариантность* системы. При $C=1$ система *одновариантна* (моновариантна); при $C=2$ — *двухвариантна* (синонимы: дивариантна, бивариантна); при $C=0$ — *безвариантна* (синонимы: инвариантна, нонвариантна, нульвариантна).

Фазовые переходы (испарение, сублимация, плавление, конденсация и т. д.) термодинамически, т. е. в энергетическом отношении, описываются уравнением Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T\Delta V}, \quad (\text{VI.44})$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}$ — молярная (удельная) теплота фазового перехода (тепловой эффект испарения, конденсации и др.), ккал/моль, (ккал/кг); T — температура фазового перехода, °К; ΔV — изменение молярного (удельного) объема при переходе ($=V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}$), м³/моль (м³/кг); dp/dT — производная от давления p по температуре T , которая может рассматриваться как тангенс угла наклона, образованного касательной к кривой (например, к OC или OA) и осью абсцисс, т. е. отношение приращения давления к приращению температуры.

Рассмотрим некоторые фазовые переходы. Для превращения жидкостей в пар требуется подвод тепла (система поглощает тепло и $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$, см. § V.2). Объем образующегося пара больше объема испарившейся воды, и поэтому $\Delta V > 0$. При $\Delta H_{\text{ф.п}}$ и $\Delta V > 0$ dp/dT также > 0 . Это означает, что равновесные давление p и температура T изменяются в одинаковом направлении, т. е. с ростом температуры растет и давление (кривая OC поднимается вверх, см. рис. VI.7). Приведенные рассуждения объясняют повышение температуры кипения при увеличении давления. Так, если $dp/dT > 0$, то и $dT/dp > 0$, иначе говоря, справедливо утверждение: с ростом давления повышается температура фазового перехода. Поскольку кипение начинается при давлении водяных паров, равном внешнему давлению (а оно в рассматриваемом случае повышено), то достижение более высокого давления повлечет за собой необходимость дополнительного нагревания. По аналогичным причинам кривая сублимации AO также поднимается вверх.

Переход твердой фазы в жидкую (плавление льда) связан с поглощением тепла $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$ и уменьшением объема $\Delta V < 0$ (объем воды меньше, чем объем льда той же массы). Из этого следует, что $dp/dT < 0$, а значит, и $dT/dp < 0$, т. е. равновесные параметры p и T изменяются в противоположных направлениях. Практически это означает, что с ростом давления температура плавления льда понижается (кривая OB отклоняется влево, см. рис. VI.7). К такому же выводу можно прийти, воспользовавшись принципом Ле Шателье: с увеличением давления образуется фаза, занимающая меньший объем, т. е. с повышением давления лед должен плавиться все в большей мере, что равнозначно снижению температуры плавления.

Кривая OB отражает одну из аномалий воды, заключающуюся в том, что объем твердой фазы (льда) больше объема жидкой фазы, т. е. $V_{\text{т}} > V_{\text{ж}}$. Аналогичное явление известно для висмута и некоторых сортов чугуна. Для других тел $V_{\text{т}} < V_{\text{ж}}$, и переход из кристаллического состояния в расплав сопровождается увеличением объема, $\Delta V > 0$. Фазовый переход твердое — жидкое для них характеризуется dp/dT (и dT/dp) > 0 , что ведет к смещению кривой OB в положение OK (отклонение вправо, см. рис. VI.7).

Координаты на диаграмме состояния (см. рис. VI.7) $610,5 \text{ Н/м}^2$ и $0,01^\circ \text{C}$, отвечающие тройной точке O и соответствующие равновесию трех фаз, относятся к такому состоянию жидкой фазы (воды), когда она не содержит растворенного в ней воздуха. В обычных условиях вода насыщена воздухом и лед находится в равновесии с водой при 0°C и давлении $101,3 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$. Линия OD характеризует неустойчивое состояние системы переохлажденная вода $\rightleftharpoons$ пар, для которой давление паров выше, чем для стабильной фазы (льда) в этих условиях.

Нарушение равновесия означает исчезновение той или иной фазы и, следовательно, изменение числа фаз. Исчезает та фаза, давление пара которой выше. Например, понижение температуры ниже $0,01^\circ \text{C}$, т. е. сдвиг от точки O влево, приводит к замерзанию воды (исчезает жидкая фаза), так как давление пара над ней окажется выше, чем над льдом; и наоборот, повышение температуры сверх $0,01^\circ \text{C}$ вызовет таяние льда по той же причине.

Для случаев, когда давление постоянно и, следовательно, не влияет на состояние равновесия (металлургические процессы) или когда компоненты системы нелетучи и состоят только из конденсированных (твердых и жидких) фаз, на которые небольшие изменения давления практически не оказывают влияния, уравнение правила фаз запишется следующим образом:

$$\Phi + C = K + 1, \quad (\text{VI.45})$$

где исключено одно независимое переменное. Такой же вид имеет уравнение правила фаз и при постоянной температуре.

Приведем некоторые примеры фазовых равновесных систем (табл. VI.2).

Табл. VI.2. Фазовые равновесные системы

Система	Число		
	фаз	компонентов	степеней свободы
Насыщенный раствор соли (осадок — раствор — пар)	3	2	1
Насыщенный раствор двух солей * (осадки — раствор — пар)	4	3	1
Вода — сероуглерод (две жидкости — пар)	3	2	1
Металл в точке плавления (кристаллы — расплав — пар)	3	1	0

* Соли не взаимодействуют.

ГЛАВА VII. РАСТВОРЫ

Всякий раствор состоит по крайней мере из двух компонентов: вещества — растворителя и растворяемого вещества. Растворителем обычно считают то вещество, которое, образуя раствор, не меняет своего агрегатного состояния либо присутствует в большем количестве. Однако такой подход в ряде случаев неправилен. Так, например, высококонцентрированные растворы солей представляют собой растворы воды в раздвинутой и разупорядоченной кристаллической решетке электролита (М. Сухотин). Понятия «растворитель» и «растворяемое вещество» имеют, таким образом, реальный смысл для сильно разбавленных растворов.

Характерной чертой растворов (точнее, *истинных растворов*) является диспергирование веществ — компонентов раствора до состояния молекул, ионов или атомов. Такие системы называют *молекулярно-дисперсными*. Это сообщает растворам свойство однородности, что позволяет отнести их к гомогенным системам. Следовательно, истинные (или просто) растворы — гомогенные молекулярно-дисперсные системы.

РАСТВОРЫ КАК СИСТЕМЫ

Растворы обладают признаками как химических соединений (химических систем), так и механических смесей (физических систем).

Общее между механическими смесями и растворами состоит в том, что и те и другие могут быть переменного состава, тогда как у химических соединений состав обычно постоянен. В растворах и смесях компоненты, их образующие, не утрачивают своих индивидуальных свойств (например, кислород остается самим собой при растворении его в воде); в химических же соединениях свойства первоначально взятых веществ не сохраняются. Вместе с тем растворы отличаются от смесей. Первые — гомогенны (это их приближает к химическим соединениям), вторые — гетерогенны. Кроме того, ряд явлений, возникающих при растворении (в отличие от смесей), указывает на химическое взаимодействие растворителя с растворяемым веществом: тепловые эффекты;

Табл. VII.1. Типы растворов, представляющих собой гомогенные системы

Раствор	Исходное агрегатное состояние		Обозначение систем	Примеры двухкомпонентных растворов
	растворителя	растворяемого вещества		
Газовый	Газообразное	Газ	$G - G^*$	Кислород — гелий
		Жидкость	$G - G$	Пары эфира — индифферентный газ (инертный, азот и др.)
		Твердое вещество	$G - G$	Пары иода — индифферентный газ
Жидкий	Жидкое	Газ	$G - Ж$	Газированная вода
		Жидкость	$Ж - Ж$	Спирт в воде, вода в спирте
		Твердое вещество	$T - Ж$	Соль в воде
Твердый	Твердое	Газ	$G - T$	Водород в палладии
		Жидкость	$Ж - T$	Ртуть в серебре (амальгама)
		Твердое ** вещество	$T - T$	Серебро в золоте

* Газовые растворы в советской физико-химической литературе принято называть газовыми смесями.

** Исходным состоянием компонентов твердого раствора $T - T$ является их расплав.

выделение из растворов кристаллов, в состав которых входит вода (кристаллогидраты); сжатие растворов и др. Такие двойственные признаки у растворов позволяют отнести их к *физико-химическим системам*. Раствор приходит в устойчивое состояние лишь после того, как в нем произойдут физико-химические превращения.

Следовательно, *раствор* можно определить как *гомогенную физико-химическую систему*, образованную из двух или более компонентов (соотношение которых может быть переменным) и достигшую энергетически устойчивого ¹ равновесного состояния в результате возможных взаимодействий между частицами, ее составляющими.

В зависимости от агрегатного состояния растворы могут быть газовые, жидкие и твердые (табл. VII.1).

Жидкие растворы наиболее распространены. Все природные воды (морская, речная, озерная, подземная) представляют собой растворы различных веществ. Жидкие солевые растворы содер-

¹ По отношению к пересыщенным растворам, следует употребить фразу: «систему... достигшую метастабильного равновесия...»

жаты в клетках животных и растительных организмов, в среде которых протекают биологические реакции. В лабораторной практике, химической технологии, холодильном деле, различных промышленных производствах широко применяются жидкие растворы. В данной главе будут рассмотрены жидкие растворы.

В *газовых растворах* (смесьях) наблюдается неограниченная взаимная растворимость газов, обусловленная слабым межмолекулярным взаимодействием. Растворимость в газах жидких и твердых тел возрастает с увеличением давления, когда плотность газов приближается к плотности жидкостей и проявление сил адгезии становится ощутимым.

Из *твердых растворов* весьма важны системы Т — Т, образующиеся при сплавлении некоторых металлов. Они рассматриваются в гл. VIII и IX.

Таким образом, растворителем обычно является жидкость или твердое вещество, а растворяемым — вещество в любом агрегатном состоянии: жидком, твердом или газообразном.

§ VII.1. Физическая и сольватная теории растворов

Как уже отмечалось, по ряду признаков растворы могут быть расценены как физические системы. Некоторые свойства растворов, например осмотическое давление, понижение температуры замерзания и другие (см. § VII.7—VII.9), зависят не от природы растворенного вещества, а от числа частиц, находящихся в растворе. Эти факты позволили сформировавшейся к концу XIX в. *физической теории растворов* рассматривать их как смеси и отрицать *химическое* взаимодействие растворителя с растворяемым веществом.

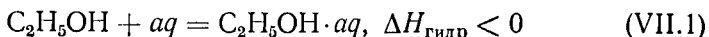
Д. И. Менделеев в работах «Рассуждение о соединении спирта с водой» (1865) и «Исследование растворов по удельному весу» (1887) пришел к противоположному выводу о том, что растворитель не является индифферентной средой, а взаимодействует с растворяемым веществом (*химическая, или сольватная, теория*).

Действительно, растворение в воде спирта или серной кислоты ведет к разогреванию раствора, что указывает на взаимодействие компонентов раствора. Помимо энергетического эффекта, растворение веществ в ряде случаев сопровождается сжатием растворов (явление *контракции*) за счет образования продуктов взаимодействия. Например, для получения 1000 мл спирта крепостью 40 об. % требуется израсходовать 400 мл безводного спирта и 633 мл воды, общий объем которых на 33 мл больше объема раствора. Наконец, образование окрашенных ионов, например $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, из бесцветной безводной соли CuSO_4 также свидетельствует о взаимодействии компонентов раствора.

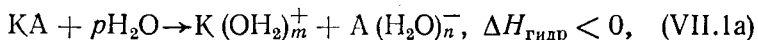
Процесс взаимодействия растворителя с растворяемым веществом называется *сольватацией*, а продукты взаимодействия — *сольватами*. Если растворителем является вода, процесс носит

название *гидратации*, а продукты — *гидратов*. Изучение сольватов (гидратов) показало, что они представляют собой образования из молекул (рис. VII.1, а) или молекул и ионов (рис. VII.1, б, в), между которыми проявляются вандерваальсовы силы (особенно, если молекулы полярны) либо возникают водородные и донорно-акцепторные связи, например при ионно-дипольном взаимодействии. В последнем случае ионы связаны с молекулами воды в *аквакомплексы* (см. § VII.11 и XIV.2).

Из рисунка видно, что молекулы воды образуют так называемую *гидратную оболочку* вокруг центральной частицы (молекулы или иона). Гидратация может быть описана с помощью химических уравнений, например



или



где *aq* (произносится *аква*) — неопределяемое (или большое) количество воды; $C_2H_5OH \cdot aq$ — гидрат; $K(OH_2)_m^+$ и $A(H_2O)_n^-$ — аквакомплексы; *m* и *n* — координационные числа гидратации, $m + n = p$; $\Delta H_{\text{гидр}}$ — теплота гидратации.

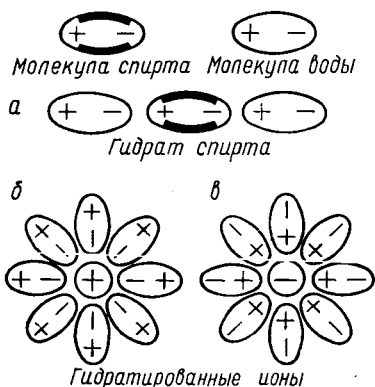


Рис. VII.1. Схема гидратации полярных молекул и ионов:

а — межмолекулярное ориентационное взаимодействие; б, в — ионно-дипольное взаимодействие (б — донорно-акцепторное, в — за счет проявления водородных связей).

за пределы первой гидратной сферы и вызывать искажение структуры последующего за первым слоем окружения молекул — *промежуточная сфера*. При достаточном количестве растворителя за промежуточной сферой следует свойственная растворителю (неискаженная) структура. Эта зона может рассматриваться как

третья структурная зона, отличная как от первой, так и от второй. Ионно-дипольное взаимодействие ведет к уплотнению растворителя вокруг ионов и обычно сопровождается сжатием раствора (явление контракции).

Сольватация — экзотермический процесс. Сольваты (гидраты) не являются химическими соединениями, поскольку в химических соединениях связь ковалентная или ионная, а в гидратированных ионах и молекулах осуществляется донорно-акцепторная или водородная связь, либо связь слабыми вандерваальсовыми силами. Для ряда сольватов (гидратов) не сохраняется постоянный состав, он может меняться с изменением концентрации и температуры. С повышением концентрации вещества или ростом температуры число молекул воды, входящих в гидрат (или аквакомплекс), снижается вследствие уменьшения доли растворителя в растворе и ослабления ориентационного взаимодействия, связанного с усилением теплового движения (см. § IV. 11). Например, при различной концентрации трехоксида серы из водного раствора при охлаждении выпадают кристаллы состава $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. Для спирта установлены гидраты состава $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Эти относительно нестойкие соединения растворителя с растворенным веществом, способные существовать только в растворе, находятся в подвижном равновесии друг с другом и продуктами их распада, так что раствор являет собой динамически равновесную систему.

При высоких концентрациях ионов в растворе может наступить состояние, когда все молекулы растворителя будут связаны в первичные сольватные оболочки. Достижение раствором этого состояния характеризуется как *граница полной сольватации* (К. Мищенко, А. Сухотин). При дальнейшем повышении концентрации электролита выпадают кристаллы, которые у многих веществ содержат в своем составе воду и поэтому называются *кристаллогидратами* (в общем случае — *кристаллосольватами*), например $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др. Кристаллогидраты способны к индивидуальному (в изолированном виде) существованию, что обусловлено прочностью их аквакомплексов (для приведенных примеров соответственно $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ и $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$).

С изменением концентрации меняется внутренняя структура растворов. Для разбавленных водных растворов она определяется структурой растворителя, для концентрированных — главным образом структурой второго компонента, так как в последнем случае вода растворена в веществе. Молекулы воды распределяются в разупорядоченной кристаллической решетке вещества, частицы которого раздвинуты в пространстве. При высокой концентрации многозарядных ионов происходит структурирование растворителя.

Следовательно, сольватная теория подразумевает *образование раствора* как следствие взаимодействия между частицами его

компонентов и существование как результат обменного взаимодействия между всеми частицами, в том числе и вновь возникшими в процессе растворения. Таковы основные положения гидратной теории растворов.

К растворам приложима как физическая, так и гидратная теория. Для сильно разбавленных растворов, где сольватация не оказывает заметного влияния на структуру и свойства растворителя, или, например, для растворов неполярных жидкостей, где сольватация не имеет места, применима физическая теория. Водные растворы, в которых второй компонент — полярное вещество или ионное соединение, удовлетворительно описываются гидратной теорией. Поэтому современная теория растворов является синтезом физической и химической теорий.

§ VII.2. Энергетические процессы при растворении

Растворение твердого вещества в жидком растворителе требует затраты энергии на разрушение кристаллической решетки $\Delta H_{\text{реш}}$ и последующее распределение частиц растворенного вещества в массе раствора (диффузию). Образующиеся молекулы

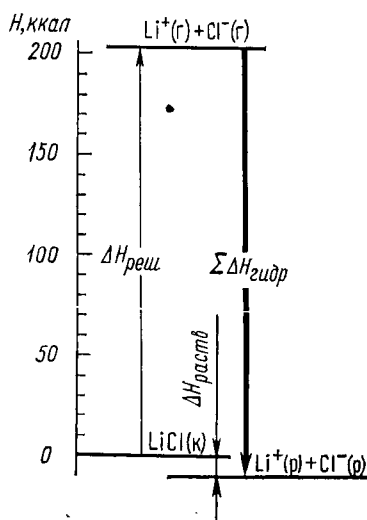


Рис. VII.2. Энтальпийная диаграмма, характеризующая энергетические эффекты растворения ионного соединения LiCl.

или ионы (в случае, если растворяемое вещество электролит) претерпевают в водной среде гидратацию, сопровождающуюся выделением энергии $\Delta H_{\text{гидр}}$. Вследствие того что значение величины теплового эффекта диффузии в сравнении с $\Delta H_{\text{реш}}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}$ мало, им можно пренебречь.

Тепловой эффект растворения зависит, таким образом, от соотношения затрачиваемой энергии на разрушение кристаллической решетки и выделения энергии, вызванного сольватацией.

Тепловой эффект растворения ΔH_r , или изменение энтальпии, отрицателен, если эффект сольватации превышает энергетические затраты на разрушение кристаллической решетки (тепло выделяется, рис. VII.2), и наоборот. При растворении жидкости в жидкости энергетическая составляющая разрушения кристал-

лической решетки отсутствует и ΔH_r , называемая в этом случае *теплотой смешения*, определяется в основном эффектом сольватации.

Поскольку одним из факторов, обуславливающих величину

теплоты растворения, является сольватация, а полнота последней зависит от температуры и разведения, тепловой эффект растворения с повышением температуры при постоянном количестве растворяемого вещества уменьшается и увеличивается при разведении, пока количество растворителя не станет бесконечно большим, т. е. когда дальнейшее разведение раствора практически не влияет ни на величину теплового эффекта, ни на изменение концентрации вещества. Многообразие условий растворения позволяет определить теплоту растворения (тепловой эффект) как теп-

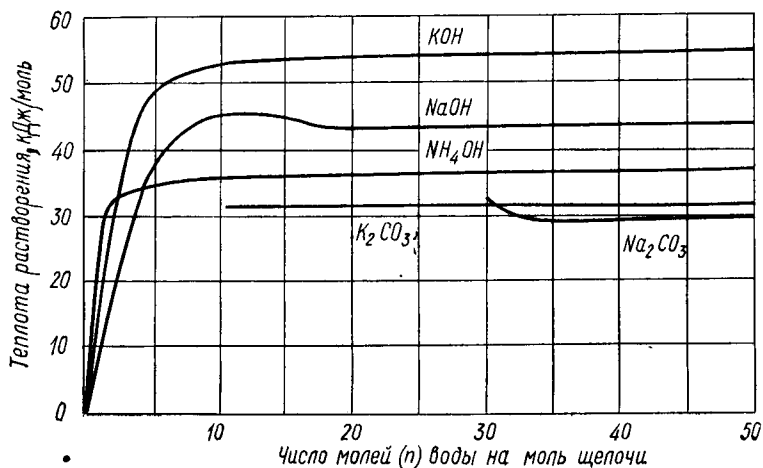


Рис. VII.3. Интегральная теплота растворения ΔH некоторых щелочей в воде при 18°C .

лоту, получающуюся в результате любого процесса растворения, обычно относимую к единице массы вещества. Тепловой эффект, отнесенный к 1 молю вещества, называется *молекулярной тепловой растворения*.

Теплоту растворения 1 моля вещества, определенную при таком большом объеме раствора, когда дополнительное растворение 1 моля вещества не вызывает заметного изменения концентрации раствора, называют *дифференциальной*. Она зависит от концентрации раствора.

В практике химических расчетов чаще пользуются *интегральной* теплотой растворения, представляющей собой суммарный тепловой эффект растворения определенного количества вещества (обычно 1 моль) в том или ином количестве растворителя (n молей). Интегральная теплота растворения есть разность между энтальпией H раствора (конечное состояние) и суммой энтальпий воды H_0 и растворяемого вещества H_1 (исходное состояние):

$$\Delta H_{\text{р.инт}} = H - (nH_0 + H_1). \quad (\text{VII.2})$$

В химических справочниках приводится интегральная теплота растворения как изменение энтальпии ΔH в процессе исходное состояние — конечное состояние при образовании водных растворов. Например, для едкого кали КОН в зависимости от числа молей воды n на 1 моль щелочи $\Delta H_{р.инт}$ принимает значения:

n	5	10	50	100	200	800	6400
$\Delta H_{р.инт}$, кДж/моль	—48,30	—52,31	—53,45	—53,45	—53,49	—53,65	—53,86

Характер зависимости интегральной теплоты растворения от количества растворителя, а также зависимость ΔH_p от природы вещества приведены на рис. VII.3.

В термодинамическом отношении процессы растворения обусловлены как энтропийным фактором $T\Delta S$ [при растворении энтропия S обычно увеличивается, поскольку имеет место распределение молекул растворяемого вещества в гораздо большем объеме, чем оно занимало до растворения, см. § V.5 и уравнение (V.16)], так и энтальпийным ΔH . Например, растворение $\text{NaCl}_{(к)}$ в воде сопровождается затратой энергии на разрушение решетки, равной 752 кДж/моль, которая не компенсируется выделяющейся энергией ионной гидратации, составляющей 747 кДж. Уменьшение свободной энергии ΔG системы и, следовательно, возможность растворения здесь, как и в ряде других случаев, связано с ростом энтропии ΔS .

Если растворение веществ происходит с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), например при значительном упорядочении структуры раствора за счет образования аквакомплексов, то сказывается решающее влияние энтальпийного фактора. При этом $\Delta H < 0$, а его абсолютное значение достаточно велико вследствие возникновения новых связей (см. § V.5), что ведет к $\Delta G < 0$.

Преимущество чаще остается за энтропийным фактором.

§ VII.3. Способы выражения концентрации растворов

Концентрация, или состав, растворов является основной их характеристикой. Она выражает соотношение количеств растворяемого вещества и растворителя или растворяемого вещества и всего раствора в *весовых* либо *объемных* единицах или мольных долях (табл. VII.2).

Ряд современных отраслей промышленности нуждается в особо чистых материалах, где содержание примесей строго ограничено (например, в промышленности полупроводниковых материалов они не должны превышать одного атома на миллиард атомов основного вещества). Особо чистыми должны быть реакторные материалы в атомной промышленности, рабочие тела в лазерах (оптических квантовых генераторах), люминофоры и т. д. (см. также § VIII.5).

В технологии производства этих материалов, а также при исчислении содержания микроэлементов в почве пользуются микро-, ультра микро- и субмикроконцентрациями (табл. VII.3), где вещество соответственно измеряется миллионными долями грамма (микрограммами — мкг), миллиардными (нанограммами — пг) и триллионными (пикограммами — пг). Для удобства выражения микроконцентраций пользуются обозначением *ppm* (в частях на миллион частей), ультрамикроконцентраций — *ppb* (в частях на миллиард частей).¹

¹ Обозначения *ppm* и *ppb* происходят от начальных букв выражений *part per million* и *part per billion* (амер. миллиард).

Табл. VII.2. Способы выражения состава растворов

№ п.п.	Способ выражения состава	Обозначение концентрации	Количество растворимого вещества x	Количество растворителя Φ	Количество раствора P	Соответствует концентрации
1. Весовые проценты	вес. %, или %	г	$\Phi = 100 - x$ г	$P = 100$ г	$x\%$	
2. Объемные проценты	об. %	мл	$\Phi \geq 100 - x$ мл	$P = 100$ мл	$x\%$	
3. Молярность	M	моль	до 1 л	$P = 1$ л	x моль, xM	
4. Нормальность	n	г-экв	до 1 л	$P = 1$ л	$x n$	
5. Моляльность	m	моль	$\Phi = 1000$ г	$P = 1000 + Mx$ г*	$x m$	
6. Молярная доля	N_x, N_y	моль	$\Phi = y$ моль	$P = x + y$ моль	$N_x = x/(x + y)$ $N_y = y/(x + y)$ $N_x + N_y = 1$	
7. Молекулярные проценты	мол. %	моль	$\Phi = y = 100 - x$ моль	$P = x + y = 100$ моль	x мол. % y мол. % $x + y = 100$	
8. Титр	T	г	до 1 л	$P = 1$ л	$T = 0,001 \cdot x$ г/мл	
9. Сольватное число	h	моль	y моль	$P = x + y$ моль	$h = y/x$	
10. Плотность	d	Находится по таблицам как $f'(d)$			$x\%$	

* Здесь M — молекулярный вес растворимого вещества.

§ VII.4. Растворы твердых веществ в жидкостях (системы Т — Ж)

Хотя растворителями могут быть самые разнообразные жидкости, в большинстве случаев имеют дело с водными растворами. Разные вещества растворяются в воде в различной степени. *Мерой их растворимости является концентрация насыщенного раствора*, т. е. такая концентрация, при которой осадок, образованный растворимым веществом, находится в равновесии с жидкостью (при этом новая порция вещества, внесенная в раствор, растворяться не будет). Раствор, концентрация которого меньше насыщенного, называется *ненасыщенным*, больше — *пересыщенным*.

Табл. VII.3. Способы выражения концентраций
и соотношения между ними

Весовые части на 1 мл	%, 10^{-2} *	ppm (ppm), 10^{-6}	ppM (ppb), 10^{-9}
<i>Обычные концентрации</i>			
$> 0,1$ мг	$> 0,01$	> 100	$> 10^5$
<i>Микроконцентрации</i>			
$0,1 \div 100$ мкг	$10^{-5} \div 10^{-2}$	$0,1 \div 100$	$10^3 \div 10^5$
<i>Ультрамикроконцентрации</i>			
$0,1 \div 100$ нг	$10^{-8} \div 10^{-5}$	$10^{-4} \div 0,1$	$0,1 \div 100$
<i>Субмикроконцентрации</i>			
$0,1 \div 100$ пг	$10^{-11} \div 10^{-8}$	$10^{-7} \div 10^{-4}$	$10^{-4} \div 0,1$

* Существует также аналогичный способ выражения концентрации в промилле (‰, 10^{-3}) и мг. % (число миллиграммов вещества на 100 г).

Для насыщенного раствора $\Delta G = 0$, поскольку система равновесная, для пересыщенного — $\Delta G > 0$ и система находится в метастабильном (неустойчивом) равновесии. В ряде случаев достаточно, например, внесения частицы какого-либо твердого тела, чтобы избыток растворенного вещества выделился в виде кристаллов; при этом ΔG убывает до нуля.

Растворимость выражают числом граммов вещества (обычно безводного), растворяющихся в 100 г растворителя (реже — раствора) при данных условиях. Используются и другие единицы растворимости: моль на литр раствора, моль на 1000 г растворителя, проценты и т. д. Вещества, растворимость которых больше или равна 1 г на 100 г растворителя, считаются растворимыми, менее 0,01 г — нерастворимыми (точнее, практически нерастворимыми, так как абсолютно нерастворимых веществ нет). Растворимость веществ зависит от их природы и природы растворителя, температуры и практически не зависит для твердых (и жидких) веществ от давления, поскольку изменение объема ΔV при растворении близко к нулю ($\Delta V \approx 0$).

Природа компонентов раствора сказывается на соотношении сил когезии (сил, проявляющихся между частицами кристалла твердого вещества) и адгезии (сил взаимодействия между молекулами растворителя и растворяемого вещества, см. § IV.11 и IV.12). При этом возможны варианты: 1) когда молекулы растворителя P и растворяемого вещества B близки между собой по своей природе (а — кристаллы ионных или полярных веществ в полярных жидкостях, б — неполярные вещества в неполярных или слабополярных жидкостях) и 2) когда природа молекул B и P сильно отличается (а — неполярные вещества в полярных

жидкостях и б — ионные и полярные соединения в неполярных или слабополярных растворителях).

В первом случае энергии адгезионного взаимодействия между частицами $B-P$, с одной стороны, и когезионного взаимодействия частиц $B-B$ и $P-P$, с другой, обычно мало разнятся, что и обуславливает растворимость веществ. Такова растворимость нафталина или парафина в бензоле и эфире (вариант 1, б) или

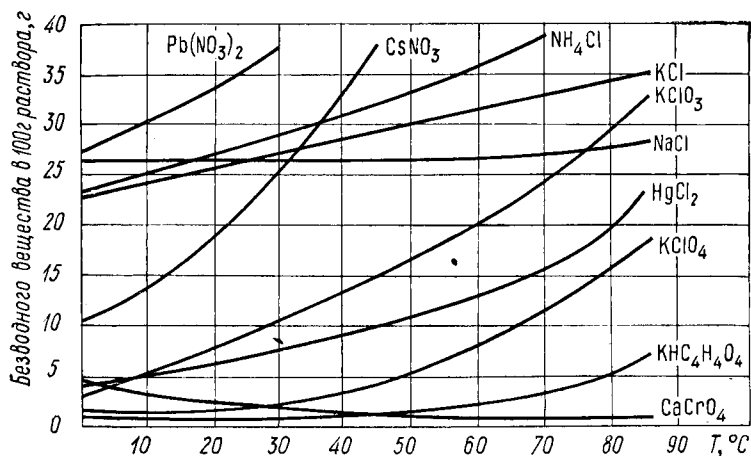


Рис. VII.4. Кривые растворимости для некоторых безводных солей.

растворимость солей в воде (вариант 1, а); если энергия связи между ионами в кристалле (вариант 1, а) меньше энергии гидратации ионов — тепло выделяется, незначительно превосходит ее — тепло поглощается. Если же энергия связи ионов в кристалле (энергия кристаллической решетки) значительно превышает энергию ионно-дипольного взаимодействия, растворения вещества не происходит ($AgCl$, CdS , PbI_2 и другие ионные соединения в воде). Следует отметить, что энергия взаимодействия в варианте 1,а гораздо больше, чем в 1,б, причем ΔH_p в варианте 1,б весьма незначительна.

Во втором случае адгезионное взаимодействие $B-P$ существенно меньше, чем силы когезионного сцепления частиц $B-B$ и $P-P$, поэтому растворения не наблюдается или оно мало. Слабые вандерваальсовы силы, например между частицами нафталина (или парафина) и воды, не достаточны ни для отрыва молекул от массы вещества B , ни для преодоления сил сцепления частиц $P-P$ (вариант 2, а). Аналогично в неполярных (бензол) или слабополярных (эфир) жидкостях ведут себя ионные и полярные соединения твердых веществ. Например, хлорид натрия в бензоле не образует истинного раствора, а его частички состоят из многих миллионов молекул (вариант 2, б).

Приведенные рассуждения позволяют сделать обобщение: твердые вещества, образованные неполярными или слабополярными молекулами, растворяются в неполярных (слабополярных) жидкостях и, наоборот, кристаллы веществ, состоящие из ионных или полярных молекул, легко растворяются в полярных растворителях. *Подобное растворяется в подобном* — гласит старое алхимическое правило.

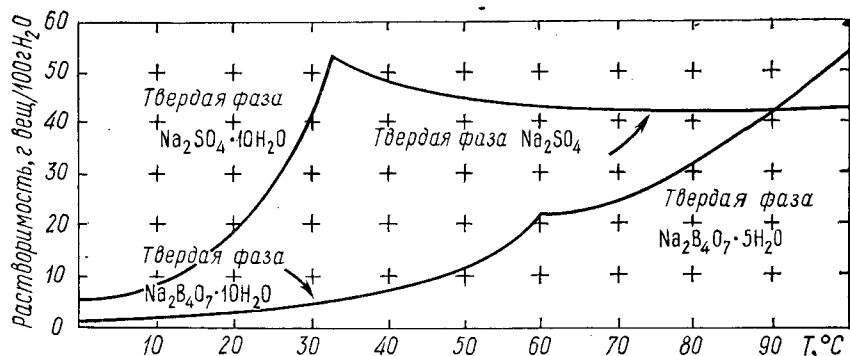


Рис. VII.5. Кривые растворимости тетрабората натрия и сульфата натрия в воде (ордината соответствует весовым количествам безводных солей).

Растворимость большинства веществ увеличивается с повышением температуры: у одних весьма резко (CsNO_3 , KNO_3), у других умеренно (KCl , NH_4Cl), у третьих (NaCl , YCl_3 , K_2CrO_4) незначительно, что можно видеть из характера изменения *кривых растворимости* (рис. VII.4), представляющих собой зависимость растворимости от температуры. Растворимость тем сильнее возрастает с повышением температуры, чем больше $|\Delta H_p|$ при положительном его значении. У некоторых веществ, например CaCrO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, растворение сопровождается выделением тепла, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье увеличение температуры снижает их растворимость. В целом изменение растворимости с повышением температуры происходит неравномерно и индивидуально для каждого вещества.

Кривые растворимости отдельных веществ имеют изломы. Так, растворимость кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. VII.5) до температуры $32,4^\circ\text{C}$ повышается. При этой температуре раствор, насыщенный по отношению к десятиводному кристаллогидрату $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, оказывается пересыщенным по отношению к безводному сульфату натрия, который выпадает в осадок, образуя новую фазу, а прежняя фаза исчезает, так как растворимость декагидрата с ростом температуры увеличивается. В отличие от декагидрата растворение безводной соли Na_2SO_4 — экзотермический процесс, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье дальнейшее нагревание ведет к уменьшению ее растворимости. Подобные изломы кривых растворимости свидетельствуют о *превращениях в твердой фазе*: переход кристаллогидрата в безводную соль (верхняя кривая на рис. VII.5), уменьшение в нем кристаллизационной воды (нижняя кривая).

§ VII.5. Растворы жидкостей в жидкостях (системы Ж — Ж)

Жидкость в жидкости может растворяться неограниченно, ограниченно или совсем не растворяться, что обусловлено природой веществ (см. § VII.4). Спирт и вода растворяются неограниченно в любых соотношениях. Вода и анилин, вода и фенол, эфир и вода растворяются ограниченно. Если взболтать эфир и воду, то они образуют два слоя: верхний эфирный — раствор воды в эфире и нижний водный — раствор эфира в воде.

Для ряда жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью с повышением температуры увеличивается растворимость одной жидкости в другой и при некоторой температуре, называемой *критической*, становится неограниченной. Для системы фенол — вода критическая температура соответствует 66°C . Для системы же эфир — вода нагревание ведет к уменьшению растворимости эфира в воде и увеличению растворимости воды в эфире.

Взаимно нерастворимые жидкости представляют собой двухфазные системы. Интересно растворение в таких системах третьего вещества, которое химически не реагирует с каждым из компонентов. Если в систему четыреххлористый углерод — вода внести, например, бром, то образуются два раствора: раствор брома в воде и раствор брома в CCl_4 . Распределение брома между несмешивающимися жидкостями характеризуется *коэффициентом распределения* K , равным отношению равновесных концентраций C_1 и C_2 брома соответственно в CCl_4 и воде, т. е. $K = C_1/C_2$. И хотя концентрация брома в каждой из фаз зависит от его количества, взятого для растворения, отношение C_1/C_2 при данной температуре остается постоянным и равным 30, т. е. $K = 30$.

В общем случае в двух взаимно несмешивающихся жидкостях растворяющееся третье вещество распределяется таким образом, что отношение его равновесных концентраций при любой данной температуре есть величина постоянная K , не зависящая от количеств взятых растворителей и растворяемого вещества (*закон распределения* Бертло и Юнгфлейш).

Коэффициент распределения K может быть определен также как отношение растворимостей данного вещества в растворителях, т. е. отношение концентраций, соответствующих насыщенным растворам.

Для каждой пары несмешивающихся жидкостей и данного третьего вещества характерен свой коэффициент распределения, меняющийся с изменением температуры. Если в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ заменить последний на сероуглерод, то значение коэффициента распределения станет равным не 30, а 80. Разные значения K для систем с различными несмешивающимися растворителями показывают, что соответствующим подбором жидкостей можно осуществлять *экстракцию* (извлечение) вещества из какой-либо фазы, обогащая им другую фазу (растворитель в этом

случае называется *экстрагентом*), откуда вещество можно получить в чистом виде. Экстракция находит широкое применение в технологических процессах различных отраслей промышленности и лабораторной практике как метод концентрирования веществ.

Известны случаи, когда значение K не сохраняется постоянным. Такое явление обусловлено ассоциацией, диссоциацией или другими изменениями молекул растворенного вещества.

§ VII.6. Растворы газов в жидкостях (системы Г — Ж)

При контакте газов с жидкостями последние поглощают (абсорбируют) их, образуя растворы газов. Растворимость газов выражают числом кубических сантиметров газа, растворяющегося при 0°C и атмосферном давлении в 1 (или 1000) см^3 растворителя (*коэффициент абсорбции α*), либо числом граммов газа, растворяющихся в 100 г растворителя при определенной температуре и парциальном давлении данного газа, равном 1 атм.

Растворимость газов в жидкостях зависит от природы растворителя и газа, температуры, давления и наличия в растворе других растворимых веществ. Эти факторы обуславливают весьма широкие пределы растворимости. Так, природа растворителя и газа может обусловить их химическое взаимодействие, диссоциацию молекул газа в растворе и пр. Растворимость таких газов велика. Например, в 1 л воды при 0°C и давлении 1 атм растворяется: HCl — 505 л, H_2S — 4,67, CO_2 — 1,71 л. Газы, не испытывающие взаимодействия с растворителем, растворяются в значительно меньшей степени. При тех же условиях в 1 л воды растворяется кислорода 48,9 мл, азота 23,5 мл, водорода 21,7 мл.

Растворимость газов в воде сопровождается экзотермическим эффектом вследствие сольватации, поэтому, согласно принципу Ле Шателье, увеличение температуры снижает их растворимость и, наоборот, снижение температуры повышает их растворимость, что видно из следующего примера:

температура, $^\circ \text{C}$	0	15	25	40	50	60
растворимость O_2 в мл/л воды	48,9	34,0	28,1	23,1	20,9	19,5

Растворимость газов в жидкостях в значительной степени зависит от давления и описывается *законом Генри*, гласящим, что *концентрация (растворимость) газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над раствором*:

$$\alpha = Kp, \quad (\text{VII.3})$$

где α — коэффициент абсорбции, выражающий растворимость газа в жидкости; p — давление; K — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы веществ.

Закон Генри применим для условий невысоких давлений и малой растворимости газов при отсутствии их диссоциации, сольватации и других изменений в растворе.

Уравнение (VII.3) может быть выведено для замкнутой системы газ — жидкость, если удовлетворяются эти условия и, следовательно, возможно приложение закона действующих масс. В системе со временем устанавливается фазовое равновесие Г — Ж, т. е. скорость растворения v_p газа в жидкости и скорость десорбции v_d его из жидкости уравниваются ($v_p = v_d$), или

$$k' C_{г.г.ф} = k'' C_{г.ж.ф}, \quad (VII.4)$$

где $C_{г.г.ф}$ и $C_{г.ж.ф}$ — соответственно концентрации газа в газовой и жидкой фазах, k' и k'' — константы скорости.

Уравнение (VII.4), приведенное к виду

$$C_{г.г.ф}/C_{г.ж.ф} = k''/k' = \text{const} \quad (VII.5)$$

(при данной постоянной температуре t), позволяет заключить, что увеличение в n раз концентрации газа в газовой фазе ($C_{г.г.ф}$), достигаемое повышением давления, ведет к росту в n раз $C_{г.ж.ф}$. Это означает, что растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению [см. уравнение (VII.3)].

Растворимость газов, находящихся в смеси, описывается *законом Генри-Дальтона*, согласно которому концентрация, или растворимость α_k , в жидкости данного компонента газовой смеси пропорциональна его парциальному давлению p_i и зависит от его природы, т. е.

$$\alpha_k = K_i p_i. \quad (VII.6)$$

Уравнение (VII.6) имеет тот же вид, что и (VII.3), но значения соответственных величин относятся не ко всему газу, а к любому его компоненту.

Растворимость большинства газов существенно снижается, если в растворе содержатся вещества, способные сольватироваться или распадаться на ионы. Например, растворимость хлора в воде и насыщенном растворе поваренной соли разнится в 7—10 раз.

Поскольку наибольшая растворимость газов в жидкостях имеет место при низких температурах и повышенном давлении, в химической технологии и лабораторной практике для увеличения растворимости газов (абсорбция хлора водой, газирование минеральных вод и т. д.) используют эти благоприятные условия. Удаление же растворенных газов из жидкостей достигается их кипячением, а из металлов — плавкой в вакууме. Нагревая насыщенные газами растворы, можно получать газы в свободном виде (например, аммиак из его водных растворов и пр.).

РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Некоторые вещества, такие как сахара, глицерин, мочевины, спирты, в растворах не распадаются на ионы, и поэтому их растворы электрический ток не проводят. Эти вещества называют *неэлектролитами*.

§ VII.7. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа

Если два раствора одного и того же вещества, но различной концентрации ($C_2 > C_1$) разделить в сосуде поршнем (рис. VII.6, а), снабженным полупроницаемой перегородкой (проницаемой для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества), то через некоторое время поршень подымется (рис. VII.6, б) в результате перехода молекул растворителя из менее концентрированного раствора в более кон-

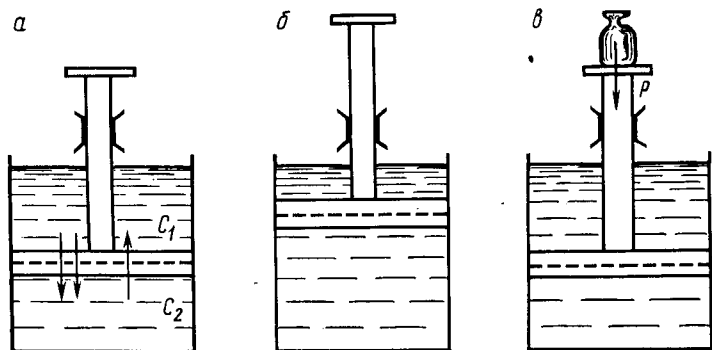


Рис. VII.6. Явление осмоса.

центрированный. При этом концентрации обоих растворов постепенно выравниваются. Такое явление называется *осмосом*. Осмос, таким образом, является диффузией молекул *растворителя* в раствор через перегородку.

Диффузия в жидкостях, как и диффузия вообще, есть самопроизвольный процесс переноса вещества, обусловленный беспорядочным тепловым движением молекул, конечный результат которого — выравнивание концентраций в растворе. В отсутствие перегородки диффузионный процесс подразумевает перемещение молекул растворенного вещества в растворителе.

Явление осмоса легко объясняется с термодинамической точки зрения. Выравнивание концентраций есть процесс увеличения неупорядоченности системы, что соответствует более вероятному ее состоянию (см. § V.5). При этом энтропия увеличивается.

Осмотическое давление возникает на границе растворов разной концентрации (или на границе раствора и растворителя) при наличии между ними полупроницаемой перегородки. В качестве последней могут быть использованы пленка не лакированного целлофана, коллодиевая пленка, специальным образом обработанная керамика и даже жидкостный слой (фенол, насыщенный водой, для воды).

Молекулы растворителя диффундируют через перегородку

в прямом и обратном направлениях (см. стрелки на рисунке). Однако число их неодинаково вследствие различной скорости. Чтобы удержать поршень в первоначальном положении, необходимо приложить силу P , компенсирующую действие осмотических сил (рис. VII.6, в), возникающих на границе между растворами. Осмотические силы, отнесенные к единице площади их действия (численно равные P/S , где S — площадь перегородки), называются *осмотическим давлением* $P_{\text{осм}}$.

Я. Вант-Гофф установил (1887) возможность описания осмотического давления разбавленных растворов с помощью законов, применяемых для идеальных газов (законы Бойля — Мариотта, Гей-Люссака, Авогадро и др.). Иначе говоря, молекулы растворенного вещества создают такое давление, какое они производили бы, находясь в газообразном состоянии при данной температуре T и занимая объем V (м^3), равный объему раствора. Исходя из этой аналогии, осмотическое давление может быть выражено (в Н/м^2) уравнением Клапейрона — Менделеева

$$P_{\text{осм}}V = nRT \quad (\text{VII.7a})$$

или

$$P_{\text{осм}} = nRT/V \quad (\text{VII.7б})$$

и

$$P_{\text{осм}} = CRT, \quad (\text{VII.7в})$$

где n — число кмоль растворенного вещества; C — молярная концентрация; R — универсальная газовая постоянная.

Таким образом, осмотическое давление прямо пропорционально концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре (*закон Вант-Гоффа*).

Закон Вант-Гоффа, как и рассмотренный ранее закон Генри, является *предельным законом*, т. е. наиболее точно описывает разбавленные растворы при некоторой бесконечно малой концентрации растворенного вещества, исключаяющей взаимодействие между его частицами. Состояние и поведение растворов в этом случае можно уподобить идеальному газу, поэтому такие растворы называют *идеальными*. Однако это не значит, что предельные законы не применимы для больших концентраций. Но в последнем случае результат требует введения поправки. В практике предельные законы применяются без существенных поправок.

Осмотическое давление зависит не от природы растворенного вещества и растворителя, а от числа частиц, находящихся в единице объема раствора (тезис, подтверждающий физическую теорию растворов). Например, 1 моль мочевины (60 г) и 1 моль глицерина (92 г), будучи растворены в равных количествах одного и того же растворителя, создают одинаковое давление. Отсюда следует, что *эквимолекулярные растворы* (растворы одинаковой молярной концентрации) имеют одно и то же осмотиче-

ское давление. Такие растворы называются *изотоническими*. Осмотическое давление может достигать громадных размеров. Так, при концентрации неэлектролита 1 моль/л и температуре 25° С $P_{\text{осм}} = 24,75 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ (24,4 атм).

Если в условиях рис. VII.6,в увеличить силу давления P , то она превысит осмотический силы. При этом будет наблюдаться обратная ($\uparrow$) диффузия молекул растворителя. Это явление носит название *обратного осмоса*. Обратный осмос широко применяется в виде *ультрафильтрации* для удаления жидкой фазы из коллоидных растворов или растворителя из растворов высокомолекулярных веществ, чем достигается их концентрирование. Осмос применяется для очистки высокомолекулярных веществ (например, белков) и коллоидов от примесей низкомолекулярных веществ, чаще всего представленных солями. Перегородка, используемая в диализе, проницаема не только для молекул растворителя, но и для солей, и непроницаема для очищаемого вещества.

С помощью осмометрического метода определяют также молекулярные веса M вещества (обычно полимеров). При известных T , $P_{\text{осм}}$ и массе m растворенного вещества рассчитывают M :

$$P_{\text{осм}} = CRT,$$

но так как

$$C = m/M,$$

то

$$M = mRT/P_{\text{осм}} \quad (\text{VII.8})$$

($m \rightarrow 0$, т. е. масса вещества берется небольшой, поскольку закон Вант-Гоффа наиболее точно описывает разбавленные растворы).

Силы осмоса во многом определяют жизнь: стенки клеток живых организмов полупроницаемы и благодаря осмотическим явлениям в них возможны процессы проникновения в клетку одних веществ и вывода других; растения обязаны осмотическому давлению всасыванием влаги и растворенных в ней солей из почвы и транспортированием их в вегетативные части. Предотвращение от порчи микроорганизмами продуктов путем приготовления солений, варенья возможно благодаря осмотическим явлениям, развивающимся на поверхности полупроницаемой оболочки микроба, клетка которого в результате односторонней диффузии теряет влагу, сморщивается и погибает вследствие отслоения протоплазмы от оболочки (плазмолиз).

§ VII.8. Давление пара растворов. Первый закон Рауля

При растворении какого-либо вещества в воде (или любом другом растворителе) активная поверхность испарения снижается вследствие того, что часть ее будет занята молекулами растворенного вещества. В результате этого будет уменьшаться

испарение растворителя и парциальное давление его насыщенных паров над раствором (система замкнутая, состояние равновесное).

Сказанное иллюстрирует следующий опыт (рис. VII.7). Если под колпак поместить два сосуда, содержащие одинаковые объемы раствора А и растворителя Б, то через некоторое время объем раствора А увеличится (правый рисунок). Это происходит потому, что под колпаком устанавливается давление, соответствующее состоянию насыщенного пара для растворителя. Этот пар

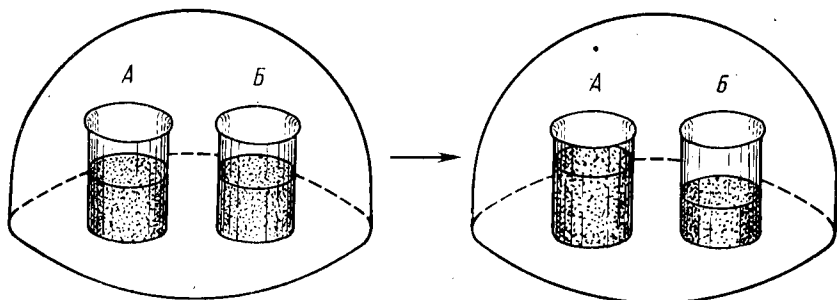


Рис. VII.7. Опыт, обнаруживающий понижение давления паров растворителя над раствором.

будет пересыщенным для раствора, поскольку давление пара над ним ниже, что вызовет его конденсацию. Убыль пара из газовой фазы повлечет за собой испарение новой порции растворителя из сосуда Б и т. д.

Рауль экспериментально установил (1887), что понижение давления насыщенного пара растворителя, находящегося в равновесии с разбавленным раствором, прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества (*первый закон Рауля*):

$$\Delta p = p_0 N_x, \quad (\text{VII.9})$$

где Δp — абсолютное понижение давления паров: $\Delta p = p_0 - p_1$; p_0 — давление насыщенных паров над чистым растворителем; p_1 — то же над раствором нелетучих веществ; N_x — мольная доля растворенного вещества (см. табл. VII.2).

Из изложенного следует, что кривая равновесного состояния насыщенный пар раствора — раствор на диаграмме состояния лежит под соответствующей кривой для чистого растворителя (рис. VII.8) и тем ниже, чем более концентрированный раствор, поскольку мольная доля N_x растворенного вещества с увеличением концентрации возрастает.

Закон Рауля имеет и другие формы выражения, например

$$\Delta p/p_0 = N_x, \quad (\text{VII.10})$$

где $\Delta p/p_0$ — относительное понижение давления пара растворителя

над раствором, которое не зависит ни от природы растворителя и растворенного вещества, ни от температуры, или

$$p_1 = p_0 N_y, \quad (\text{VII.11})$$

где N_y — мольная доля *растворителя* (см. табл. VII.2).

Здесь, как и в уравнениях (VII.9) и (VII.10), значение функции обусловлено соотношением частиц растворителя и растворенного вещества.

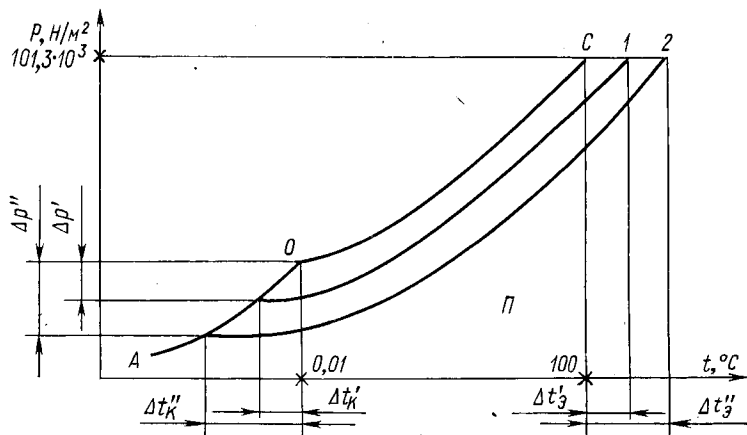


Рис. VII.8. Фрагмент диаграммы состояния воды (ср. с рис. VI.7) и растворов:

ОС — кривая давления насыщенного пара над жидкой водой; 1, 2 — то же над растворами; АО — кривая давления насыщенного пара над льдом.

Для случая раствора жидкости в жидкости давление пара каждого компонента пропорционально мольной доле компонента в растворе (значение p_0 при этом соответствует давлению пара чистого компонента при данной температуре).

Первый закон Рауля позволяет объяснить гигроскопические свойства тел. Пары влаги, конденсируясь, например на поверхности соли, могут образовывать микроскопические количества раствора. Если парциальное давление водяных паров в воздухе окажется выше давления пара раствора, то процесс конденсации влаги будет развиваться, вызывая отсыревание соли («расплывание»). Он объясняет также, почему растворы кипят при более высокой температуре, а замерзают при более низкой, чем чистый растворитель.

§ VII.9. Криоскопический и эбуллиоскопический законы Рауля

К выводу о понижении температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем можно прийти на основании следующих рассуждений. Пусть в равновесную систему вода — лед будет внесен второй компонент, например глицерин, растворяющийся в жидкой фазе, но практически не испаряющийся и не переходящий в твердую фазу. Введение глицерина в воду вызо-

вет падение давления пара над раствором, что произойдет за счет конденсации части паров. Поскольку конденсация пара — экзотермический процесс, то равновесие вода — лед будет нарушено в результате повышения температуры и как следствие таяния льда. Чтобы систему привести в исходное состояние, температуру надо понизить. Иначе говоря, температура замерзания (кристаллизации) растворов ниже, чем у чистого растворителя. К этому же заключению можно прийти, рассматривая рис. VII.8.

На диаграмме состояния воды и растворов (см. рис. VII.8) это будет соответствовать пересечению линий 1 и 2 давления пара растворов с линией OA давления пара твердого растворителя в точках соответственно на $\Delta t'_k$ и $\Delta t''_k$ ниже $0,01^\circ\text{C}$. Причем $|\Delta t''_k| > |\Delta t'_k|$, поскольку концентрация раствора 2 больше концентрации раствора 1.

Необходимо учитывать, что кривая OA от введения вещества в раствор не смещается, так как при замерзании растворов (до определенного предела концентраций) сначала выпадают кристаллы чистого льда (см. рис. IX.7, фазовое поле II).

Из изложенного следует, что абсолютное понижение температуры кристаллизации Δt_k растворов прямо пропорционально их концентрации m , т. е.

$$\Delta t_k = K_k m, \quad (\text{VII.12})$$

где m — моляльная концентрация (см. табл. VII.2); K_k — коэффициент пропорциональности, или *криоскопическая константа*; соответствует понижению температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000 г растворителя.

Величина криоскопической константы зависит не от природы растворенного вещества, а от природы растворителя (табл. VII.4); для воды она равна $1,86^\circ$.

Табл. VII.4. Криоскопические и эбуллиоскопические постоянные некоторых веществ

Растворитель	Константа	
	$K_k, ^\circ\text{C}$	$K_g, ^\circ\text{C}$
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,07	2,57
Фенол	7,27	3,60
Уксусная кислота	3,9	3,07
Этиловый спирт	—	1,04
Хлороформ	4,9	3,80
Четыреххлористый углерод	29,8	5,3

Уравнение (VII.12) представляет собой математическое выражение *второго (криоскопического)*¹ закона Рауля.

Известно, что жидкости закипают при давлении их насыщенных паров, равном внешнему. Из рис. VII. 8 видно, что давление паров растворов 1 и 2 достигает атмосферного давления ($p = 101,3 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$) при температуре выше 100°C соответственно на $\Delta t'_3$ и $\Delta t''_3$. По аналогичным причинам

$$\Delta t_3 = K_3 m, \quad (\text{VII.13})$$

где Δt_3 — повышение температуры кипения; K_3 — *эбуллиоскопическая константа* (молекулярное повышение температуры кипения), равная для воды $0,52^\circ$ (см. табл. VII.4).

Соотношение (VII.13) известно как *второй (эбуллиоскопический)*² закон Рауля.

Физический смысл констант K_k и K_3 как величин, тождественных Δt_k и Δt_3 , т. е. $K_k = \Delta t_k$ и $K_3 = \Delta t_3$ при $m=1$, что вытекает из уравнений (VII.12) и (VII.13), не может быть пояснен. Это связано с тем, что криоскопический и эбуллиоскопический законы Рауля носят предельный характер и строгое их выполнение наблюдается лишь для разбавленных растворов. Поэтому значения констант K_k и K_3 определены путем *экстраполирования* опытных данных для очень разбавленных растворов.

Эквимолекулярные растворы неэлектролитов вызывают одинаковое повышение Δt_3 и понижение Δt_k , что объясняется равной концентрацией частиц (молекул).

Второй закон Рауля используют для определения молекулярного веса веществ (*методы криоскопии и эбуллиоскопии*). Пусть l г неэлектролита растворены в L г растворителя, тогда в 1000 г растворителя будет растворено $1000 \text{ } l/L$ г вещества или $1000 \text{ } l/LM = m$ моль (где M — молекулярный вес вещества). Тогда из

$$\Delta t_k = K_k \frac{1000l}{LM}$$

следует

$$M = \frac{1000 K_k l}{\Delta t_k L}. \quad (\text{VII.14}).$$

(Аналогично и для метода эбуллиоскопии.)

Определим молекулярный вес серы, если раствор $0,25$ г ее в 20 г сероуглерода кипит при температуре на $0,114^\circ$ выше, чем у чистого растворителя (сероуглерод), эбуллиоскопическая константа которого равна $2,34^\circ$:

$$M = \frac{1000 \cdot 2,34 \cdot 0,25}{0,114 \cdot 20} = 257.$$

¹ От греч. kryos — холод, skopeo — смотрю.

² От греч. ebullio — выкипать, skopeo — смотрю.

При атомном весе серы, равном 32, находим, что каждая молекула состоит из восьми ($257/32=8,05$) атомов, т. е. имеет формулу S_8 .

Заметим, что многие неорганические вещества представляют собой полимеры, например P_n , $(H_2SiO_3)_n$, $(HPO_3)_n$ и т. д.

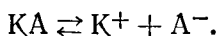
Температура кристаллизации может служить также показателем чистоты вещества. Например, температура кристаллизации чистого четыреххлористого углерода $-23^\circ C$. Если она окажется более низкой, то это будет свидетельствовать о содержании в нем примесей.

В ряде случаев по Δt_k можно судить об образовании ассоциатов. Так, Δt_k для раствора этилового спирта в бензоле меньше ожидаемой величины примерно в два раза, что указывает на уменьшение в два раза числа частиц. Это означает, что происходит ассоциация молекул спирта, например образование димеров $(C_2H_5OH)_2$. По величине Δt_k можно рассчитать степень ионизации слабых электролитов (см. § VII.12), кажущуюся степень ионизации (см. § VII.13) сильных электролитов. В технике способность растворенных веществ понижать температуру замерзания используют для приготовления незамерзающих при низких температурах растворов, получивших название *антифризов*. Например, антифриз «65», содержащий 66% этиленгликоля CH_2OH-CH_2OH и 34% воды, замерзает при $-65^\circ C$. Антифризы используются для охлаждения двигателей внутреннего сгорания в условиях низких внешних температур.

Для растворов электролитов законы Вант-Гоффа и Рауля в рассмотренном выше виде не применимы.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вещества, диссоциирующие в воде или других полярных жидкостях (а также расплавах) на ионы и потому способные проводить электрический ток, называются *электролитами*, а явление распада на ионы — *электролитической диссоциацией*. Ионы представляют собой частицы, несущие положительный (*катионы*) или отрицательный (*анионы*) заряд. Электролиты являются проводниками *второго рода*, поскольку перенос зарядов в них осуществляется ионами, а не электронами. Электролитическая диссоциация происходит по схеме



Ионы обладают свойствами, отличными от свойств атомов, из которых они образовались. Поэтому ионы сообщают электролитам специфические свойства. Например, наличие H^+ -иона в растворе придает последнему кислотные свойства, тогда как атом водорода этих свойств раствору не сообщает; иодид-ион I^- является восстановителем, а атом иода I — окислителем.

§ VII.10. Особенности применения законов Вант-Гоффа и Рауля к растворам электролитов. Степень ионизации

К растворам кислот, оснований, солей законы Вант-Гоффа и Рауля в рассмотренном ранее виде (уравнения VII.7в, VII.9, VII.12) не применимы. Например, 1,0*m* раствор ZnCl_2 замерзает при $-4,67^\circ \text{C}$ вместо $-1,86^\circ$, как этого требует теория. Подобным образом величины $P_{\text{осм}}$, Δp , Δt_3 , найденные для электролитов опытным путем (обозначим их индексом * в отличие от соответствующих величин для неэлектролитов), также будут больше в i раз (для 1,0*m* раствора ZnCl_2 $i = 4,67/1,86 = 2,51$), т. е.

$$P_{\text{осм}}^*/P_{\text{осм}} = \Delta p^*/\Delta p = \Delta t_{\text{к}}^*/\Delta t_{\text{к}} = \Delta t_3^*/\Delta t_3 = i. \quad (\text{VII.15})$$

Коэффициент i называется *изотоническим*. Анализ значений коэффициента i показал, что его величина для таких солей, как KCl , NaBr , больше единицы и при разведении стремится к двум, т. е. $i \rightarrow 2$; для молекул CaF_2 , MgCl_2 $i > 2$ и $i \rightarrow 3$. В первом случае молекулы солей состоят из двух частиц, во втором — из трех, соответственно и $i \rightarrow 2$ и 3. Поскольку свойства растворов, описываемые законами Рауля и Вант-Гоффа, главным образом обусловлены числом частиц, содержащихся в единице объема раствора (частичной концентрацией), постольку это явилось основанием для предположения, что молекулы кислот, оснований и солей распадаются в растворах на составляющие их частицы, названные ионами (гипотеза ионизации С. Аррениуса, 1887). Гипотеза ионизации послужила основой разработанной в последующем теории электролитической диссоциации.

Таким образом, изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличивается общее число частиц в растворе в результате происшедшей полной или неполной ионизации вещества, т. е.

$$i = \frac{\text{число ионов} + \text{число неионизированных молекул}}{\text{общее число молекул, внесенных в раствор}},$$

Исходя из этого, законы Вант-Гоффа и Рауля в приложении к электролитам получают следующий вид:

$$P_{\text{осм}} = iCRT, \quad (\text{VII.16a})$$

$$\Delta p = i p_0 N_x, \quad (\text{VII.16б})$$

$$\Delta t_{\text{к}} = i K_{\text{к}} m, \quad (\text{VII.16в})$$

$$\Delta t_3 = i K_3 m. \quad (\text{VII.16г})$$

Заметим, что коэффициент i для бинарных электролитов (молекула распадается на два иона) *не достигает* максимального значения, равного 2, а тернарных (молекула распадается на три иона) — 3. К максимальным значениям коэффициент i приближается лишь при бесконечном разведении. Этот факт говорит

о том, что не все молекулы электролита в растворе распадаются на ионы и степень их ионизации с разведением возрастает.

Если в раствор внесено Σ молей (молекул) электролита и из них подверглось ионизации σ молей (молекул), то распавшаяся на ионы часть α от общего числа молекул может быть определена как

$$\alpha = \sigma / \Sigma \quad (\text{или } \alpha = 100 \sigma / \Sigma \%), \quad (\text{VII.17})$$

где α — *степень ионизации*, характеризующая динамическое равновесие между ионами и молекулами; иначе α — отношение числа молекул, претерпевших ионизацию, к общему количеству молекул электролита.

Изотонический коэффициент i связан со степенью ионизации α соотношением (VII.18), вытекающим из определения коэффициента i , т. е.

$$i = \frac{n\alpha\Sigma + (1-\alpha)\Sigma}{\Sigma} \quad [\text{что ведет к } i = 1 + \alpha(n-1)], \quad (\text{VII.18})$$

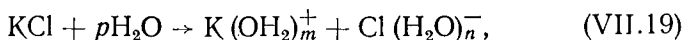
где $\alpha\Sigma$ — число молекул, претерпевших ионизацию; при n ионах, образующихся из каждой молекулы, $n\alpha\Sigma$ — количество образовавшихся ионов в растворе; $1-\alpha$ — не подвергшаяся ионизации часть молекул; $(1-\alpha)\Sigma$ — число неионизированных молекул.

С увеличением разведения $i \rightarrow n$ и $\alpha \rightarrow 1$. Уравнение (VII.18) позволяет взаимно вычислять α или i , если известна одна из этих величин.

§ VII.11. Теория электролитической диссоциации

Способность вещества к электролитической диссоциации, глубина и направленность ее определяются рядом факторов: природой вещества — электролита, характером его химических связей, свойствами растворителя, температурой и др.

Если электролит — вещество, кристаллы которого состоят из *ионных* молекул, например KCl, то такое соединение содержит уже готовые ионы. В полярном растворителе, например воде, диполи последнего притягиваются к ионам (рис. VII.9) и, взаимодействуя с ними, вклиниваются в промежутки между ионами, ослабляя тем самым электростатические силы межйонного притяжения. В результате наступает *диссоциация*. Переходящие в раствор ионы гидратируются, образуя аквакомплексы:



где m и n — координационные числа ионной гидратации; для большинства катионов $m=4,6$ или 8 ; $m+n=p$.

В аквакомплексам между катионами и молекулами воды проявляется донорно-акцепторное взаимодействие (кислород воды — донор, катион — акцептор), а между анионами и молекулами воды образуется водородная связь:

Ионизирующая способность растворителя существенно зависит от полярности его молекул, характеризуемой диэлектрической проницаемостью ϵ среды.

Последняя показывает, во сколько раз уменьшается электростатическое взаимодействие между двумя точечными электрическими зарядами в данной однородной среде по сравнению с вакуумом при неизменном между зарядами расстоянии.

Вещества с высоким значением ϵ обладают сильной ионизирующей способностью. Это объясняется значительным уменьше-

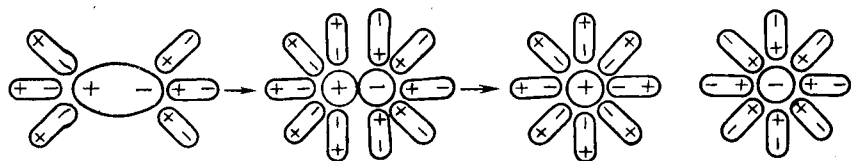


Рис. VII.10. Схема ионизации полярной молекулы в воде (вторая стадия—переход полярной структуры в ионную).

нием сил F электростатического притяжения между частицами ионизирующей молекулы, что облегчает ее разъединение. Этот вывод вытекает из закона Кулона

$$F = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}, \quad (\text{VII.20})$$

где e_1 и e_2 — заряды частиц; r — расстояние между ними.

Так, например, LiCl в воде (ϵ воды равна 78,3) диссоциирует практически нацело, тогда как в спирте (ϵ этилового спирта равна 26,4) — не полностью. В бензоле, ϵ которого очень мала (2,3), не способны диссоциировать даже электролиты с ионной структурой молекул: NaCl, LiCl и др.

Однако диэлектрическая проницаемость не является решающим фактором, обуславливающим ионизирующую способность растворителя. Например, хлористый водород в большей мере ионизирован в этиловом спирте, чем в синильной кислоте, хотя ϵ у спирта примерно в 6 раз меньше, чем у HCN (26,4 и 158,1 соответственно). Синильная кислота в водном растворе ионизирована в ничтожной степени, тогда как в жидком аммиаке — практически полностью, хотя $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) > \epsilon(\text{NH}_3)$ примерно в 3 раза (см. также § VII.20).

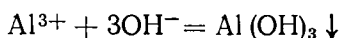
Одним из факторов, определяющих ионизирующую способность растворителя и ионогенные свойства растворяемого вещества, является соотношение электронодонорных и электроноакцепторных свойств растворителя и вещества. Способность к донорно-акцепторному взаимодействию молекул HCN и NH_3 обуславливает полную ионизацию синильной кислоты в жидком

аммиаке, в то время как недостаточное взаимодействие в системе $\text{HCl} - \text{HCN}$ снижает ионизацию, а отсутствие его в системе хлористый водород — бензол вообще не приводит к ионизации.

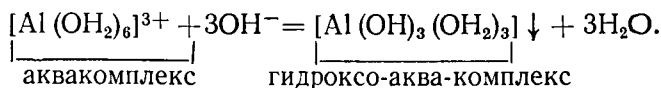
Таким образом, чем более полярны (в пределе ионизированы) молекулы веществ и больше их донорно-акцепторное сродство к молекулам растворителя, тем они лучше в нем ионизируются (диссоциируют). Если растворитель вода — образуются аквакомплексы в результате донорно-акцепторного взаимодействия и проявления водородных связей. Молекулы неполярных веществ, например H_2 , CH_4 и другие, не способны взаимодействовать с полярным растворителем по донорно-акцепторному механизму или образовывать водородные связи. Взаимодействие с растворителем у них сводится к слабому проявлению межмолекулярных сил, вследствие чего ковалентные связи их не могут быть разорваны. Такие молекулы не ионизируются, их связи *неионогенны*.

Рассмотрим проявление основных и кислотных свойств (*амфотерных* свойств) с позиций донорно-акцепторного взаимодействия. Вещества, проявляющие амфотерные свойства, называются *амфолитами*. Типичные амфолиты $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.

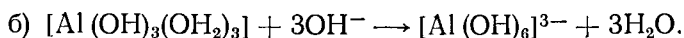
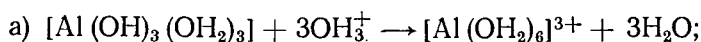
Получаемый в обменной реакции гидроксид алюминия



в действительности является комплексным соединением (см. гл. XIV) и его образование можно представить суммарной реакцией



В зависимости от донорно-акцепторных свойств партнера по реакции он проявляет то электронодонорные свойства (группа OH^- в реакции а), то электроноакцепторные (Al^{3+} в реакции б) и потому претерпевает ионизацию то как основание, то как кислота:



(В реакции OH_3^+ — ион гидроксония, см. § IV.2.)

Обобщая представления об электролитической диссоциации, следует отметить, что в основе ионизации веществ лежит взаимодействие полярного растворителя с растворяемым веществом, которое зависит от их индивидуальных свойств. Поэтому в растворе находятся не свободные ионы, как полагал создатель электролитической теории С. Аррениус, а сольватированные. Таким образом, современная теория ионизации основывается на представлениях Аррениуса и сольватной теории Д. Менделеева, кото-

рую впервые к процессам ионизации приложил акад. И. А. Каблуков (1891). Ему принадлежат пророческие слова: «Будущая теория растворов должна объединять как достижения электролитической теории, так и основные положения гидратной теории Д. И. Менделеева».

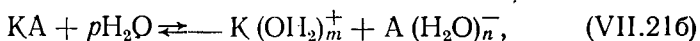
§ VII.12. Слабые электролиты и их свойства

В § VII.11 было показано, что различие в характере химических связей в электролитах обуславливает более или менее выраженную способность к ионизации, например в воде. Поэтому электролиты условно подразделяются на слабые и сильные.

Слабыми электролитами называются вещества, которые в растворах состоят в основном из неионизированных молекул. В таких растворах между ионами и нераспавшимися на ионы молекулами устанавливается динамическое равновесие



или, более точно,



характеризуемое тем, что в единицу времени ионизируется столько же молекул, сколько их образуется в результате процесса *молизации*, т. е. соединения ионов в молекулы. Стрелка большей длины указывает на направление сдвига равновесия.

К равновесным системам слабых электролитов применим закон действующих масс

$$K_{\text{и}} = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} \quad (VII.22a)$$

(где $[K^+]$ и $[A^-]$ — концентрация катионов и анионов, г-ион/л; $[KA]$ — концентрация неионизированных молекул, моль/л), или

$$K_{\text{и}} = \frac{[K(OH_2)_m]^+ [A(H_2O)_n]^-}{[KA] [H_2O]^p}, \quad (VII.22b)$$

так как константа равновесия $K_{\text{и}}$, называемая *константой ионизации*, не изменяется с разведением электролита. Иными словами, она не зависит от концентрации.

Константа ионизации показывает, насколько полно проходит ионизация. Чем больше $K_{\text{и}}$, тем выше концентрация ионов. Величина $K_{\text{и}}$ для слабых электролитов ориентировочно может быть принята в пределах до 10^{-2} , т. е. $K_{\text{и}} < 10^{-2}$ (табл. VII.5). Константа ионизации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры раствора. Анализ уравнения (VII.21b) показывает, что разбавление раствора сдвигает равновесие вправо (увеличивается общее число ионов, но константа ионизации остается постоянной).

Табл. VII.5. Некоторые слабые электролиты
($K_{\text{и}} < 10^{-2}$, α 0,1 н. раствора < 3%)

Электролиты	$K_{\text{и}}$ 1-й ступени (приближенная оценка)	α для 0,1 н. раствора, %
Кислоты		
H_3PO_4	$8 \cdot 10^{-3}$	—
CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-5}$	1,4
H_2CO_3	$4 \cdot 10^{-7}$	0,17
H_2S	$1 \cdot 10^{-7}$	—
HCN	$7 \cdot 10^{-10}$	0,01
H_2O_2	$2 \cdot 10^{-12}$	—
Основания		
NH_4OH	$2 \cdot 10^{-5}$	1,4
Вода	$2 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$

Примечание. К слабым электролитам относятся также амины (органические основания) и некоторые соли: HgCl_2 , $\text{Mg}(\text{CN})_2$, CdCl_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

Наряду с константой ионизации слабые электролиты характеризуются степенью ионизации α [см. уравнение (VII.17)], которая может быть вычислена из соотношения

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}, \quad (\text{VII.23})$$

вытекающего из уравнения (VII.18). Изотонический коэффициент при этом определяется опытным путем чаще всего методом электропроводности, а также криоскопии или эбуллиоскопии [см. уравнение (VII.15)]. Степень ионизации слабых электролитов при их концентрации 0,1 н. составляет не более 0,03 (3%).

По величине α для 0,1 н. растворов электролиты подразделяют на слабые ($\alpha \leq 0,03$), средние ($\alpha = 0,03 \div 0,3$) и сильные ($\alpha > 0,3$).

Степень ионизации взаимосвязана с константой ионизации. Если исходную концентрацию электролита, диссоциирующего по уравнению $\text{KA} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{A}^-$, обозначить C (моль/л), а степень его ионизации α , то $[\text{K}^+] = [\text{A}^-] = \alpha C$ и $[\text{KA}] = (1 - \alpha) C$.

Подставляя значения $[\text{K}^+]$, $[\text{A}^-]$ и $[\text{KA}]$ в уравнение (VII.22а), получим

$$K_{\text{и}} = \frac{\alpha C \alpha C}{(1 - \alpha) C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (\text{VII.24})$$

или

$$K_{\text{и}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) V},$$

так как $C = \frac{1}{V}$, где V — объем, приходящийся на 1 моль, разбавление.

Уравнение (VII.24) носит название закона разбавления Оствальда. Для малых концентраций (в общем $C < 0,1$ моль/л, в частности $C < 1,0$ н.), в пределах которых применим закон Оствальда, значением α в знаменателе можно пренебречь. Тогда $K_n = \alpha^2 C$ и

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_n}{C}}. \quad (\text{VII.25})$$

Из этого уравнения следует, что, чем меньше C [или чем больше V в уравнении (VII.24)], тем больше α (табл. VII.6). Степень ионизации, таким образом, в отличие от константы ионизации зависит от концентрации.

Табл. VII.6. Изменение степени ионизации уксусной кислоты в зависимости от разбавления ($K_n = 1,754 \cdot 10^{-5}$)

Концентрация, г-экв/л	α , %
0,1	1,4
0,05	1,9
0,01	4,2
0,005	6,0
0,001	12,4

Уравнение (VII.25) может быть использовано для приближенного определения концентрации ионов $[H^+]$ или $[OH^-]$, если известна K_n . Поскольку $[H^+]$ или $[OH^-]$ равно αC , то, умножая числитель и знаменатель в уравнении (VII.25) на $\sqrt{C}$, получим

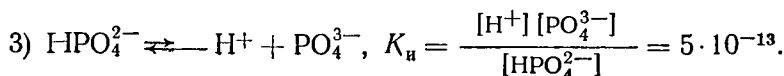
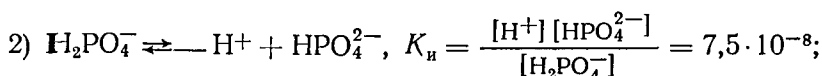
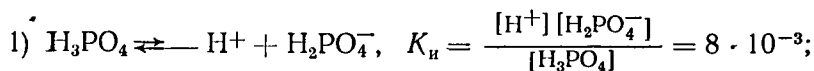
$$[H^+] \text{ или } [OH^-] = \alpha C = \sqrt{K_n C}. \quad (\text{VII.26})$$

Так, для 0,1 М раствора NH_4OH (см. данные табл. VII.5)

$$[OH^-] = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л.}$$

Зная $[OH^-]$, можно определить pOH : $pOH = -\lg 1,4 \cdot 10^{-3} \cong 2,85$, или $pH = 11,15$ (о показателях pH и pOH см. § VII.16).

Для многоосновных кислот или многокислотных оснований ионизация проходит ступенчато. Например, молекула ортофосфорной кислоты H_3PO_4 претерпевает ионизацию в три стадии:



На 1-й ступени подвергается ионизации нейтральная молекула, на 2-й и 3-й — ионы. Образующиеся ионы водорода в 1-й стадии преодолевают притяжение однозарядного иона H_2PO_4^- противоположного знака, а во 2-й и 3-й — соответственно двух- и трехзарядного ионов. Это сказывается на уменьшении способности к ионизации и обуславливает $K_{\text{и}3} < K_{\text{и}2} < K_{\text{и}1}$. Иными словами, ионизация по 2-й и особенно по 3-й ступеням очень незначительна. Константа полной ионизации $K_{\text{и}}$ определяется как произведение констант по ступеням

$$K_{\text{и}} = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_{\text{и}1} K_{\text{и}2} K_{\text{и}3} (= 3 \cdot 10^{-22}). \quad (\text{VII.27})$$

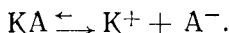
Ступенчатой ионизации обязаны своим существованием кислые соли, например NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 .

Некоторые из слабых электролитов приведены в табл. VII.5.

§ VII.13. Сильные электролиты и их состояние в растворах

Кристаллические решетки ионных соединений построены из ионов. При растворении таких соединений в полярных растворителях роль растворителя сводится к разъединению ионов противоположного знака (процесс диссоциации). Естественно допустить, что соединения подобного типа нацело диссоциируют. Такие электролиты называются *сильными*.

При распаде ковалентных соединений с полярной связью (HCl , HNO_3 и др.) происходит гетеролитический (с переходом обоих электронов связки к одному из ионов, см. § XII.4) разрыв связи, предваряемый ее поляризацией (см. § IV.7 и табл. IV.2). Таким образом, сильные электролиты в отличие от слабых при обычных концентрациях можно считать практически нацело ионизированными, что отражается в написании уравнения процесса ионизаций (сдвиг равновесия вправо)



Однако если исходить из 100%-ной диссоциации (тоже — ионизации) их ($\alpha = 1$), то значение изотонического коэффициента i [см. уравнение (VII.18)] для KCl будет равняться двум, а $\Delta t_{\text{к}}$ — быть наибольшим, поскольку i максимален в $\Delta t_{\text{к}}^* = iK_{\text{к}}m$. Опытные же данные показывают, что $\Delta t_{\text{к}}^*$ максимального значения для любого сильного электролита при обычных концентрациях не достигает, а это свидетельствует о якобы неполной диссоциации. Известны и другие отклонения в поведении растворов сильных электролитов. Так, повышение их концентрации не ведет к росту электропроводности, который был бы пропорционален увеличивающемуся числу ионов в единице объема. В то же время разведение увеличивает эквивалентную электропроводность.

Различают эквивалентную и удельную электропроводность. Электропроводность раствора в условиях, когда он содержит 1 г-экв электролита и весь объем его заключен между двумя параллельными электродами, отстоящими друг от друга на 1 см, называется *эквивалентной*. *Удельной электропроводностью* называют электропроводность столбика раствора, заключенного между двумя электродами, отстоящими друг от друга на 1 см и имеющими площадь 1 см² каждый.

Такие факты для слабых электролитов объясняются изменением их степени ионизации, но не могут быть этим объяснены для сильных электролитов, поскольку их диссоциация происходит нацело вследствие особенностей строения молекул.

Эти отклонения обусловлены физическими свойствами растворов сильных электролитов.

В результате практически полной диссоциации сильного электролита в растворе содержится значительное количество его ионов даже при малой аналитической концентрации вещества. Каждый ион, электростатически взаимодействуя с диполями растворителя, создает вокруг себя гидратную (сольватную) оболочку. Большая часть молекул воды или даже все молекулы при высокой концентрации ионов могут оказаться связанными в первичных гидратных оболочках (граница полной сольватации см. § VII.1), что приведет к сокращению расстояния между ионами (например, в насыщенном растворе поваренной соли расстояние между ионами лишь в два раза больше, чем в кристалле). Следствием малых расстояний между ионами является усиление межионного взаимодействия. Согласно теории сильных электролитов (Дебай и Гюккель, 1923), каждый ион создает вокруг себя из окружающих его ионов ионную атмосферу, заряд которой противоположен заряду центрального иона. Таким образом, ионы взаимодействуют с молекулами растворителя и друг с другом (ионно-дипольное и ионно-ионное взаимодействие). У ионов, отягченных гидратными оболочками и окружением из ионной атмосферы, понижается скорость движения, а значит, уменьшается подвижность, в результате чего скорость переноса электрических зарядов падает. Следствием этого является уменьшение против расчетной электропроводности. Создается впечатление, что электролит полностью не диссоциирован. Иначе говоря, раствор ведет себя так, как будто он имеет меньшую концентрации, называемую *эффективной концентрацией* или *активностью* a .

Активность не есть реальная концентрация. Это некоторая гипотетическая концентрация, подставляя которую в термодинамические уравнения или уравнение закона действующих масс вместо истинной получают расчетные величины, соответствующие экспериментальным. По мере разбавления раствора, когда расстояния между ионами увеличиваются, а взаимодействие ослабляется, активность все больше приближается к истинной, или аналитической, концентрации C (табл. VII.7). Этот факт воспринимается как увеличение количества ионов, что отражается поня-

тием кажущееся увеличение степени диссоциации. При бесконечном разбавлении, когда свойства раствора отвечают свойствам идеального раствора, $a=C$. Для реальных растворов электролитов обычно $a < C$ и

$$a = fC \quad (\text{VII.28a})$$

или

$$f = a/C, \quad (\text{VII.28б})$$

где f — коэффициент активности, суммарно учитывающий взаимодействие электростатических полей ионов и отражающий меру отклонения реального раствора от идеального, т. е. от такого состояния, в котором межмолекулярное взаимодействие отсутствует.

Обычно коэффициент $f < 1$ (для высоких концентраций его значение может превышать 1) и зависит от концентрации раствора, его температуры, зарядов ионов и других факторов (см. табл. VII.7).

Табл. VII.7. Зависимость эффективной концентрации HCl от разбавления раствора (15 °C)

Истинная концентрация C , моль/1000 г	Активность a как часть от C	Коэффициент активности f
0,1	0,8000	0,8000
0,01	0,9055	0,9055
0,001	0,9661	0,9661
0,0001	0,9890	0,9890

Например, при 15° С активность 0,1*m* HCl составляет $a = fC = 0,8 \cdot 0,1 = 0,08m$. Это означает, что 0,1*m* раствор ведет себя как 0,08*m*.

Таким образом, сильные электролиты характеризуются эффективной концентрацией a либо кажущейся степенью диссоциации α . Обе величины являются эмпирическими, т. е. определяются из опыта. Например, для расчета α можно воспользоваться уравнением (VII.23), предварительно определив в опыте коэффициент i . Кажущаяся степень диссоциации для 0,1 н. растворов сильных электролитов колеблется в пределах 35—95%.

Для сильных электролитов константа ионизации не остается постоянной при изменении концентрации, и потому к сильным электролитам в отличие от слабых закон действующих масс не применим.

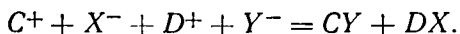
Уместно заметить, что в растворах слабых электролитов также имеют место межмолекулярные взаимодействия, которые, однако, из-за незначительной концентрации ионов не в состоянии существенно изменить свойства растворов. Кажущаяся степень ионизации у них практически соответствует истинной.

§ VII.14. Ионное равновесие. Направленность ионообменных реакций. Ионные уравнения

Существенным свойством электролитов является то, что реакции, протекающие в их растворах, есть реакции между ионами. Так, безводный хлористый водород, растворенный в бензоле, в котором он не испытывает ионизации, не реагирует с цинком, и, следовательно, в обычных условиях (водный раствор HCl) с Zn реагирует ион водорода. Этот и другие примеры показывают, что в растворах электролитов химическому взаимодействию предшествует стадия ионизации вещества.

Вторая особенность реакций между ионами — их высокая скорость.

Допустим, что реакционная система состоит из двух сильных электролитов CX и DY , растворы которых разбавлены настолько, что они нацело ионизированы. Можно ожидать, что в реакции между ними могут образоваться продукты обменного взаимодействия, т. е.

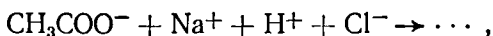


Если образующиеся продукты CY и DX также сильные электролиты и нацело ионизированы, то приведенная реакция будет иметь вид

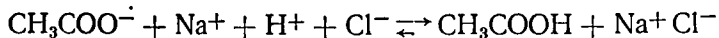


Уравнение (VII.29) показывает, что если исходные вещества и продукты реакции — сильные электролиты, то между ними устанавливается *ионное равновесие*, не приводящее к образованию какого-либо нового вещества.

Иначе обстоит дело, если образующиеся продукты — слабые электролиты, которые существуют в растворах преимущественно в неионизированном виде (молекулярной форме), например в реакции между уксуснокислым натрием CH_3COONa и HCl . В стадии, предшествующей взаимодействию, она может быть записана следующим образом:



что ведет к образованию продуктов реакции CH_3COOH и NaCl , т. е.



(CH_3COOH — слабый электролит, NaCl — сильный).

Из последнего уравнения видно, что ионы Na^+ и Cl^- не претерпели изменений, оставаясь самими собой до и после реакции. Поэтому в написании уравнения этой реакции их можно опустить. Тогда



Уравнение (VII.30) называется *ионным*. Оно показывает, что, во-первых, реакция ионного обмена между электролитами в данном случае сводится к образованию слабого электролита и, во-вторых, реакции между электролитами есть *реакции их ионов*. Если в качестве исходных взять другие вещества, способные образовывать в растворе ионы H^+ и CH_3COO^- , например CH_3COOK и H_2SO_4 , $(CH_3COO)_2Ba$ и HNO_3 , то ионное уравнение для этих реакций имело бы тот же вид, что и уравнение (VII.30). Ионные уравнения, таким образом, отображают *общность* химических реакций, подчеркивая их сущность.

Поскольку уксусная кислота является слабым электролитом, образование которого связано с потреблением из реакционной системы ионов CH_3COO^- и H^+ -ионов, и подавляющее количество ее в растворе содержится в неионизированном виде, то, вероятно, реакции, связанные с образованием слабых электролитов (воды, слабых кислот, слабых оснований), *практически доходят до конца*.

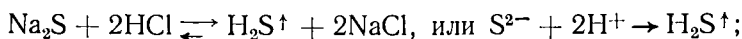
Однако здесь, как и в других реакциях между электролитами, устанавливается ионное равновесие. В растворе присутствуют не только ионы Na^+ и Cl^- и молекулы CH_3COOH , но и ионы H^+ и CH_3COO^- . Концентрация двух последних ионов определяется константой ионизации уксусной кислоты при данных условиях. Эта концентрация незначительна, что свидетельствует о сильном сдвиге равновесия вправо.

Другими случаями, когда ионообменные реакции доходят «до конца» (ионное равновесие сильно сдвинуто вправо), являются реакции, сопровождающиеся образованием:

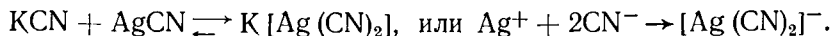
осадка



летучего вещества



комплексного иона (см. гл. XIV)

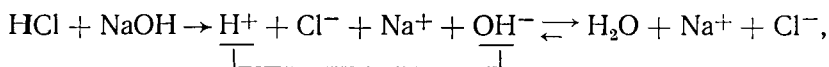


Растворимость солей и константы нестойкости комплексных ионов приводятся в справочниках и лабораторных практикумах.

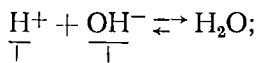
Реакции образования слабодиссоциирующих веществ, осадков, летучих продуктов и комплексных ионов являются *реакциями стяжения ионов* в нейтральные молекулы или комплексные ионы. Важно иметь в виду, что во всех этих случаях энергия вновь возникаемых химических связей в образующихся веществах выше, чем сумма энергий, затрачиваемая на дегидратацию стягивающихся ионов. Иначе говоря, выделяющаяся энергия должна перекрывать энергетические затраты на дегидратацию (или, что то же, гидратацию) ионов.

Приведем дополнительные примеры таких реакций, где стяжение ионов обозначено знаком $\overline{\hspace{1cm}}$:

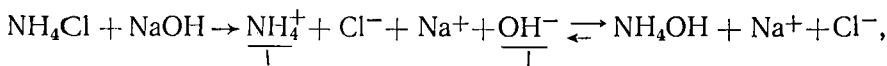
реакция нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью



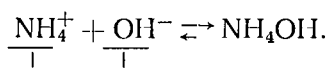
или



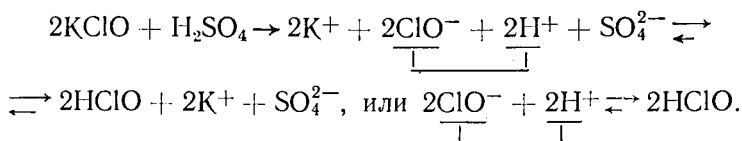
реакция «вытеснения» слабого основания сильным



или

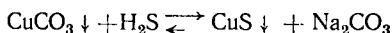


Аналогичным образом сильные кислоты выделяют слабые из их солей



Рассмотренными примерами не исчерпываются возможные случаи ионообменных реакций. Однако все эти реакции между электролитами практически необратимы и доходят «до конца», если среди продуктов реакции образуются труднорастворимые вещества (осадки) или легколетучие газы (правило Бертолле), либо вещества, плохо ионизирующиеся (слабые электролиты) или являющиеся комплексными ионами (Я. Михайленко). Это правило известно как *правило Бертолле — Михайленко*.

Если в равновесном обратимом процессе имеются слабые электролиты или труднорастворимые соединения как в левой, так и правой части уравнения, то равновесие соответственно смещается в сторону образования веществ с меньшей $K_{\text{и}}$ или меньшим *произведением растворимости*, обозначаемым ПР. Так, в реакции



равновесие сильно смещено вправо, ибо $\text{ПР}_{\text{CuS}} \ll \text{ПР}_{\text{CuCO}_3}$.

В действительности реакции до конца доходить не могут, потому что абсолютно нерастворимых веществ не существует, так же как нет веществ, не подверженных ионизации. В так называемых реакциях, идущих до конца, между молекулами и ионами устанавливается равновесие, сильно сдвинутое в сторону образования молекулярных продуктов или комплексных ионов.

§ VII.15. Произведение растворимости

Насыщение раствора различными веществами происходит при разной их концентрации. Для труднорастворимых электролитов эта концентрация ничтожна. При такой малой концентрации все молекулы, перешедшие в раствор, ионизируются и в растворе устанавливается равновесие между твердой фазой и ионами, описываемое уравнениями, например для MgS ,



и

$$K_p = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{MgS}]} \quad (\text{VII.32})$$

(к растворам труднорастворимых веществ применим закон действующих масс). Поскольку концентрация твердой фазы $[\text{MgS}]$ при неизменной температуре постоянна (равна k), то уравнение (VII.32) можно переписать в виде

$$K_p k = [\text{Mg}^{2+}][\text{S}^{2-}] \text{ или } \text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}][\text{S}^{2-}], \quad (\text{VII.33})$$

где ПР — постоянная величина.

В общем случае для электролита $K_m A_n$ произведение растворимости имеет вид

$$\text{ПР} = [\text{K}^+]^m [\text{A}^-]^n. \quad (\text{VII.33a})$$

ПР труднорастворимого сильного электролита при данной температуре равно произведению концентраций его ионов, возведенных в степени стехиометрических коэффициентов. Оно характеризует растворимость малорастворимых электролитов. Например, для MgS $\text{ПР} = 2 \cdot 10^{-15}$ при температуре 25°C и давлении 1 атм. Это означает, что концентрация каждого из ионов составляет

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] = \sqrt{2 \cdot 10^{-15}} \cong 4,48 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л},$$

что равнозначно растворимости P соли $P_{\text{MgS}} = 4,48 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

В отличие от бинарных электролитов растворимость более сложных электролитов, имеющих общую формулу $K_m A_n$, выражается уравнением

$$P_{K_m A_n} = \frac{m+n}{m^n n^m} \sqrt[m+n]{\text{ПР}}.$$

Это вытекает из соотношения (VII.33a), если в него подставить значения концентраций ионов, выраженные через растворимость электролита, т. е.

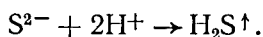
$$[\text{K}^+] = m P_{K_m A_n} \text{ и } [\text{A}^-] = n P_{K_m A_n},$$

а затем решить относительно $P_{K_m A_n}$.

Электролит растворяется до тех пор, пока не будет достигнуто ПР. По величине ПР можно определить, выпадает или не выпадает в осадок данный электролит при той или иной концентрации. Например, для 0,1 М раствора $\text{Sr}(\text{OH})_2$ величина $[\text{Sr}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (0,1)(2 \cdot 0,1)^2 = 0,004$, что меньше $\text{ПР}_{\text{Sr}(\text{OH})_2} = 6,7 \cdot 10^{-2}$; значит, раствор 0,1 М $\text{Sr}(\text{OH})_2$ не будет насыщенным.

Если в раствор труднорастворимого электролита внести какой-либо сильный электролит, содержащий одноименный ион, например в рассматриваемом случае $\text{Na}_2\text{S} (\rightarrow 2\text{Na}^+ \text{ и } \text{S}^{2-})$, то величина ПР будет достигнута за счет увеличенного количества ионов S^{2-} , что вызовет осаждение Mg^{2+} -ионов в виде MgS (предполагается, что вещество, находящееся в осадке, не образует с избытком осадителя растворимого комплексного соединения). Этим приемом можно пользоваться в случае необходимости осаждения тех или иных ионов, понижая растворимость осадка в целом.

И наоборот, если в раствор внести электролит, *более прочно* связывающий один из ионов в нейтральные молекулы или комплексные ионы, то молекулы твердой фазы переходили бы в раствор, поддерживая постоянную величину ПР. Так, при добавлении HCl к осадку FeS происходит реакция



При достаточном количестве соляной кислоты осадок может быть полностью переведен в раствор.

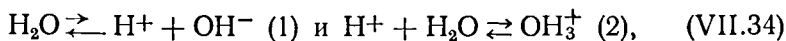
Однако осадок в кислоте растворяется не в любом случае. Если $K_{\text{и}}$ образующегося электролита (в рассматриваемом примере H_2S) обусловит концентрацию S^{2-} -ионов большую, чем это вытекает из ПР соли, то осадок переведен в раствор быть не может. По этой причине от добавления кислоты осадок CuS не растворяется.

Если раствор содержит смесь ионов двух труднорастворимых электролитов, например BaCO_3 ($\text{ПР} = 4,9 \cdot 10^{-9}$) и CdCO_3 ($\text{ПР} = 1,8 \cdot 10^{-14}$), осадки которых могут выпасть с потреблением одного и того же иона CO_3^{2-} , вносимого извне, то раньше будет выпадать в осадок то вещество, у которого ПР меньше.

Величины ПР для труднорастворимых электролитов приводятся в справочниках и лабораторных практикумах.

§ VII.16. Ионное произведение воды и водородный показатель

Химически чистая вода является очень слабым электролитом, поскольку обладает, хотя и ничтожно малой, электропроводностью. Способность воды проводить электрический ток обусловлена содержанием в ней ионов, образующихся в результате ионизации



или в суммарном виде



В 1-й стадии образуются протон и гидроксид-ион, на что затрачивается энергия 57,5 кДж/моль (эндотермическая стадия). Во 2-й, экзотермической, стадии протон, взаимодействуя с молекулой

воды, превращается в комплексный ион гидроксония¹ OH_3^+ (см. также § IV. 2). В свободном виде в растворе протон не существует. Оба иона OH_3^+ и OH^- гидратированы.

При написании химических уравнений часто вместо иона гидроксония используют символ протона H^+ , допуская этим некоторое упрощение. Употребленный в отдельных местах настоящего пособия символ H^+ тождествен OH_3^+ .

Равновесное состояние в реакции ионизации [см. уравнение (VII.34, 1)] устанавливается при очень незначительной концентрации ионов, что позволяет применить к такой системе закон действующих масс, на основании которого

$$K_{\text{и}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{VII.35})$$

и

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{и}}[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{w}}. \quad (\text{VII.36})$$

Величина $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ носит название *ионного произведения воды*. Численное его значение при комнатной температуре (22°C) равно 10^{-14} , так как концентрации каждого из ионов H^+ (OH_3^+) и OH^- равны 10^{-7} г-ион/л, что следует, например, из уравнения (VII.26)

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{и}}C} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-ион/л},$$

где $K_{\text{и}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$; $C = 1000/18 = 55,6$ моль/л — концентрация неионизированных молекул, практически равная числу молей в 1 л воды.

Поскольку ионизация воды — процесс эндотермический, то повышение температуры увеличивает степень ионизации ее, равную при 22°C $1,8 \cdot 10^{-9}$. Это в свою очередь приводит к росту K_{w} от 10^{-14} при 22°C до $59 \cdot 10^{-14}$ при 100°C.

Ионное произведение воды независимо от того, содержит она кислоту, щелочь или нет, всегда равно 10^{-14} . В тех случаях, когда в воду внесена кислота, концентрация ионов OH_3^+ возрастает и становится большей, чем 10^{-7} г-ион/л, а концентрация ионов OH^- уменьшается до такой величины, что K_{w} остается постоянной. Например, если концентрация ионов OH_3^+ составляет 10^{-5} г-ион/л, то $[\text{OH}^-] = 10^{-9}$ г-ион/л, при этом $[\text{OH}_3^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Таким образом, для растворов кислот $[\text{OH}_3^+] > 10^{-7}$ и $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ г-ион/л, для растворов щелочей $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$

¹ Установлено, что ион гидроксония OH_3^+ способен замещать H^+ -ион в сильных кислотах. Например, кристаллический моногидрат хлорной кислоты $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в действительности является перхлоратом гидроксония, т. е. $(\text{OH}_3)\text{ClO}_4$ (Л. Полинг. Общая химия. М., «Мир», 1974).

и $[\text{OH}_3^+] < 10^{-7}$ г-ион/л. Нейтральная среда соответствует $[\text{OH}_3^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ г-ион/л.

Однако в практической деятельности кислотность или щелочность среды выражают отрицательным десятичным логарифмом от $[\text{OH}_3^+]$, обозначая этот показатель как рН (*водородный показатель*; Зёренсен, 1909):

$$\text{pH} = -\lg [\text{OH}_3^+],$$

$$\text{или } \text{pH} = -\lg [\text{H}^+]. \quad (\text{VII.37})$$

Аналогично водородному показателю иногда пользуются показателем рОН: $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$. Например, при концентрации $[\text{OH}_3^+] = 10^{-4}$ и $[\text{OH}^-] = 10^{-10}$ г-ион/л $\text{pH} = 4$, или $\text{pOH} = 10$ (см. схему), так что $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Определение значений рН растворов для известной концентрации связано с использованием величины степени диссоциации, заимствуемой из справочников. Примеры расчета рН по заданной концентрации раствора и нахождение концентрации H^+ -ионов по известной величине рН приведены в прил. 4.

Значения рН растворов инструментальными методами (с помощью рН-метров) можно определить с точностью 0,01. При использовании цветных индикаторов точность определения снижается до 0,1. Поэтому, очевидно, практически нейтральную среду можно определить диапазоном $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$.

При экспериментальном определении рН фактически находится не концентрация водородных ионов, а их активность, т. е. $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$.

§ VII.17. Активная кислотность. Индикаторы

Различают общую кислотность и активную. Сравним с этой целью 0,1 н. растворы уксусной и соляной

рОН	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1
[ОН ₃ ⁺]	10 ¹	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁵
рН	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
... сильно кислая область слабо слабо щелочная область сильно ... щелочная область																	
нейтральная																	

кислот. Каждый из этих растворов в составе кислоты содержит одинаковое общее количество ионов водорода, равное 0,1 г-ион/л. Однако в свободном виде в растворе их будет разное количество, поскольку у этих кислот различная степень ионизации (для HCl $\alpha=0,926$, для CH_3COOH $\alpha=0,014$). Концентрацию свободных ионов вычислим по уравнению (VII.26):

для соляной кислоты

$$[\text{OH}_3^+] = \alpha C = 0,926 \cdot 0,1 = 0,0926 \text{ г-ион/л};$$

для уксусной кислоты

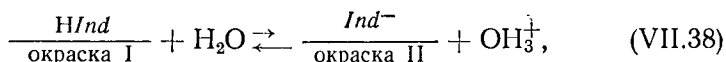
$$[\text{OH}_3^+] = \alpha C = 0,014 \cdot 0,1 = 0,0014 \text{ г-ион/л}.$$

Количество свободных гидратированных ионов водорода в грамм-ионах на литр раствора, выраженное в единицах рН, представляет собой *активную кислотность*. Если раствор уксусной кислоты титровать щелочью, то щелочь, связывая свободные ионы OH_3^+ , будет вызывать дополнительную ее ионизацию, пока не осуществится полная нейтрализация. Так определяют *общую, или титруемую, кислотность*. Значения ее для обеих кислот в этом случае не будут отличаться.

Как уже отмечалось, активная кислотность определяется инструментальными методами. Наряду с активной кислотностью при необходимости пользуются активной щелочностью.

Конец титрования определяется с помощью индикаторов (сокращенно *Ind*) — веществ, изменяющих окраску в известных пределах рН. К индикаторам относятся вещества, являющиеся слабыми электролитами, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. Различают *кислотные* и *основные индикаторы*, обозначение которых соответственно HInd и IndOH .

Рассмотрим механизм действия индикаторов на примере HInd . Будучи слабым электролитом, он обратимо ионизируется



изменяя при этом окраску. Например молекулы фенолфталеина бесцветны (окраска I), а ионы красно-малинового цвета (окраска II). Его константа ионизации имеет следующий вид:

$$K_{\text{и}} = \frac{[\text{OH}_3^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}][\text{H}_2\text{O}]}. \quad (\text{VII.39})$$

При внесении щелочи в раствор концентрация гидроксильных ионов увеличивается, что ведет к связыванию ионов гидроксония OH_3^+ в воду: $\text{OH}_3^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, отчего равновесие, выражаемое уравнением (VII.38), смещается вправо. Это влечет за собой переход окраски I в окраску II. Иными словами, при индикаторе фенолфталеине раствор окрашивается в малиновый цвет. В зависимости от величины константы ионизации индикатора изменение

окраски происходит при различном значении рН. Для каждого индикатора существует свой интервал значений рН, связанный с изменением окраски и называемый *областью перехода*. При подкислении раствора концентрация ионов OH_3^+ увеличивается и равновесие смещается влево. Следствием этого будет приобретение раствором окраски I (фенолфталеин становится бесцветным).

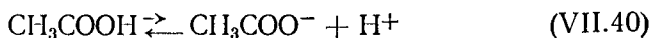
Аналогичен механизм действия и основного индикатора *IndOH*.

Наиболее распространенными индикаторами являются фенолфталеин, лакмус (кислотные индикаторы) и метилоранж (основной индикатор).

§ VII.18. Буферные растворы

Буферными называются такие растворы, водородный показатель которых почти не меняется от разбавления их водой и сравнительно мало изменяется от внесения в них небольших количеств сильных кислот или щелочей. Поддержание постоянной величины рН достигается тем, что буферные растворы содержат компоненты (обычно смесь слабой кислоты или основания с ее [его] солью), способные связывать как ионы OH_3^+ , так и OH^- -ионы. Примерами распространенных буферных систем могут служить ацетатный буфер — смесь CH_3COOH и ее соли CH_3COONa , аммонийный буфер — смесь NH_4OH и NH_4Cl , фосфатный буфер — смесь гидрофосфатов калия и натрия KH_2PO_4 и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.

Рассмотрим механизм действия ацетатного буфера. Уксусная кислота — слабый электролит, для него равновесие сильно смещено влево



и константа равновесия (ионизации) выражается уравнением

$$K_{\text{и}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (\text{VII.41})$$

Уксуснокислый натрий — сильный электролит и его ионизацию $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ можно считать полной, отчего при внесении его в раствор CH_3COOH появляется дополнительное количество одноименных ионов CH_3COO^- . В соответствии с законом действующих масс добавление CH_3COONa приводит к дополнительному сдвигу равновесия (VII.40) влево, т. е. ионизация уксусной кислоты будет подавляться. Это означает, что практически все молекулы CH_3COOH будут находиться в неионизированном состоянии, из-за чего количеством ионов CH_3COO^- , происходящим от CH_3COOH , можно пренебречь. Иными словами, концентрацию недиссоциированных молекул CH_3COOH можно считать равной первоначально внесенному числу молей (молекул). Учитывая, что соль CH_3COONa ионизирована полностью, концен-

трация ионов CH_3COO^- численно равна общей концентрации соли.

Перепишем уравнение (VII.41) в виде

$$[\text{H}^+] = K_{\text{и}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]},$$

или в соответствии с приведенными выше рассуждениями

$$[\text{H}^+] = K_{\text{и}} \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}. \quad (\text{VII.42})$$

Из уравнения (VII.42) следует, что *кислотность (щелочность)* буферной смеси *зависит от соотношения концентраций кислоты (или основания) и соли*, поскольку $K_{\text{и}}$ — константа. Поэтому для приготовления буферного раствора берут необходимое соотношение — кислота : соль (или основание : соль).

Действие данной буферной смеси основано на том, что небольшое количество сильной щелочи нейтрализуется кислотой $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$, OH^+ -ионы сильной кислоты связываются в слабую кислоту $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. При этом лишь немного меняется соотношение $[\text{CH}_3\text{COOH}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, определяющее рН среды, и потому изменение рН незначительно.

Если исходные концентрации соли и кислоты будут взяты равными, т. е. в эквимолекулярных количествах, то $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и уравнение (VII.42) упрощается, принимая вид $[\text{H}^+] = K_{\text{и}}$. Для этого случая *буферная емкость* максимальна, т. е. изменение рН среды от добавления щелочи или кислоты минимально.

При разбавлении раствора увеличивается как объем его, так и ионизация слабого электролита CH_3COOH , что, очевидно, поддерживает относительное постоянство величины рН.

Существуют так называемые *образцовые* буферные растворы, по которым производят настройку приборов для измерения активной кислотности.

Буферные растворы играют огромную роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, поскольку биокатализ происходит при определенных значениях рН. Например, рН крови человека имеет значение около 7,4. Эту величину рН поддерживают различные буферные системы (например, H_2CO_3 и NaHCO_3). Растения, потребляя искусственные удобрения, изменяют рН почвенного раствора в большинстве случаев в сторону увеличения кислотности, которая для почвенного раствора колеблется от 4 до 9 единиц рН.

Излишнее увеличение активной кислотности питающего растения почвенного раствора неблагоприятно сказывается на усвоении растениями питательных веществ из почвы, удержании почвой минеральных солей, образовании почвы и ее структуре. Благодаря буферным свойствам почва предотвращает чрезмерное

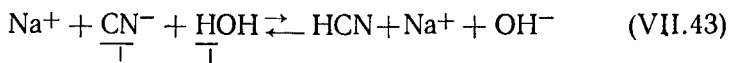
возрастание ее кислотности или щелочности, создавая и поддерживая тем самым условия для жизни растений.

Буферные растворы широко применяются в научных исследованиях и во многих технологических процессах производства.

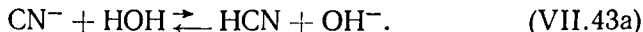
§ VII.19. Гидролиз солей

Реакции взаимодействия между составными частями растворителя и растворенного вещества называются *сольволизом* (для воды — *гидролизом*).¹ В неорганической химии наиболее известны реакции гидролиза солей (ионообменные реакции солей с водой), ведущие к образованию слабого электролита и изменению реакции среды.

При растворении в воде некоторых солей их ионы способны взаимодействовать с ионами воды, образуя слабоионизирующиеся соединения, количество которых зависит от химической природы ионов, составляющих данную соль. Рассмотрим пример гидролиза соли NaCN , образованной сильным основанием (NaOH) и слабой кислотой (HCN). Из ионов соли и воды в соответствии с уравнением



образуется слабая цианистоводородная кислота ($K_{\text{H}} = 7,9 \cdot 10^{-10}$). Ионное уравнение гидролиза будет следующим:



Из уравнения следует, что часть H^+ -ионов воды связывается с анионом CN^- , образуя слабоионизированную кислоту HCN . Это вызывает дополнительную ионизацию воды и обуславливает увеличение доли ионов OH^- в ионном произведении воды (щелочная реакция). Гидролиз, таким образом, связан с разложением воды и соли и в приведенном примере является *обратимым*.

Константа ионизации воды меньше, чем цианистоводородной кислоты ($1,8 \cdot 10^{-16} < 7,9 \cdot 10^{-10}$), поэтому равновесие гидролиза смещено влево. Подобно тому, как полноту ионизации электролитов характеризует степень ионизации α , так полноту гидролиза описывает *степень гидролиза* h , равная отношению количества гидролизированных молекул $i_{\text{г}}$ к их общему числу i_0 в растворе, т. е. $h = i_{\text{г}}/i_0$. Величина h для 0,1 М растворов некоторых солей приведена в табл. VII.8.

Для реакции (VII.43a) обратимого процесса гидролиза равновесие может быть представлено уравнением

$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{VII.44})$$

¹ По М. Х. Карапетьянцу. Введение в теорию химических процессов. М., «Высшая школа», 1975.

Константа равновесия в гидролитическом процессе называется константой гидролиза. Однако приводимые значения в справочниках относятся к *константе гидролиза*, выражаемой уравнением

$$K_r = K [H_2O] = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}, \quad (VII.44a)$$

которое получается из уравнения (VII.44), если обе его части умножить на концентрацию воды $[H_2O]$, которую можно считать постоянной величиной.

Если при гидролизе цианистого натрия $NaCN$ из раствора потребляется H^+ -ион, который связывается в слабоионизирующуюся кислоту, то из растворов солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием (см. табл. VII.8, 2-й тип соли), будет связываться ион OH^- , а реакция среды будет кислой. Если соль типа 1 образована многоосновной кислотой (например, Na_2CO_3), а соль типа 2 содержит двух- (или более) валентный металл (например, $MgCl_2$), то гидролиз обычно (но не всегда) останавливается на первой стадии, что ведет к образованию соответственно кислых и основных солей (см. табл. VII.8).

Если гидролизуемая соль образована слабой кислотой и слабым основанием (см. табл. VII.8, 3-й тип соли), то в процессе гидролиза связываются оба иона воды H^+ и OH^- . В зависимости от соотношения констант ионизации образующихся слабой кислоты и слабого основания реакция среды либо слабощелочная, либо слабокислая. Например, для системы $CH_3COONH_4 + HONH_4$ $K_n = (NH_4OH) = 2,6 \cdot 10^{-5}$ и $K_n(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ и реакция среды практически нейтральна. Однако $K_n(NH_4OH) > K_n \times (CH_3COOH)$, чему в действительности соответствует слабощелочная среда. Соли, образованные очень слабым основанием и кислотой, иногда гидролизуются *необратимо*.

При связывании обоих ионов воды последняя, поддерживая постоянство K_w , вновь и вновь распадается на ионы, что ведет к более полному гидролизу. Полностью может проходить совместный гидролиз двух солей типа 1 и 2, при котором связываются H^+ - и OH^- -ионы, например гидролиз солей Na_2CO_3 и $FeCl_3$, K_2S и $CrCl_3$.

Если соли образованы сильной кислотой и сильным основанием (см. табл. VII.8, 4-й тип соли), то такие соли не вступают в ионообменные реакции с водой и потому не смещают ее ионного равновесия:

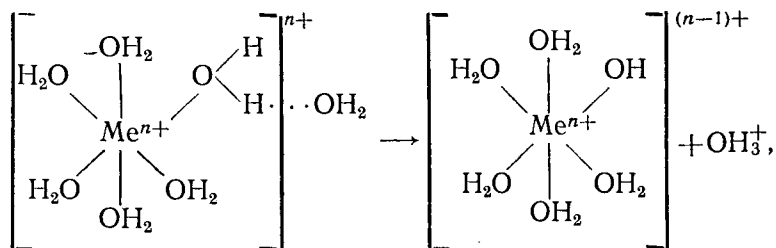


Иными словами, гидролиз этих солей не идет, а их растворы практически нейтральны.

Согласно закону действующих масс, разбавление растворов солей водой [см. уравнение (VII.43)] ведет к увеличению концентрации продуктов гидролиза, т. е. гидролиз усиливается. Повышение температуры также усиливает гидролиз, так как возрастает ионное произведение воды K_w и увеличивается число ионов H^+ и OH^- , способных вступить во взаимодействие с ионами соли.

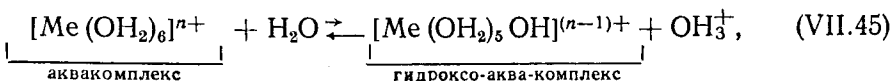
Гидролиз солей можно рассматривать как противоположный процесс нейтрализации кислот основаниями. Это можно видеть, например, из уравнения (VII.43) (слева направо — гидролиз, справа налево — нейтрализация).

Механизм гидролиза может быть объяснен на основе поляризационных явлений между ионами и молекулами (см. § IV.7). Ранее (см. § VII.11) было показано, что ионы солей в растворе существуют в виде аквакомплексов, образованных за счет координативных или водородных связей. Такой аквакомплекс, например катиона (на схеме заключен в квадратные скобки)

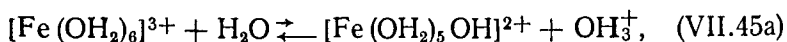


взаимодействует с окружающими молекулами воды промежуточной сферы (см. § VII.1) благодаря проявлению между ними водородных связей (обозначены точками). Эта система представляет собой гидратированный аквакомплекс.

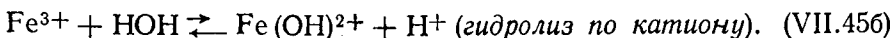
Донорно-акцепторное взаимодействие $\text{O} \cdots \text{Me}^{n+}$ (или прочность координативной связи $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Me}^{n+}$) здесь обусловлено акцепторными свойствами иона металла Me^{n+} , которые совпадают с его поляризующим действием. Чем больше заряд $n+$ иона и ядра атома Me, тем прочнее связь $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Me}$ и сильнее поляризуется связь $\text{H} \cdots \text{O} \cdots \text{Me}^{n+}$, что ведет к ее ослаблению и одновременному усилению водородной связи $\text{H} \cdots \text{OH}_2$. При достаточной поляризующей способности катиона Me^{n+} связь $\text{H} \cdots \text{O} \cdots \text{Me}^{n+}$ настолько ослабляется, что протон H^+ способен присоединиться к другой молекуле воды за счет водородной связи $\text{H} \cdots \text{OH}_2$, которая переходит в ковалентную, образуя ион гидроксония OH_3^+ (см. схему выше). Уравнение этого процесса, т. е. диссоциации аквакомплекса, в общем случае имеет вид



для конкретного случая



или короче



Уравнение (VII.45б) приведено в табл. VII.8 как пример гидролиза солей 2-го типа.

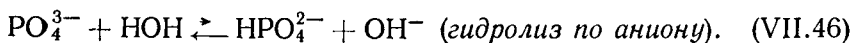
Напомним, что наибольшим поляризующим действием обладают ионы d - и f -элементов. Если поляризующее действие катионов мало, что имеет место при небольшом заряде и увеличенном радиусе (ионы щелочных и щелочноземельных металлов), то донорно-акцепторное взаимодействие проявляется лишь в образовании аквакомплексов, а разложение воды $\text{Na}^+ + \text{HON}$ не идет.

В анионных аквакомплексах ионы связаны с молекулами воды за счет водородных связей $A^{n-} \cdots \text{HON}$. При достаточно сильном взаимодействии анион способен отрывать протон H^+ , превращая водородную связь в ковалентную и высвобождая ионы гидроксидов:



Необходимое взаимодействие обусловлено наличием у аниона свободных электронных пар (так как протон H^+ выступает лишь в роли акцептора электронов) и зависит от заряда аниона n и его радиуса. Эти свойства аниона объединяются понятием донорной активности, которая тем выше, чем больше n и меньше радиус. Донорная активность в большей мере выражена у ионов CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- , S^{2-} , в меньшей — у ионов Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и др.

Взаимодействие анион — вода в одних случаях идет с образованием гидроксильных ионов

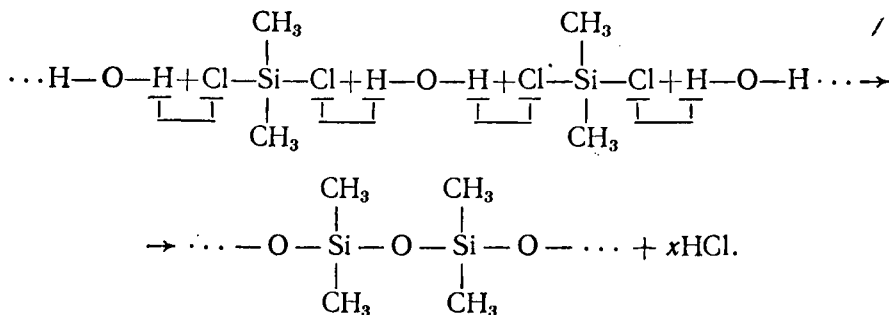


В других случаях гидролиз $\text{I}^- + \text{HON}$ не идет.

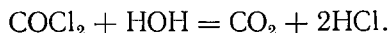
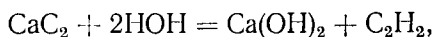
Механизм гидролиза и его конечный результат зависят, таким образом, от природы катионов и анионов, образующих соль.

Возможны случаи гидролиза и ковалентных соединений, для которых предварительная стадия распада на ионы может отсутствовать, а процесс гидролитического превращения обычно необратим.

Например, гидролиз диметилдихлорсилана приводит к поликонденсации его молекул и образованию полимера полидиметилсилоксана, т. е.

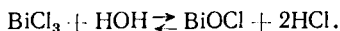


Другие примеры гидролиза:



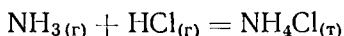
Гидролизу подвергаются многие сложные органические вещества: белки, жиры, углеводы.

Изложенные здесь представления о гидролизе в ряде случаев являются упрощенными. Так, в реакции гидролиза Fe^{3+} наряду с одноядерными комплексами $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ [см. табл. VII. 8, 2-й тип соли и уравнения (VII.45a) — (VII.45б)] образуются *двухъядерные комплексы* состава $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$. В реакциях гидролиза солей Bi^{3+} образуются *многоядерные комплексы*, например $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$, а при разведении растворов солей висмута, образованных сильными кислотами, в них появляются плохо растворимые *оксосоли*, например хлористый висмутит в реакции



§ VII.20. Теории кислот и оснований

Обычные определения кислот и оснований как соединений, способных отщеплять при ионизации соответственно ион водорода и гидроксил-ион, справедливы лишь для водных растворов и вытекают из электролитической теории С. Аррениуса. Имеется много примеров, где вещества ведут себя как кислоты или основания, не претерпевая диссоциации на ионы и не нуждаясь в участии растворителя. Так, в реакции

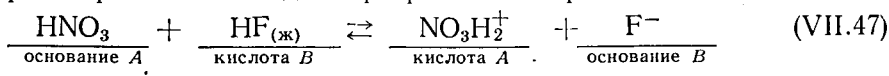


оба исходных продукта газообразны и образуют соль без участия растворителя, не испытывая при этом распада на ионы. Поскольку в этой реакции HCl — кислота, то NH_3 выполняет роль основания, причем основание не содержит гидроксильной группы.

Определение кислот и оснований, по Аррениусу, утрачивает смысл и в случае неводных растворителей.

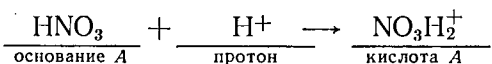
В более широком понимании, применимом для водных и неводных сред, *кислоту* рассматривают как *донор протонов*, а *основание* — как *акцептор протонов* (протонная теория; Бренстед и Лоури, 1923), т. е. кислотой является вещество, молекула или ион которого способны отщеплять ион водорода (протон), а основанием — вещество, молекула или ион которого могут соединяться с протоном. Вещества, способные отщеплять или присоединять протоны, называются *протолитами*.

В соответствии с этой теорией безводная азотная кислота при растворении ее в жидком фтористом водороде



¹ О структуре комплексов см. § XIV.2.

приобретает свойства основания, поскольку она становится акцептором протона, а HF является кислотой (донор протона), т. е.

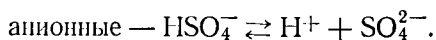
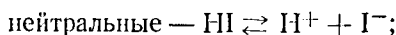


и



По Бренстеду, каждому основанию *A* соответствует сопряженная с ним кислота *A* и каждой кислоте *B* отвечает сопряженное с ней основание *B*. Как видно из уравнения (VII.47), сопряженную пару кислота *B* — основание *B* может составлять растворитель, а другую сопряженную пару — растворяемое вещество.

Кислоты в теории Бренстеда — Лоури носят название протонных. Они могут быть трех типов:



В разряд катионных кислот в соответствии с этой теорией попадают аквакомплексы, способные отщеплять ион водорода [см. уравнения (VII.45) и (VII.45a)]. Ряд комплексных соединений также является кислотами, например

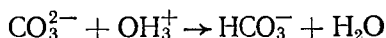


Одно и то же вещество в зависимости от партнера, с которым оно взаимодействует, может быть как кислотой, так и основанием. Например, вода по отношению к HF является основанием, а по отношению к NH_3 — кислотой:



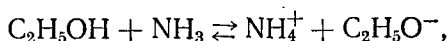
Причина такого поведения — в соотношении сродства к протону у партнеров. (Протонным сродством называют максимальную энергию, которая может быть выделена при присоединении молекулой или ионом протона.) У молекул воды большее сродство к протону, чем у фтористого водорода, и меньшее, чем у аммиака (сродство к протону усиливается в ряду $\text{HF} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$ по мере уменьшения числа свободных электронных пар у атомов $\text{F} - \text{O} - \text{N}$). Следовательно, *основание* — это то вещество, которое прочнее связывает протон. Иными словами, носителем основных свойств является неподеленная пара электронов, сообщающая частице (молекуле или иону) способность образовывать

с протоном более прочную связь, чем связь его с молекулой растворителя. Так, в реакции

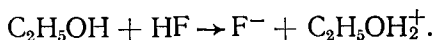


ион CO_3^{2-} выступает как основание.

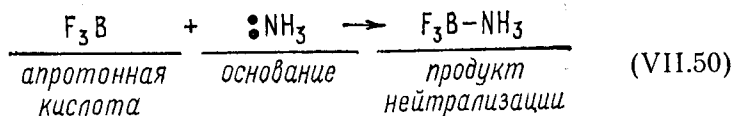
С другой стороны, от сродства растворителя к протону зависит сила кислот. Например, HCN в водной среде — слабая кислота, а в жидком аммиаке — сильная, так как в высокой степени ионизирована вследствие увеличения сродства к протону у аммиака в сравнении с водой. В этой связи сила кислоты *B* есть функция силы основания *A*. Более того, этиловый спирт, растворенный в жидком аммиаке, приобретает свойства кислоты



а в безводном HF — свойства основания



Согласно *электронной* теории Льюиса (1924), в основе кислотно-основных функций вещества лежит его строение. *Кислотами*, по Льюису, являются вещества, молекулы и ионы которых обладают свойствами акцептора электронов, а *основаниями* — вещества, молекулы и ионы которых имеют свойства донора электронов. При этом вещество может не быть электролитом и даже не содержать атомов водорода (апротонные кислоты), например

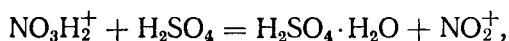


Нейтрализация кислот Льюиса [см. уравнение (VII.50)] сопровождается образованием ковалентной связи (см. объяснение причины возникновения связи в § IV.2).

Электронная теория кислот и оснований устраняет недостаточность теории Бренстеда, включая в ранг кислот ряд соединений BF_3 , AlCl_3 и другие, проявляющие кислотные свойства, но не содержащие протона. Расширяет она и понятие об основании, делая плодотворным подход к объяснению ряда фактов, например амфотерных свойств гидроксидов (см. § VII.11, уравнения а и б). Недостатком теории Льюиса является невозможность с ее помощью установить силу кислот.

Современные теории кислот и оснований имеют очень важное теоретическое и практическое значение. Они позволяют наметить пути рационального получения ряда веществ, качественного определения реагентов в смесях, где другие методы не пригодны, объяснить многие химические процессы и т. д. В качестве примера может служить метод получения чистого безводного сульфида

калия K_2S в среде жидкого аммиака, где K_2S не подвергается аммонолизу (частный случай сольволиза). В водной же среде получить чистый K_2S , не загрязненный продуктами гидролиза, не представляется возможным. Протонная теория легко объясняет нитрующее действие смеси серной и азотной кислот. Азотная кислота в безводной серной кислоте ведет себя как основание [см. подобную реакцию (VII.47)]. У образующегося иона нитроксония $NO_3H_2^+$ серная кислота отнимает воду



в результате чего высвобождается ион нитрония NO_2^+ , способный в органических веществах замещать водород.

ГЛАВА VIII. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Кристаллическое состояние вещества характеризуется упорядоченным расположением его частиц (атомов, ионов или молекул) в пространстве. При этом порядок расположения частиц отвечает определенной закономерности и позволяет выделить элемент структуры, который периодически повторяется в любом из трех измерений бесконечное число раз. Кристаллическому состоянию, таким образом, свойствен *дальний порядок* в расположении частиц.

Аморфным телам присущ *ближний порядок*, для которого существенно определенная ориентация частиц, окружающих лишь данную частицу, тогда как в расположении отдаленных частиц строгой закономерности не наблюдается.

Большая часть твердых тел является кристаллическими веществами. К ним относятся подавляющее большинство минералов, металлы, многие органические вещества. Аморфны смола, сургуч, воск, канифоль, стекло, некоторые окиси и соли. Ряд веществ в зависимости от условий перехода их в твердое состояние могут быть как кристаллическими, так и аморфными, например B_2O_3 , сера и пр. Поэтому более правомерно говорить не о кристаллических или аморфных веществах, а о их кристаллическом или аморфном *состоянии*.

Свойства веществ в кристаллическом и аморфном состояниях существенно разнятся (см. § VIII.6).

§ VIII.1. Понятие об элементах симметрии и классификация внешних кристаллических форм. Закон гранных углов

Внешняя форма кристаллов обычно соответствует многогранникам, геометрия которых весьма разнообразна. Часто одно и то же вещество имеет различную форму кристаллов. Важнейшее геометрическое свойство кристаллов — симметрия, например относительно каких-либо осей или плоскостей, определенным образом направленных в пространстве. Простейшая симметричная фигура — куб. *Элементы симметрии* куба — центр симметрии C (рис. VIII.1), плоскости симметрии и оси симметрии. В *центре симметрии* всякая прямая, проходящая через него

и ограниченная контурами фигуры, делится пополам. *Плоскость симметрии* делит фигуру на равные части, являющиеся зеркальным отображением одна другой. *Ось симметрии* представляет собой отрезок прямой, поворачивая вокруг которого фигуру на 360° получают совмещение ее самой с собой n раз. Число n есть порядок оси. У куба, например, три оси симметрии имеют четвертый порядок, четыре — третий и шесть — второй. Число плоскостей симметрии — 9.

Классификация кристаллов основана на их симметрии и, в частности, на возможных сочетаниях элементов симметрии. Математически показано (А. В. Гадолин, 1867), что для внешних форм кристаллов возможны лишь 32 различных сочетания элементов симметрии. Например, кристаллы, характеризуемые наличием трех поворотных осей симметрии второго порядка и четырех — третьего порядка, образуют один из 32 видов (классов) симметрии.

Кристаллы всех видов симметрий по внешним формам объединяются в шесть основных *кристаллографических систем*, или *сингоний*: кубическую (изометрическую), тетрагональную (квадратную), гексагональную, ромбическую, моноклинную и триклинную (рис. VIII.2).

По внутренней структуре кристаллы относятся к одной из семи сингоний, шесть из которых отмечены выше и седьмая — ромбоэдрическая, или тригональная (см. рис. VIII.4, Г).

Сингонии могут быть охарактеризованы с помощью осей симметрии, а именно соотношением их длины и взаимной направленностью (см. рис. VIII.2). Каждая такая сингония может быть описана трехмерной координатной системой (параметрами кристаллической решетки), свойственной лишь данной сингонии и отличающейся от других величинами углов между осями координат или соотношением масштабов по осям, либо тем и другим (табл. VIII.1, рис. VIII.4).

При образовании кристаллов, например из расплавов или растворов, вследствие возникновения многочисленных *центров кристаллизации* одновременно образуется множество мелких кристалликов, которые при увеличении в размерах стесняют рост соседних кристаллов. В результате получаются кристаллы несовершенной формы. Этому же способствует неравномерность роста кристаллов: перпендикулярно к граням они растут медленнее, чем по ребрам; влияет также быстрота охлаждения, скорость

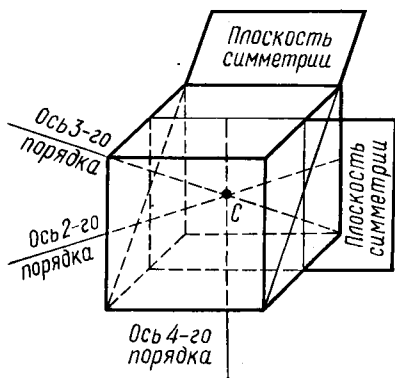
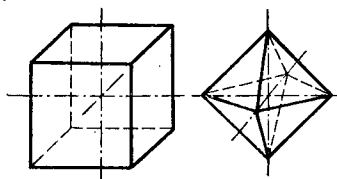


Рис. VIII.1. Элементы симметрии куба.

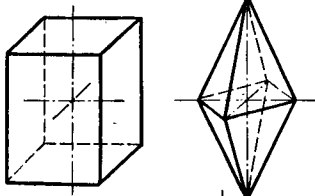
А



А — кубическая система. Все оси симметрии равны и взаимно перпендикулярны.

Кристаллизуются: многие металлы, алмаз, соли (CaF_2 , NaCl , KCl) и пр. ($\approx 8\%$ веществ).

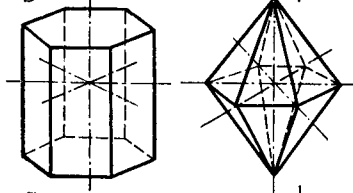
Б



Б — тетрагональная система. Две оси в горизонтальной плоскости равны, третья не равна им. Все оси перпендикулярны.

Кристаллизуются: некоторые окисы (TiO_2 , SnO_2), соли, металлы (Sn); всего около 5% веществ.

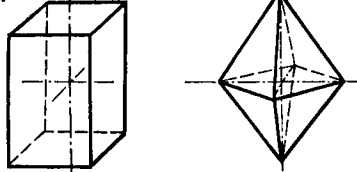
В



В — гексагональная система. Три горизонтальные оси равны и пересекаются под углом 60° , четвертая ось не равна и перпендикулярна к ним.

Кристаллизуются: металлы (Mg , Zn), окисы (SiO_2), соли (HgS), вода и др. ($\approx 7\%$ известных кристаллов).

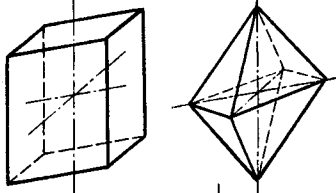
Г



Г — ромбическая система. Все оси не равны и взаимно перпендикулярны.

Кристаллизуются: сера, соли (BaSO_4 , PbSO_4 , K_2SO_4 , KNO_3) и другие, что составляет $\approx 28\%$ от общего числа кристаллов.

Д

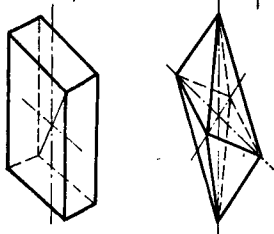


Д — моноклинная система. Все оси не равны. Две оси перпендикулярны, третья — наклонна к плоскости, образуемой ими, оставаясь при этом перпендикулярной к одной из первых двух осей.

Кристаллизуются: сера, сахар, соли ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KClO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и пр.

По количеству кристаллов моноклинная система самая многочисленная ($\approx 42\%$).

Е



Е — триклинная система. Все оси не равны и пересекаются под разными углами.

Кристаллизуются: соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. (10% известных кристаллов).

Рис. VIII.2. Основные кристаллографические системы и некоторые кристаллы, свойственные им (А — Е).

Табл. VIII.1. Описание сингоний с помощью систем координат

Рисунок	Кристаллографическая система координат	Отличительные признаки системы	Константы решетки
Х. 4, А	Кубическая	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a
», Б	Тетрагональная	$a = b; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c
», В	Гексагональная	$a = b; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	a, c
», Г	Ромбоэдрическая	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma$	a, α
», Д	Ромбическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c
», Е	Моноклинная	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	a, b, c, β
», Ж	Триклинная		$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

переноса вещества и прочие факторы. Большинство природных кристаллов имеют несовершенную форму. Однако, как бы ни была несовершенна форма кристалла, в нем всегда сохраняется

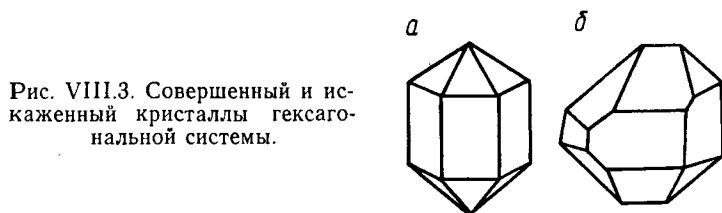


Рис. VIII.3. Совершенный и искаженный кристаллы гексагональной системы.

равенство углов между сходственными гранями (закон граничных углов). Пользуясь этим законом, можно определять принадлежность кристаллов к той или иной сингонии (рис. VIII.3).

§ VIII.2. Элементарная ячейка и кристаллическая решетка. Плотнейшие упаковки

Как уже отмечалось, всякому кристаллу свойственна структурная единица, образованная атомами, ионами или молекулами и бесконечно повторенная в трех измерениях. Такой структурной единицей является *элементарная ячейка*. Это — наименьшая часть кристалла, которой присущи все свойства его симметрии. Следовательно, она содержит в себе все сведения и особенности кристаллической структуры. Геометрической фигурой, отвечающей элементарной ячейке, служит параллелепипед правильный, прямой или наклонный в зависимости от кристаллографической системы (рис. VIII.4). Форма параллелепипеда определяется углами α, β и γ между координатными осями и соотношением масштабов по этим осям — константы a, b, c (см. табл. VIII.1). Параллелепипед, определенным образом заполненный атомами (молекулами, ионами), представляет собой элементарную ячейку. При параллельном повторении элементарной ячейки в простран-

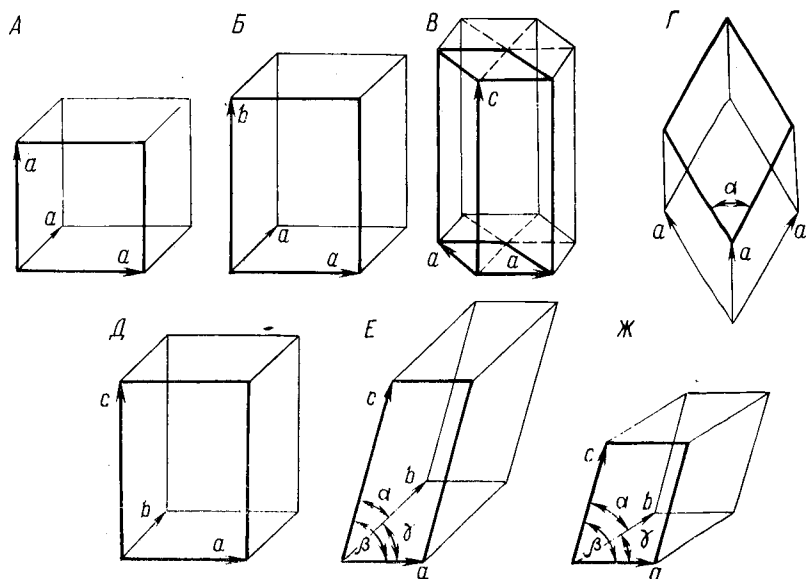


Рис. VIII.4. Геометрические фигуры, отвечающие элементарным ячейкам: А — кубической; Б — тетрагональной; В — гексагональной; Г — ромбоэдрической; Д — ромбической; Е — моноклинной; Ж — триклинной.

стве в направлениях, заданных координатными осями для данной системы, образуется слоистая структура, называемая *пространственной* (для конкретного кристалла — *кристаллической*) *решеткой* (рис. VIII.5).

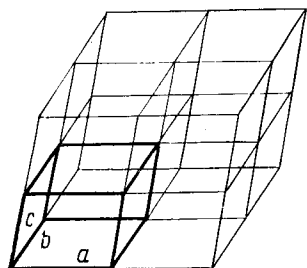


Рис. VIII.5. Пространственная решетка, образованная элементарной ячейкой с константами a , b , c (частицы не показаны).

Для кубической системы в зависимости от способа заполнения частицами куба (элементарной ячейки) известны *простая, гранецентрированная и объемноцентрированная кубические решетки*. Элементарная ячейка простой кубической решетки (рис. VIII.6, а) содержит одну частицу в вершине куба с координатами $X=0$, $Y=0$, $Z=0$. В элементарной ячейке гранецентрированной решетки (рис. VIII.6, б) четыре частицы: одна в вершине куба и три в центрах боковой, нижней и передней гра-

ней. В элементарной ячейке объемноцентрированной решетки (рис. VIII.6, в) две частицы занимают соответственно вершину и центр куба.

Если теперь элементарную ячейку простой кубической решетки (см. рис. VIII.6, а) окружить подобными ей ячейками по граням

и ребрам, то все вершины куба первоначальной ячейки окажутся заполненными частицами (рис. VIII.7). Структура объемноцентрированной решетки отличается от простой кубической наличием частицы в центре куба (рис. VIII.8, а). При этом частицы, занимающие положения в вершинах куба, или *узлах решетки*, между

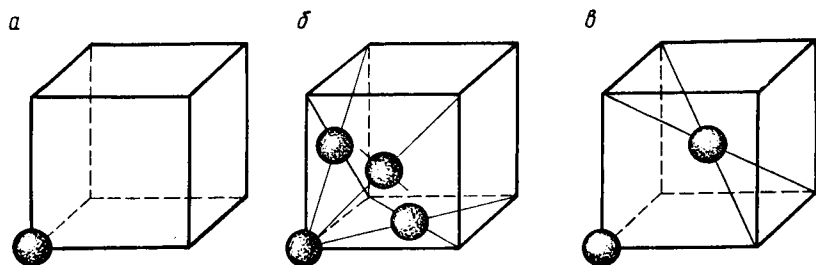


Рис. VIII.6. Элементарные ячейки кубической системы:
а — простая; б — гранецентрированная; в — объемноцентрированная.

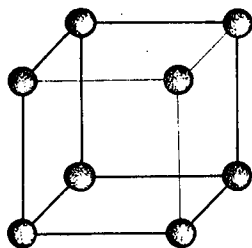


Рис. VIII.7. Структура простой кубической решетки.

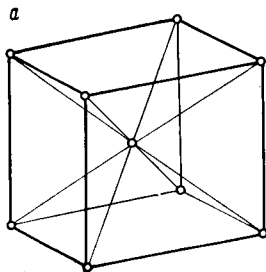
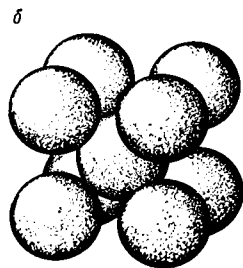


Рис. VIII.8. Структура объемноцентрированной кубической решетки.



собой не контактируют (рис. VIII.8, б). В данном случае контактирующими частицами являются центральная и находящиеся в вершинах. Расстояние d между их центрами (межъядерное расстояние (равно половине пространственной диагонали куба и исчисляется величиной $\sqrt{3} a/2$, т. е.

$$d = \sqrt{\left(\frac{1}{2} a\right)^2 + \left(\frac{1}{2} a\right)^2 + \left(\frac{1}{2} a\right)^2},$$

где a — постоянная решетки (см. рис. VIII.4, А и табл. VIII.1).

Постоянная решетки определяется физико-химическими методами, например методами рентгенографии, электроно- и нейтронографии (см. § IV.15 и рис. IV.41).

В гранецентрированной кубической решетке частицами заполнены все восемь вершин куба и центры всех шести граней

(рис. VIII.9, а). В качестве контактирующих здесь выступают частицы, расположенные в вершинах куба и центрах его граней (рис. VIII.9, б). При постоянной решетки a расстояние d между частицами равно половине диагонали грани, т. е.

$$d = \sqrt{2} a / 2 \left(d = \sqrt{\left(\frac{1}{2} a\right)^2 + \left(\frac{1}{2} a\right)^2} \right).$$

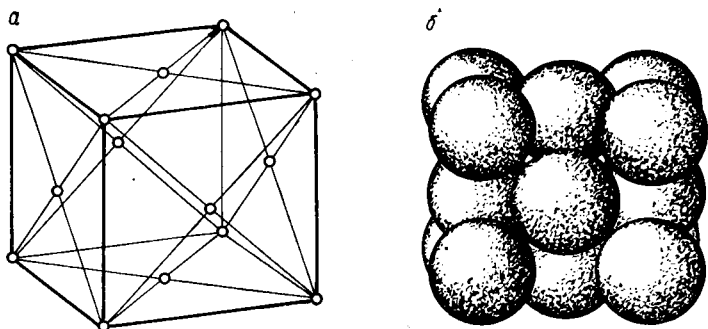


Рис. VIII.9. Структура гранецентрированной кубической решетки.

Способ размещения частиц в пространстве, свойственный гранецентрированной кубической решетке, обуславливает наиболее плотную из возможных упаковку, соответствующую заполнению частицами пространства на 74,05%. Она называется *кубической плотнейшей упаковкой*. Ее формирование можно уяснить из следующих рассуждений. Пусть на плоскости будет уложен слой имитирующих атомы шаров, вплотную соприкасающихся друг с другом (на рис. VIII.10 обозначены пунктиром). При этом каждые три шара между собой образуют лунку. При укладке шаров второго слоя часть этих лунок будет занята, другая часть остается свободной и совпадает с лунками, образованными шарами второго слоя (сквозные лунки 1—2). Укладка шаров третьего слоя предполагает два варианта: первый — если шары всякий раз укладывать в лунки 2, образованные шарами второго слоя (см. рис. VIII.10), и второй — в лунки 1—2. Первый вариант ведет к *кубической* наиплотнейшей упаковке (см. рис. VIII.9, б), второй — к *гексагональной* наиплотнейшей упаковке (рис. VIII.11, в). И в том и другом случае пространство заполняется шарами одинаково и максимально (74,05%).

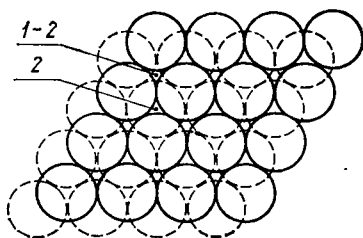


Рис. VIII.10. Два слоя шаров плотнейшей упаковки.

Первый вариант ведет к *кубической* наиплотнейшей упаковке (см. рис. VIII.9, б), второй — к *гексагональной* наиплотнейшей упаковке (рис. VIII.11, в). И в том и другом случае пространство заполняется шарами одинаково и максимально (74,05%).

Упаковка частиц, и в частности наиплотнейшая, предполагает такое сближение атомов, когда потенциальная энергия их становится минимальной (см. рис. IV.3).

В кубической системе с наиплотнейшей упаковкой (гранцентрированная решетка) кристаллизуется медь, золото, платина, свинец, неон, аргон. Гексагональная наиплотнейшая упаковка присутствует у магния, бериллия, кадмия, гелия (при низкой темпера-

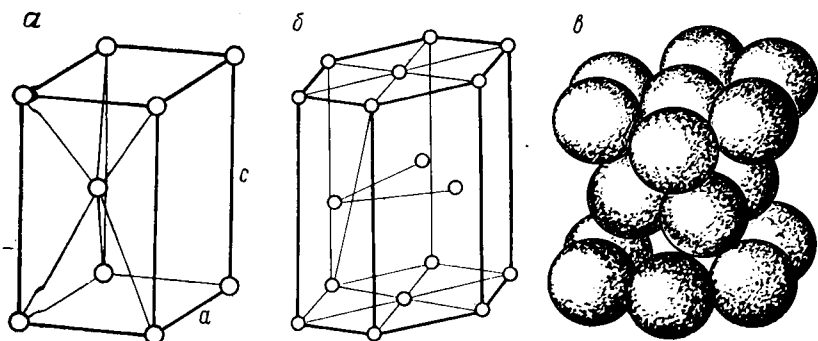


Рис. VIII.11. Плотнейшая гексагональная упаковка шаров.

туре и давлении более 25 атм). В каждой из этих плотнейших упаковок частицы (шары) контактируют с двенадцатью другими частицами, т. е. *координационное число* их кристаллических решеток равно 12.

Как видно из рис. VIII.11, б, в основании гексагональной решетки и лежит шестиугольник, который составлен из трех параллелепипедов (ячеек, рис. VIII.11, а), свойственных гексагональной системе (см. также рис. VIII.4, В). Структура образована тремя слоями частиц, два из которых (верхний и нижний) формируют шестиугольник, а третий — промежуточный состоит из трех частиц.

Данные о плотностях упаковки кристаллических структур кубической системы приведены в табл. VIII.2. Типы решеток, реа-

Табл. VIII.2. Плотность заполнения пространства в кубических решетках

Тип решетки или упаковки	Степень заполнения, %	Координационное число
Гранецентрированная	74	12
Объемноцентрированная	68	8
Простая	52	6
Тетраэдрическая упаковка (алмаз)	34	4

лизуемые при кристаллизации различных металлов, представлены в табл. VIII.3.

Табл. VIII.3. Кристаллические решетки металлов (1 — кубическая гранецентрированная; 2 — гексагональная; 3 — кубическая объемноцентрированная)

Li	Be											
3	2											
Na	Mg											
3	2											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
3	1; 2	1; 2	2; 3	3	3	—	1; 3	1; 2	1; 2	1	2	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
3	1	2	2; 3	3	2; 3	2	1; 2	1	1	1	2	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
3	3	1; 2	2; 3	3	3	2	1; 2	1	1	1	—	

Примечание. Прямоугольниками обозначены металлы, именем которых названы *структурные типы* решеток: вольфрама (объемноцентрированная кубическая, сокращенно о. ц. к.), меди (г. ц. к.) и магния (гексагональная).

§ VIII.3. Кристаллические решетки различных типов. Свойства кристаллов, обуславливаемые характером решетки.

Энергия решетки

Кристаллические решетки могут быть классифицированы по различным признакам. В зависимости от характера связей, действующих между частицами в кристалле, различают ионные, атомные, металлические и молекулярные решетки.

Узлы *ионной решетки* заполнены ионами противоположного знака, поэтому ее образуют соединения, элементы которых отличаются противоположностью свойств. Следовательно, ионные решетки присущи в основном галидам и гидридам щелочных металлов, различным солям, оксидам, щелочам. Типичной ионной решеткой является кристаллическая решетка NaCl (рис. VIII.12). Ионы натрия в ней чередуются с ионами хлора, причем каждый из ионов Na^+ и Cl^- окружен шестью ионами противоположного знака (координационное число равно 6). Ионную решетку хлористого натрия можно рассматривать как две отдельные гранецентрированные решетки, образованные ионами Na^+ и ионами Cl^- и затем вдвинутые одна в другую на половину постоянной решетки.

Решетки, образованные совмещением двух или нескольких более простых решеток, называются *сложными*.

Межионное расстояние определяется половиной постоянной решетки a , т. е. $d = \frac{1}{2} a = \frac{1}{2} \cdot 5,62 = 2,81 \text{ \AA}$. Поскольку межионное расстояние складывается из радиусов противоположных ионов, то при известном радиусе одного из ионов можно вычислить радиус другого иона. Так, если $r(\text{Na}^+) = 0,98 \text{ \AA}$, то $r(\text{Cl}^-) = 2,81 - 0,98 = 1,83 \text{ \AA}$. Определенный таким образом радиус носит название

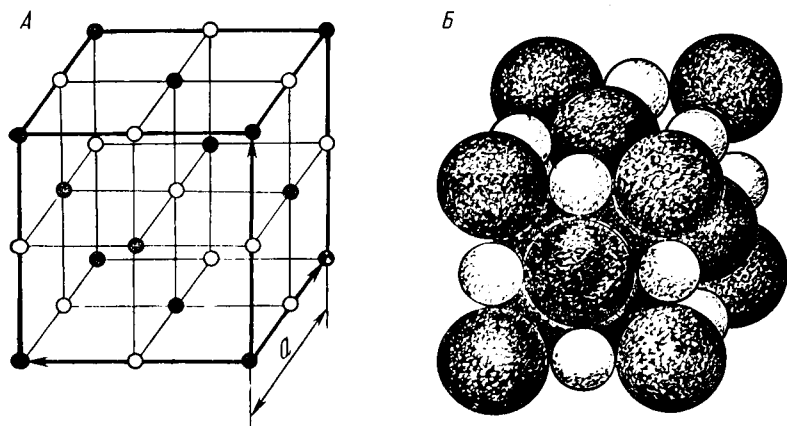


Рис. VIII.12. Кристаллическая решетка NaCl:

A — условное изображение; B — изображение с соблюдением относительных размеров ионов. Светлые шары — ионы Na^+ , темные — ионы Cl^- ; a — постоянная решетки.

эффективного, т. е. кажущегося (см. также § III.29). Эффективный радиус иона несколько больше его истинного радиуса.

В ионных решетках между частицами действует ионная связь, обусловленная электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов. Вследствие ненасыщенности и ненаправленности ионной связи в ионном кристалле нельзя выделить какую-либо пару или группу ионов, которая была бы неравноценна другим и отличалась, скажем, более сильным взаимодействием. Иначе говоря, в ионных решетках не существует изолированных пар или групп ионов, которые можно было бы отождествить с молекулами. По этой причине ионный кристалл рассматривается как одна гигантская молекула. Ионная структура кристаллов предопределяет общее свойство ионных соединений распадаться на ионы в полярных растворителях.

Узлы ионной решетки могут занимать не только элементарные ионы F^- , Cl^- и подобные им, но и сложные NO_3^- , SO_4^{2-} и пр. При этом между атомами в сложных ионах действуют ковалентные связи.

Для ионных кристаллов в целом характерна высокая температура плавления, твердость, малая летучесть, что обуславливается достаточно высокой энергией ионных связей. Однако в тех случаях, когда ионами кристаллической решетки являются многоатомные частицы, имеющие одинаковый с одноатомными заряд, но гораздо больше, чем у них, размеры, силы электростатического взаимодействия между ними существенно ослабляются. Это приводит к понижению температуры плавления и твердости. Так, температуры плавления KCl и KNO_3 соответственно равны 770° и 334° С.

В тех кристаллических решетках, где межатомные силы взаимодействия ковалентны, узлы решетки заполняют нейтральные атомы. Такие решетки называются *атомными*. Характерный пример — решетка алмаза (рис. VIII.13), имеющая тетраэдрическую структуру и свойственная также кристаллам кремния, германия, серого олова.

Поскольку ковалентная связь имеет пространственную направленность и ей присуща насыщенность, число образуемых частицами кристалла связей ограничено, а их направление определено. В решетке алмаза каждый атом углерода связан с четырьмя другими, ориентиро-

ванными по вершинам тетраэдра. (Уместно напомнить, что в возбужденном состоянии у атома углерода четыре валентных электрона, орбитали которых вытянуты в направлении вершин тетраэдра, см. § IV.4 и рис. IV.10 и IV.12, в.)

Атомные решетки образуются не только простыми, но и сложными веществами: SiC , $GaAs$ и др. Эффективные *ковалентные радиусы*, определяемые для атомов через постоянную решетки атомных кристаллов, имеют величины несколько меньшие, чем истинные радиусы.

Прочность ковалентной связи сообщает атомным кристаллам высокую твердость (алмаз, карбид кремния SiC), тугоплавкость (температура плавления алмаза — 3900° , кремния — 1414° С), малую летучесть. Специфическими свойствами многих атомных кристаллов являются их хрупкость, практическая нерастворимость в различного рода растворителях, а также неспособность проводить электрический ток. Последнее свойство обусловлено отсутствием свободных электронов, поскольку все они обобществлены в пары и локализованы между атомами. В атомном кристалле также невозможно выделить какую-либо группу атомов, которую можно было бы рассматривать как отдельную молекулу.

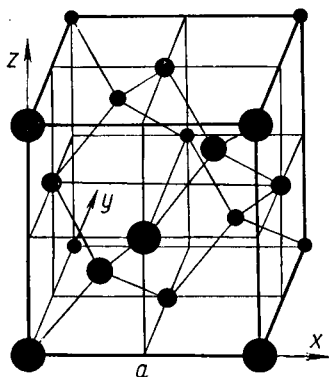


Рис. VIII.13. Решетка алмаза: в ближнем правом верхнем углу виден ее тетраэдрический фрагмент (четыре атома углерода размещены в вершинах куба и пятый — в его центре); a — постоянная решетки.

Поэтому атомный кристалл представляет собой гигантскую ковалентную молекулу.

Металлическая решетка свойственна только простым веществам — металлам, где между частицами действует металлическая связь (см. гл. IV). Узлы металлической решетки занимают катионы и отчасти свободные атомы. Большинство металлов, как уже отмечалось (см. табл. VIII.3), кристаллизуется с образованием структур, соответствующих наиплотнейшим упаковкам, либо структуры, близкой к ним по плотности — объемноцентрированной решетки. Это в свою очередь служит причиной того, что значения координационных чисел решетки высокие (см. табл. VIII.2). Специфичность металлической связи как нелокализованной, ненасыщенной и не имеющей пространственной направленности, осуществляемой с участием коллективизированных электронов, сообщает металлам ряд характерных свойств: блеск, тепло- и электропроводность, фотоэффект, высокую пластичность; позволяет рассматривать металлический кристалл как гигантскую единую молекулу. Энергия металлической связи достаточно велика, чтобы обусловить прочность металлов, высокую температуру плавления и твердость, отсутствие летучести. Однако эти свойства металлов варьируют в широких пределах, что является следствием ряда влияющих факторов — концентрации коллективизированных электронов, структуры решетки, радиуса частиц и др.

Радиусы атомов, вычисляемые на основании параметров металлических решеток (*металлические радиусы*, см. § VIII.2), по своему значению близки к истинным радиусам атомов (ср. с ионными и ковалентными радиусами).

В отличие от атомных и металлических решеток в *молекулярных решетках* можно выделить группы атомов (молекулы), связи между атомами в которых сильнее, чем между атомами разных молекул. Молекулы занимают узлы решеток, и между ними в кристалле действуют слабые вандерваальсовы силы, для которых характерно отсутствие пространственной направленности. Таковы решетки твердых одноатомных инертных газов (например, аргона), двухатомных газов (Cl_2), трехатомных газов (O_3), решетка P_4 и др. Молекулярные решетки свойственны не только простым веществам, но и сложным. Примером может являться лед, твердая угольная кислота, твердый аммиак, органические вещества (парафин) и др. В случае образования молекулярных решеток сложными веществами между молекулами наряду с вандерваальсовыми силами могут возникать и водородные связи (лед). Однако в любом случае молекулярные кристаллы в силу малых энергий связи между молекулами проявляют свойства легкой летучести (сублимация кристаллического иода, твердой угольной кислоты, или сухого льда и пр.), имеют низкие температуры плавления и кипения (особенно у веществ, молекулы которых неполярны). Твердость молекулярных кристаллов обычно невелика.

У $\text{CO}_{2(\text{т})}$ гранецентрированная кристаллическая решетка (рис. VIII.14), узлы которой занимают атомы углерода, связанные в направлении пространственных диагоналей куба с атомами кислорода.

Молекулярная кристаллическая решетка представляет структуру, в которой можно выделить группы атомов, являющие собой молекулы. При этом между атомами любой молекулы взаимодействие большее, чем между атомами разных молекул. В других кристаллических решетках выделяемые группы атомов имеют

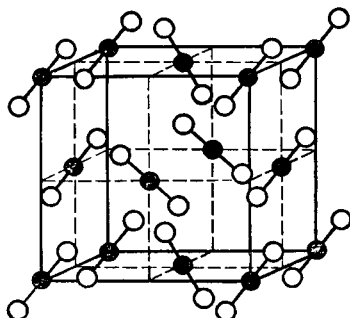
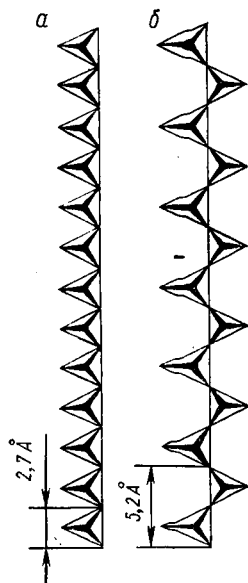


Рис. VIII.14. Кристаллическая решетка твердой углекислоты.

Рис. VIII.15. Цепочная структура силиката, образованная тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$:

а — одночленная цепь; б — двучленная.



цепочные структуры (*цепные* кристаллические решетки) или слоистые (*слоистые* кристаллические решетки). Если в кристаллической структуре нельзя выделить атомных групп в виде молекул, цепей или слоев, то такие кристаллические решетки (структуры) называют *координационными*. Координационными являются ионная, атомная, металлическая решетки.

Цепные решетки известны, например, для соединений кремния. Анион кремния $[\text{SiO}_4]^{4-}$ имеет тетраэдрическую структуру (в основании тетраэдра лежит треугольник, вершины которого занимают атомы кислорода, выше него, в центре тетраэдра, — атом кремния, а над ним, в четвертой вершине тетраэдра, — опять атом кислорода). За счет ненасыщенных валентностей атомов кислорода такие анионы способны группироваться, образуя цепи одночленные, двучленные и иной структуры (рис. VIII.15). Кроме силикатов, известны и другие минералы подобной и более сложной цепной структуры, например CuGeO_3 (структура а на рис. VIII.15), LiAsO_3 (структура б) и пр.

Примером слоистой решетки может служить структура графита (рис. VIII.16). Ее особенностью является размещение атомов в параллельных слоях, отстоящих друг от друга на $3,35 \text{ \AA}$. Атомы в слое размещаются по углам правильного шестиугольника со стороной $1,42 \text{ \AA}$. При этом каждый атом слоя связан с тремя ближайшими атомами. В результате атомы углерода из четырех валентных электронов лишь три расходуют на образование ковалентных связей, сохраняя один электрон свободным.

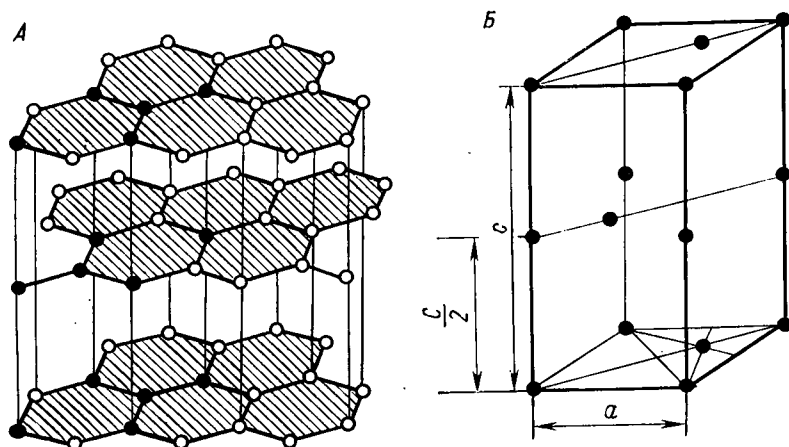


Рис. VIII.16. Слоистая решетка графита (А) и ее элементарная ячейка (Б):

ячейка в решетке выделена жирными точками; константы решетки: $a=2,46 \text{ \AA}$ и $c=6,69 \text{ \AA}$.

Этот электрон сообщает графиту электропроводность. Слои смещены друг относительно друга так, что над центром шестиугольника нижнего слоя размещается атом углерода верхнего слоя. Соседние слои в графите связаны слабыми вандерваальсовыми силами, что обуславливает легкое их соскальзывание. Проявление в одной кристаллической структуре сил, разных по своей природе (ковалентных и межмолекулярных), служит причиной низкой твердости графита при весьма высокой температуре плавления (около 4000°C).

Химическая инертность графита, высокая температура плавления и способность проводить ток определяют широкое применение его в электролитических процессах в качестве электродов. Графит используется также для изготовления угольных щеток электродвигателей и микрофонных углей, в смеси со смазочным маслом — для изготовления высокотемпературных смазок и пр.

Описывая кристаллическую структуру какого-либо вещества, ее обычно относят к тому или иному *структурному типу*. Например, гексагональную плотнейшую упаковку имеет магний, а кубическую плотнейшую — медь; поэтому о веществах с плотнейшей гексагональной упаковкой говорят, что они относятся к структурному типу магния, а с кубической плотнейшей — к структурному типу меди (см. табл. VIII.3). Структурными типами также являются рассмотренные нами кристаллические решетки поваренной соли, алмаза и пр.

Формирование того или иного типа кристаллической решетки зависит от многих факторов: природы частиц (атомов, ионов, молекул), образующих данное вещество, и их размера; вида связи между частицами; поляризуемости атомов, ионов и т. д. Одинаковый размер частиц и отсутствие пространственной направленности межатомного взаимодействия, что характерно для многих металлов и решеток инертных газов, обычно ведет к плотнейшим упаковкам. Заметное различие в размерах частиц будет обуславливать в результате энергетических причин стремление меньших частиц занять промежутки между крупными (объемно-центрированные решетки, например решетки типа CsCl). Существенное значение имеет направленность ковалентной связи, ведущая, например, к образованию тетраэдрических (алмаз), цепочечных, слоистых структур. Так, в слоистой структуре графита ковалентные связи каждого атома углерода образуют угол 120° благодаря sp^2 -гибридизации и как следствие атомы слоев формируют правильные шестиугольники. Определенную роль играет форма молекул. Молекулы, приближающиеся по своей форме к сферической, способны кристаллизоваться с образованием решеток более высокой симметрии, чем молекулы, форма которых громоздка.

В энергетическом отношении кристаллические решетки характеризуются энергией. Чтобы испарить 1 моль какого-либо кристаллического вещества, разложив его, таким образом, на изолированные частицы (атомы, ионы или молекулы), из которых оно состояло ранее, необходимо затратить энергию. Эта же энергия будет выделяться при образовании кристалла из частиц парообразной фазы, находящихся вне сферы взаимного влияния. Данная энергия носит название *энергии кристаллической решетки*. Она определяет ряд свойств кристалла: его прочность, твердость и пр.

Энергию кристаллической решетки следует отличать от *теплоты сублимации* в том случае, если пар содержит иные частицы, чем те, которыми образован кристалл. Так, кристалл NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^- , а пары хлористого натрия представлены молекулами NaCl. Если же частицы в парах и кристалле одинаковы, что характерно для большинства металлов, то теплота сублимации тождественна энергии решетки.

§ VIII.4. Полиморфизм и изоморфизм. Твердые растворы замещения и внедрения

В § VIII.3 было показано, что алмаз и графит, являясь аллотропным видоизменением углерода, кристаллизуются с образованием различных структур. Это явление известно как *полиморфизм*, т. е. способность одного и того же вещества образовывать несколько кристаллических форм (решеток). Свойства алмаза и графита прямо противоположны: алмаз тверд и прозрачен, графит мягок и имеет серо-темный цвет, алмаз не проводит электрический ток, графит проводит. Такое различие — хороший пример зависимости свойств вещества от кристаллической структуры.

Весьма характерным примером полиморфизма служит белое и серое олово. Белое олово (β -модификация) имеет тетрагональную объемноцентрированную решетку, связь между частицами в которой металлическая. Кристаллическая же решетка серого олова (α -модификация) соответствует типу алмаза, а характер связей между частицами — ковалентный. β -Олово устойчиво (стабильно) при температуре выше 13°C и метастабильно (неустойчиво) при температуре ниже 13°C . α -Олово стабильно при температурах ниже 13°C . Превращение при низких температурах β -модификации в α -форму сопровождается утратой пластичности, свойственной металлическим кристаллам, и приобретением хрупкости, присущей кристаллам с ковалентной связью. При этом изменяется плотность от $7,3 \cdot 10^3$ до $5,8 \cdot 10^3$ кг/м³, вследствие чего увеличивается объем. Становясь хрупким и большим по объему, α -олово рассыпается в порошок. Такое полиморфное превращение ускоряется при сильных морозах. Признаком его появления служат темные пятна («оловянная чума»).

Полиморфные превращения сопровождаются тепловым эффектом фазового перехода (см. § V.3, п.п. 3 и 4). Тепло обычно поглощается, если низкотемпературная модификация переходит в высокотемпературную.

Полиморфизм — весьма распространенное явление. Более половины химических элементов проявляют полиморфизм в условиях изменения температуры и давления в относительно узком интервале.

Изоморфизм — явление образования кристаллов одинаковой структуры разными веществами, однотипными по составу или геометрии и характеру связей. Идентичная форма кристаллов ведет к естественному пространственному расположению в них частиц. Такие вещества называются *изоструктурными*. Если размеры молекул или ионов изоструктурных веществ не сильно разнятся (до 15%), то в смеси их растворов они способны неограниченно взаимно замещать друг друга в узлах кристаллической решетки. При этом образуются так называемые *смешанные кристаллы* переменного состава, представляющие собой однородную фазу и называемые *твердыми растворами замещения*. Такова смесь квасцов из

$\text{MeAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{MeCr}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{MeFe}(\text{SO}_4)_2$, образующая кристаллы октаэдра (Me — ионы K^+ , Rb^+ или NH_4^+).

Таким образом, наиболее высокая степень изоморфизма может быть определена как образование изоструктурными веществами твердых растворов замещения.

Другой пример. Кристаллическая фаза переменного состава выпадает из смеси растворов изоморфных веществ KCl и KBr . В зависимости от соотношений этих веществ состав кристаллической фазы, выражаемый формулой $\text{K}_{(x+y)}\text{Cl}_x\text{Br}_y$, может быть любым — от KCl ($y=0$) до KBr ($x=0$) со всеми промежуточными значениями x и y . Однако случаи образования подобной кристаллической фазы переменного состава относительно редки. Чаше замещение того или иного иона (молекулы, атома) в решетке кристалла другим ионом (молекулой, атомом) происходит только до известного предела (предела смешиваемости). О таких твердых растворах говорят, что они с разрывом сплошности, или ограниченной растворимостью.

Наряду с твердыми растворами замещения известны твердые растворы внедрения. Они образуются при растворении неметаллов, атомные радиусы которых невелики, в металлах переходных групп (углерод, азот, бор в металлах Fe , W , Mo , Ta , V , Zr , Nb , Ti и др.). Типичным примером может служить раствор углерода в γ -модификации железа. γ -Железо имеет гранецентрированную кубическую решетку и устойчиво в интервале температур 910 — 1400°C . Внедряясь в междуузлия решетки железа (для γ -железа диаметр наибольших пор равен $1,02 \text{ \AA}$), атомы углерода несколько увеличивают ее параметры. При этом атомы углерода размещаются в пространстве определенным образом, также образуя решетку. Растворимость углерода в γ -железе достигает 2% .

Возможное (не обязательное) образование твердых растворов внедрения наряду с другими факторами определяется диапазоном соотношения атомных радиусов r неметалла (HMe) и металла (Me):

$$r(\text{HMe})/r(\text{Me}) = 0,41 \div 0,59.$$

Образование твердых растворов замещения (непрерывных и с разрывом сплошности), а также твердых растворов внедрения часто наблюдается при сплавлении металлов (см. § IX.4, IX.5).

§ VIII.5. Реальные кристаллы

Совершенная структура без нарушений свойственна лишь идеальным кристаллам. В реально существующих кристаллах, как бы тщательно они ни выращивались, всегда есть дефекты. Эти дефекты могут быть точечными (к ним относятся атомные дефекты), линейными (дислокации) и двумерными.

В кристаллической решетке *реальных* кристаллов какой-либо ее узел может оставаться не занятым частицей (*вакансия*, вакантный узел, рис. VIII.17, а). Вместо узла решетки частица может занимать место в *междуузлии* (рис. VIII.17, б); в решетку могут также *внедряться чужеродные атомы* или ионы (рис. VIII.17, в). Во всех этих случаях, называемых атомными дефектами, кристаллическая решетка искажается.

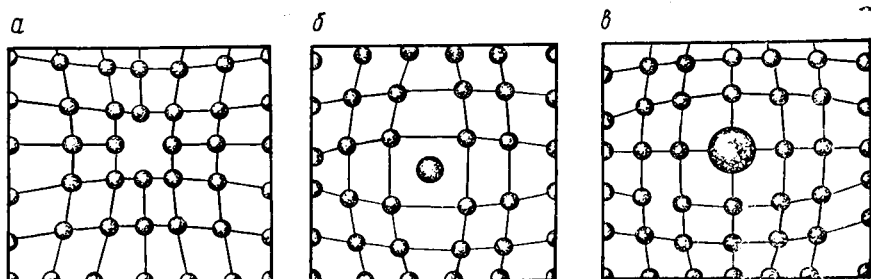


Рис. VIII. 17. Атомные дефекты кристаллов.

В отличие от атомных дефектов, являющихся точечными, дефекты, называемые дислокациями, будут протяженными (рис. VIII.18). Дислокации (нарушение правильного чередования атомных плоскостей) возникают, например, в результате обрыва внутри кристалла какой-нибудь атомной плоскости, край которой представляет собой краевую дислокацию. При этом искажаются соседние атомные плоскости. Дислокации образуются также вследствие дезориентации мелких блоков, из которых состоит кристалл. Такими блоками служат области идеального порядка размера $10^{-6} \div 10^{-8}$ м в линейном измерении. Эти блоки, незначительно (на величину нескольких угловых секунд или более) повернуты друг относительно друга, чем и обуславливается их смещение.

Двумерными являются дефекты, образующие поверхности раздела.

Характерно, что дефекты кристаллов не остаются без изменений. Например, вакансии постоянно зарождаются в результате тепловых явлений (испарения атомов с поверхности) и мигрируют вследствие диффузии в глубь кристалла (при охлаждении наблюдается обратный процесс). Перемещение атома из положе-

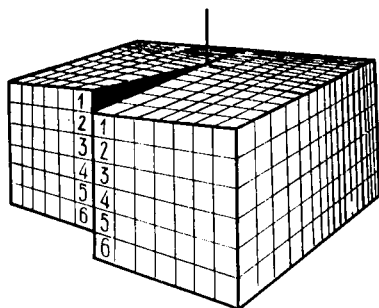


Рис. VIII.18. Линейный дефект кристалла (винтовая дислокация): вертикальная линия — линия дислокации.

ния равновесия (узла решетки) в междуузлии может произойти за счет получения избыточной энергии. При небольших воздействиях на кристалл, например деформации сдвига, дислокации приобретают подвижность и взаимодействуют с другими дефектами кристалла.

Многие свойства кристаллов связаны с существованием в них дефектов. При отсутствии дефектов, например вакансий, были бы невозможны обмен местами частиц и химические реакции для твердых тел, которые обусловлены диффузионными явлениями. Пример тому — поверхностное упрочнение металлов химико-термической обработкой (азотирование, цементация, цианирование и др., см. § XI.17), ведущее к образованию твердых растворов внедрения. Одним из факторов, сообщающим металлам пластичность, является способность соскальзывания атомных плоскостей относительно друг друга. Это означает в свою очередь, что пластическая деформация связана с движением краевой дислокации. Прочность кристаллов, их твердость, усталостные явления металлов, разрушение кристаллических тел во многом обусловлены дефектами кристаллов.

Существенную роль играют примеси (см. также § VIII.8). Совершенно чистые германий и кремний по своим свойствам близки к изоляторам. Введение примесей, например As или Ga, в количестве одного атома на миллиард основных атомов (1ppb, см. табл. VII.3) увеличивает проводимость почти в 10^3 раз. И напротив, примеси некоторых металлов, измеряемые даже меньшей величиной (0,01 ppb), могут вызвать утрату полупроводниковых свойств. В этом отношении характерны примеси меди и никеля. Или другой пример. Сталь, отличающаяся от железа содержанием в своем составе углерода ($C \geq 0,2\%$), способна под действием электрического тока намагничиваться и становится магнитом после отключения тока. Чистое же железо действует как магнит лишь до тех пор, пока находится под током.

§ VIII.6. Свойства веществ в кристаллическом и аморфном состояниях. Стеклообразное состояние

Характерным свойством кристаллических тел является определенная (с точностью до десятых и даже сотых долей градуса) температура плавления, при которой твердая и жидкая фазы (расплав) находятся в равновесии.

Этим свойством нередко пользуются для температурной градуировки приборов по *реперным точкам*.

Аморфные тела не имеют определенной температуры перехода твердой фазы в жидкую. Ее заменяет некоторый (иногда до сотен градусов) температурный интервал, в котором аморфное тело размягчается и непрерывно меняет свои свойства.

Всем кристаллам присуща *трансляционная симметрия*, заключающаяся в том, что при параллельном переносе (трансляции) в каком-либо направлении на данное расстояние решетка полностью совмещается сама с собой.

Специфичным для кристаллических тел является свойство *анизотропии*, что означает зависимость физических свойств кристалла от направления. Различие в каком-либо свойстве в разных направлениях обусловлено неодинаковой плотностью (густотой) расположения частиц в кристалле по этим направлениям. Иллюстрацией анизотропии механической прочности служит легкое отделение чешуек слюды по определенным плоскостям, тогда как в направлении, совпадающем с плоскостью, прочность кристалла во много раз выше. Вследствие неодинакового сцепления атомных плоскостей в кристалле последние способны раскалываться по определенным плоскостям, перпендикулярным к направлению наименьшего сцепления. Это свойство называется *спайностью* кристалла и может наблюдаться при раскалывании куска каменной соли. При этом плоскость, по которой происходит скалывание, обычно ровная, блестящая и не имеет кривизны.

У кристаллов наблюдается также анизотропия оптических, электрических, магнитных, тепловых, химических и других свойств. Например, при равномерном нагревании кристалл расширяется по разным направлениям неодинаково. Химическая анизотропия проявляется в неодинаковой подверженности граней кристалла действию кислот. На этом основано химическое травление шлифов металлов. К поверхности шлифа у разных кристаллических зерен ориентированы различные грани, неодинаково разъедаемые кислотой. В результате такого воздействия четко вырисовываются под микроскопом отдельные зерна и кристаллическая структура в целом.

Однако анизотропность (или *векториальность*) свойств проявляется лишь в *монокристаллах*, т. е. образцах, состоящих из одного большого (или малого) кристалла. Большинство же кристаллических тел, например металлы, *поликристаллически*. Они состоят из огромного числа сросшихся мелких кристаллических зерен, хаотично ориентированных в пространстве (кристаллическим зерном называют образование, внутри которого направления кристаллографических осей сохраняются неизменными), вследствие чего тело становится *изотропным*, т. е. его физические свойства перестают зависеть от направления.

Для веществ, кристаллизующихся в кубической системе, анизотропность большинства свойств отсутствует. Так, кристалл поваренной соли проявляет изотропность диэлектрической проницаемости, коэффициента теплового расширения и другие, но в то же время анизотропен в отношении механических свойств.

Особенностью кристаллов являются их прочность и твердость, характеризующиеся энергией кристаллической решетки. Не менее важное свойство кристаллов — способность самоограняться.

Аморфные тела изотропны. По своему строению (наличие ближнего порядка) они аналогичны жидкостям, с которыми их роднит также текучесть. Так, кусок сапожной смолы, помещенный, например, в воронку, через неопределенно долгое время примет ее форму и будет из нее вытекать. По этой причине аморфные тела рассматриваются как сильно переохлажденные жидкости, вязкость которых очень велика.

Обычные силикатные стекла изотропны. При нагревании они обнаруживают температурный интервал размягчения, чем походят на аморфные тела. В то же время в их структуре отсутствует полный беспорядок в пространственном расположении частиц, а имеет место неполная упорядоченность отдельных элементов кристаллической решетки. В процессе охлаждения расплава стекла и его кристаллизации нарастание вязкости обгоняет процесс кристаллизации. В результате успевают сформироваться лишь небольшие участки упорядоченного строения, разные по величине и форме и не достигающие совершенства кристаллической решетки, названные *микрорекристаллитами*. Остальная часть массы (прослойки между кристаллитами) остается аморфной. Состояние, свойственное стеклам, называется *стеклообразным*. Запас внутренней энергии в стеклообразном состоянии выше, чем в кристаллическом, вследствие незаключившегося процесса кристаллизации. Поэтому в стеклах самопроизвольно во времени медленно идет кристаллизация, что связано с помутнением стекол и возможным их растрескиванием.

§ VIII.7. Элементы зонной теории проводимости металлов.

Проводники, полупроводники, изоляторы

Классическая теория электронной проводимости (теория П. Друде и Г. Лоренца) предполагает состояние обобществленных электронов в металлическом кристалле в виде *электронного газа*. В соответствии с этой теорией все коллективизированные валентные электроны участвуют в переносе электрического заряда, т. е. в создании электрического тока. При наличии электронного газа в металлах их килограмм-атомная теплоемкость (см. § II.5) превышала бы теплоемкость других твердых тел на величину, равную теплоемкости электронного газа ($\approx$ на $3 \cdot 10^3$ ккал/кг-атом-град). Однако килограмм-атомная теплоемкость металлов мало отличается от теплоемкости других тел, что указывает на возможность вовлечения в процесс переноса электричества лишь части обобществленных валентных электронов. Согласно зонной теории электронной проводимости, являющейся составной частью квантовой теории твердого тела, перенос электричества осуществляется только свободными электронами, составляющими некоторую часть от валентных электронов.

Как уже указывалось (см. гл. IV), в кристалле металла в результате взаимного влияния электрических полей атомов (ионов) имеет место расщепление каждого атомного энергетического уровня и прежде всего внешних уровней *валентных* электронов с образованием малоразличающихся дискретных уровней энергии. Эти уровни энергии представляют собой систему полос — *энергетических зон* (рис. VIII.19). Дискретные уровни внутри зон разрешены теорией квант. Таковы энергетические зоны, образованные *s*-, *p*-, *d*- и *f*-электронами. В одних случаях эти энергетические зоны разрешенных значений энергии разделяются *запрещенными зонами* (т. е. энергетическими барьерами, см. рис. VIII.19), если *s*-, *p*- и *d*-подуровни в изолированных атомах далеки, в дру-

гих — например у Be, Mg, Zn, Cd, они перекрываются. Так, в кристалле магния взаимно перекрываются $3s$ - и $3p$ -подуровни, образуя гибридные уровни.

Орбитали энергетических зон заполняются электронами аналогично заполнению их в атомах и молекулах с соблюдением последовательности роста энергии и принципа Паули (максимум два электрона на орбитали зоны). Поэтому максимальное число электронов в s -, p -, d - и f -зонах в системе из N атомов может быть соответственно $2N$, $6N$, $10N$ и $14N$ (см. также гл. IV).

В совокупности энергетических зон выделяют нижнюю, или валентную, зону, электроны которой осуществляют химическую связь, и верхнюю, расположенную в энергетическом отношении выше валентной (рис. VIII.20, a) и называемую также зоной проводимости. Валентная зона обычно заполнена (полностью или частично) электронами, зона проводимости в условиях отсутствия возбуждения атомов свободна от электронов и заполняется ими лишь при достижении каким-либо из электронов значения энергии, соответствующего уровня данной зоны.

Необходимым условием для проводника (металла) является удовлетворение одному из двух требований: 1) неполное заполнение уровней валентной зоны либо 2) перекрывание валентной зоны и зоны проводимости. Рассмотрим эти случаи. В кристалле лития энергетическая зона, образуемая $2s$ -электронами, заполнена только наполовину (рис. VIII.20, a), так как $2s$ -подуровень изолированных атомов содержит один электрон вместо возможных двух. Малое различие в энергиях уровней валентной зоны обуславливает доступность

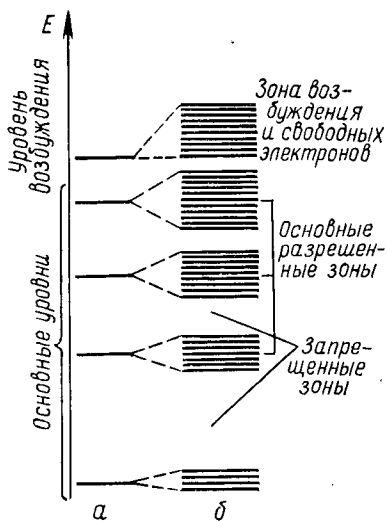


Рис. VIII.19. Схема нерасщепленных уровней энергии (E) изолированного атома (a) и расщепленных уровней в кристалле (b).

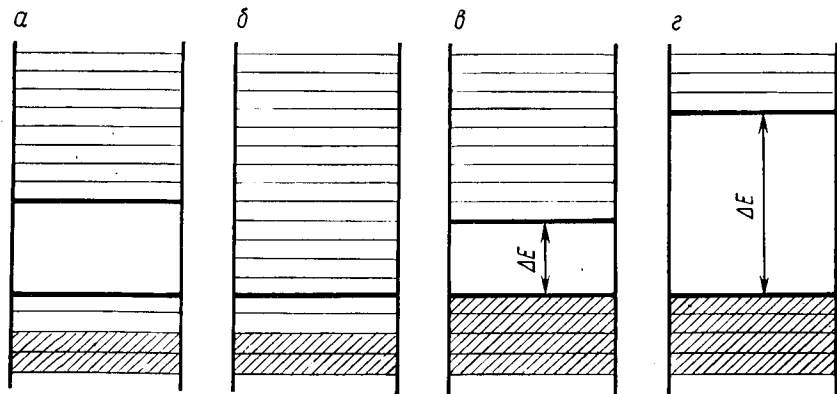


Рис. VIII.20. Энергетические зоны металлов (a , $б$), полупроводников ($в$) и изоляторов ($г$):

косая штриховка — занятые уровни валентной зоны; горизонтальная — незанятые уровни валентной зоны или зоны проводимости; светлое поле — запрещенная зона.

незанятых уровней для электронов, занимающих нижние уровни зоны. Такой энергетический переход возможен при приложении к металлам небольшой разности потенциалов. Возбужденные таким образом электроны становятся свободными и способны направленно перемещаться, осуществляя перенос электричества. Хорошая электропроводность Na, K объясняется аналогично.

В атомах элемента Mg наружный 3s-подуровень полностью заполнен ($3s^2$). Вакантных уровней внутри 3s-зоны нет. Однако при образовании кристалла магния 3s-зона перекрывается 3p-зоной, и в результате уширения они объединяются с зоной проводимости (рис. VIII.20, б). При этом гибридная sp-зона заполняется валентными электронами лишь частично. Возникают условия, когда вслед за уровнями, занятыми электронами, расположены свободные уровни, чем и обусловлена высокая проводимость металла. Аналогичная зонная диаграмма свойственна металлам Be, Mg, Cd.

В полупроводниках валентная зона и зона проводимости (возбужденная зона) разделены запрещенной зоной (рис. VIII.20, в). Энергетическая ширина ΔE запрещенной зоны условно принимается до 3 эВ. Переход из валентной в возбужденную зону возможен лишь при сообщении электронам достаточной энергии, например тепловой, чтобы разорвать некоторые химические связи и освободить связанные валентные электроны. Полупроводники при всякой температуре имеют часть электронов в зоне проводимости, и только при абсолютном нуле зона проводимости пуста (полупроводник становится диэлектриком).

У изоляторов (рис. VIII.20, г) ширина запрещенной зоны ΔE настолько велика (> 3 эВ), что в области широкого интервала температур (в том числе и температуры плавления) переход электронов из валентной зоны в зону проводимости не происходит.

§ VIII.8. Проводимость полупроводников собственная и примесная n- и p-типа

Характерным признаком полупроводников является увеличение их проводимости с повышением температуры (температурный коэффициент электропроводности положителен), тогда как у проводников (металлов) с ростом температуры проводимость падает. Величина удельной электропроводности у полупроводников лежит в диапазоне $10^6 \div 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, т. е. между проводимостью металлов и изоляторов.

Свойства полупроводников проявляют как простые (B, C, Si, P, S, Ge, As, Se и др.), так и сложные вещества (PbS , SnTe , GaSe , NiO , La_2Se_3 и др.). У полупроводников различают собственную и примесную проводимость.

В результате перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости в последней появляется электрон, а в валентной зоне — дырка (рис. VIII.21, левая часть). Дыркой называют положительный заряд, возникающий в каком-либо энергетическом уровне валентной зоны в результате убыли электрона. Проводимость полупроводника при этом обусловлена движением под действием электрического поля одинакового числа электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Движение дырки происходит вследствие заполнения вакантного места электрона с другого уровня, что равнозначно образованию новой дырки. Таким образом, движение дырки эквивалентно перемещению к катоду положительного заряда, численно равному заряду электрона. Электронно-дырочная проводимость полупроводника при равном соотношении электронов и дырок называется *собственной проводимостью*.

Примесная проводимость полупроводников обусловлена наличием в них примесей, которые меняют соотношение числа электронов и дырок. В чистом кристалле кремния каждый атом взаимно связан с другими атомами таким образом, что все четыре валентных электрона каждого атома заняты на образование связей. Если же кристалл кремния содержит в качестве примеси атомы фосфора (или другого элемента из V группы периодической системы элементов — As, Sb), то четыре электрона атома примеси будут заняты в связях, а пятый будет подобен свободному электрону. Его энергия близка к энергии

уровней зоны проводимости (см. рис. VIII.21, правая часть), поэтому он легко переходит в нее, сообщая полупроводнику преимущественную электронную проводимость, называемую проводимостью *n*-типа (от лат. *negativus* — отрицательный). Здесь примесный атом является донором электронов. Вот почему подобные примеси называются донорными.

Если в кристалле кремния примесью будут атомы элементов III группы (Al, In, Tl), то при отсутствии у них четвертого валентного электрона они смогут образовать ковалентные связи лишь с тремя из четырех окружающих их атомов кремния. Четвертый атом кремния останется валентно ненасыщенным, так как у его партнера (атома примеси) не будет хватать одного электрона для образования связи. Это вакантное место может быть занято электроном валентной зоны какого-либо соседнего атома кремния, имеющего все четыре связи (см. рис. VIII.21, правая часть). В результате потери электрона атом кремния становится положительно заряженным. Так возникает электронная дырка, которая по описанному выше механизму перемещается, создавая преимущественную дырочную проводимость, называемую проводимостью *p*-типа (от лат. *positivus* — положительный). Примеси, атомы которых принимают электрон, обуславливая появление дырок в валентной зоне, называются акцепторными.

Роль примесей могут выполнять атомы не только стороннего вещества, но и тех элементов, которые входят в состав данного соединения. В подобных случаях один из компонентов содержится в избытке, вызывая отклонение от целочисленных атомных отношений, например $\text{PbS}_{0,9995}$ или $\text{Pb}_{0,9995}\text{S}$ вместо стехиометрического соединения PbS . Такие соединения характеризуются как *нестехиометрические*.

В заключение отметим некоторые наиболее важные области применения полупроводников. В энергетике использование термоэлементов (в сочетании с фотоэлементами) позволяет непосредственно превращать внутреннюю энергию тел или солнечную энергию в электрическую (солнечные батареи). В радиоэлектронике полупроводниковые триоды (транзисторы) и диоды вытесняют радиолампы, открывают новые возможности технического прогресса в приборостроении. Применение полупроводниковых датчиков позволяет автоматизировать технологические процессы и управлять ими на расстоянии и т. д.

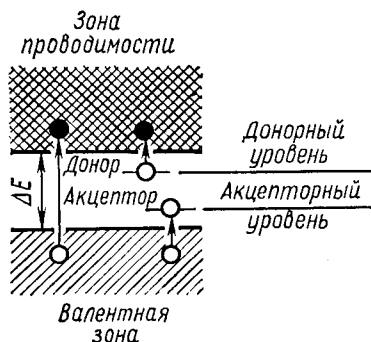


Рис. VIII.21. Механизм возникновения собственной и примесной проводимости *n*- и *p*-типа:

кружки затухающие — электроны, светлые — дырки; кружки с горизонтальными черточками — атомы доноры и акцепторы.

ГЛАВА IX. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Большинство веществ, обозначаемых в технике металлами,—сплавы. Металлом же в химическом отношении является металлический элемент либо простое вещество, обладающее признаками металла. Число элементов-металлов в периодической системе составляет $\approx 75\%$. В технике употребляется несколько тысяч сплавов, образуемых различным сочетанием металлических и неметаллических (В, С, Si, N и др.) элементов. Металлы образуют множество химических соединений, особенно неорганических, значимость которых очевидна.

МЕТАЛЛЫ

Металлам присущ ряд характерных особенностей, проявляющихся в их физических и химических свойствах.

§ IX.1. Систематика металлов

Металлы классифицируют по различным признакам: химическим или физическим свойствам, распространенности в природе и широте использования в технике, исторически сложившейся традиции и т. д. (табл. IX.1).

В названии *благородные* отражается главным образом высокая химическая стойкость некоторых металлов (золото, серебро, платина и металлы платиновой группы). Металлы, называемые *рассеянными*, обычно извлекаются попутно из руд других металлов, так как собственных руд они практически не образуют. В термине *редкие металлы* вкладывается смысл ограниченного их применения в технике, что обусловлено малой распространенностью их в земной коре, недостаточной изученностью и др. По мере развития новых отраслей техники, полупроводниковая электроника и др. многие химические способы добычи металлов становятся все более широко употребляемыми (Li, Ge, Ti и др.).

Таким образом, как естественные, некоторые металлы получают искусственным путем (курчатовский процесс, § III.13).

Табл. IX.1. Классификация металлов

Основа или признак для классификации	Подразделения	Перечень металлов
Периодическая система (химические свойства)	Металлические элементы s-элементы (семейство) p-элементы » d-элементы » f-элементы »	Группы I A и II A Группы III A + VI A Группы I B + VIII B * Лантаноиды и актиноиды
Химические свойства	Благородные металлы	Pt, Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Au, Ag
Физические свойства	Легкие Плотность $d < 5 \cdot 10^3$ кг/м ³ ($d_{\min} = 0,53$ у Li) Тяжелые ($d > 5 \cdot 10^3$ кг/м ³ или 5 г/см ³), $d_{\max} = 22,58$ у Os	Щелочные и щелочноземельные металлы гр. IA + II A, а также Be, Al, Sc, Ti, Y Большинство металлов
	Легкоплавкие Температура плавления $T_{\text{пл}} < 1000^\circ\text{C}$ ($T_{\text{пл. min}} = -39^\circ\text{C}$ у Hg) Тугоплавкие $T_{\text{пл}} > 1500^\circ\text{C}$ ($T_{\text{пл. max}} = 3377^\circ\text{C}$ у W) Жидкие (при 22°C) Твердые (при 22°C)	Щелочные и щелочноземельные металлы, а также Hg, Ga, Cd, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi, Ag W, Os, Re, Ta, Mo, Ir, Ru, ... Hg Все остальные
Распределение в земной коре	Рассеянные металлы	Ga, In, Tl, Ge, Re, Hf, а также вторичные элементы (см. § III.13)
Применимость в технике	Редкие металлы	Li, Rb, Cs, Be, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf, Ge, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, 14 лантаноидов, Th, Pa, Np, Pu
Историческая традиция	Черные металлы Цветные металлы	Fe и сплавы на его основе, а также компоненты сплавов — Mn, Cr, ... Cu и сплавы на ее основе. Все другие металлы кроме благородных и черных

* Металлы d-семейства называют также *переходными* металлами (элементами). В некоторых пособиях Zn, Cd, Hg, в других — Sc и Y не относят к переходным металлам либо по признакам электронной структуры, либо по химическим свойствам.

§ IX.2. Физические свойства металлов

К физическим свойствам металлов относят электрические, оптические, механические и тепловые свойства, а также агрегатное состояние в зависимости от внешних условий. Большинство физических свойств имеет периодическую изменяемость (см. рис. IX.2), хотя и не столь отчетливо выраженную в некоторых случаях.

Электрические свойства. Металлы являются проводниками первого рода (перенос электричества осуществляется электронами), и им присуща относительно высокая проводимость. Лучшими проводниками — серебро и медь, затем золото, алюминий, хром. *Электропроводность* металлов — их характерное свойство. Квантовая природа проводимости металлов изложена в § VIII.7. Здесь будут рассмотрены элементы квантового механизма *сопротивления* металлических проводников.

В соответствии с волновой механикой электрон в атоме — волновой объект, а протекание электрического тока в кристалле квантовая теория описывает как распространение электронных волн в пространстве между атомными плоскостями, образующими «атомные корридоры». Атомные корридоры выполняют роль волноводов, поскольку их ширина близка к длине волны электрона.

Примером волновода может служить металлическая трубка или короб прямоугольного сечения, используемые в радиотехнике сантиметровых волн. Распространяясь по такому волноводу, волны следуют всем его изгибам.

Если кристалл идеальный, то волноводы все «гладкие» и электронные волны нигде не испытывают рассеивания. Однако идеальных кристаллов нет. Реальным же кристаллам свойственны дефекты в виде вакансий, междузлий, внедрения в решетку атомов иных элементов, дислокаций и др. (см. § VIII.5). Эти нарушения решетки вызывают локальное рассеивание электронных волн, обуславливая *структурную часть* электрического сопротивления. В результате рассеивания часть энергии электронов и их импульса передается кристаллической решетке. Поглощенная решеткой энергия переходит в тепловую.

С повышением температуры тепловые колебания атомов усиливаются, что увеличивает искажения волноводов, на которых рассеиваются электронные волны. Этот факт обуславливает увеличение сопротивления при нагреве проводников. Это так называемая *тепловая часть* электрического сопротивления.

Поскольку в твердом теле положение частиц фиксировано в пространстве, то его тепловое движение связано с колебанием частиц около положения их равновесия. Однако колебание отдельных частиц в твердом теле не может происходить независимо; они совершают коллективные колебания. Их колебания аналогичны групповым колебаниям частиц газовой среды при

распространении в ней звука. В этом отношении коллективные колебания множества частиц твердого тела могут рассматриваться как звуковые волны. Иначе говоря, тепловое движение решетки генерирует неслышимые волны звуковой природы. Подобно тому, как всякое электромагнитное колебание состоит из квантов энергии, которым сопоставляются фотоны, так звуковым колебаниям в квантовой теории сопоставляются квазичастицы ¹ — *фононы*.

Электронные волны рассеиваются на звуковых волнах. Иначе этот процесс можно рассматривать как столкновение электронов с фононами, чем и обуславливается рост электрического сопротивления при повышении температуры. И наоборот, понижение температуры будет уменьшать тепловую часть сопротивления или увеличивать проводимость.

Согласно классической теории, электрическое сопротивление возникает в результате столкновения свободно движущихся электронов с атомами (точнее — ионами) решетки. При этом считается, что с повышением температуры колебательные движения ионов в узлах решетки усиливаются, а это ведет к увеличению таких столкновений и как следствие росту сопротивления.

В классической теории верен лишь факт передачи решетке энергии электронами. Предлагаемый ею механизм передачи не объясняет ряда явлений, наблюдаемых на практике. Так, чистая медь при 20° С имеет удельное сопротивление $0,0169 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, а чистый марганец — $0,05 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. При добавлении к меди всего лишь 1% Мп удельное сопротивление сплава возрастает до $0,048 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, т. е. почти в 3 раза, и становится приблизительно равным сопротивлению металлического марганца. Если допустить, что источником сопротивления является столкновение электронов с атомами решетки, то сопротивление в сплаве должно было бы расти пропорционально содержанию примеси, т. е. постепенно увеличиваться. С позиции квантового механизма сопротивления металлов такой резкий эффект объясняется значительным увеличением числа дефектов решетки основного металла (меди), так как даже один атом примеси способен вызвать смещение сотен основных атомов (см. рис. VIII.17, в).

Еще один пример. Существуют сплавы, характеризующиеся тем, что при увеличении температуры их сопротивление меняется очень мало. Это обусловлено малым температурным коэффициентом сопротивления. Так, у константана (состав: Ni — 39÷41%, Мп — 1÷2%, остальное — Cu) он составляет $\approx 2 \cdot 10^{-6}$ 1/° К. Нагрев таких сплавов даже на сотни градусов вызывает лишь незначительное изменение сопротивления, чего нельзя ожидать, следуя классической теории электрического сопротивления. Причина состоит в том, что у сплавов, которым

¹ От лат. *quasi* — «якобы», «мнимый». Употребляется в качестве приставки.

присуща неупорядоченная структура, структурная часть сопротивления очень велика и даже при высоких температурах существенно преобладает над тепловой. Структурная часть сопротивления обуславливает также увеличение сопротивления при деформации металлов или уменьшение его в результате их отжига.

Таким образом, *электрическое сопротивление есть квантовое явление.*

Другим характерным электрическим свойством металлов является способность испускать электроны под действием излучения, называемая *фотоэлектрическим эффектом* (см. § III.1). Явление фотоэффекта объясняется низкой для ряда металлов энергией ионизации (см. табл. III.7 и § III.30).

Оптические свойства. Известно, что электромагнитное излучение поглощается избирательно. Обычно поглощаются те кванты энергии, которые по величине соответствуют разрешенным электронным переходам между какой-либо парой уровней. Видимый свет отвечает этому требованию для металлов. Их свободные электроны поглощают падающую на них световую энергию и затем большую ее часть излучают. Этим объясняются блеск компактных металлов и их *непрозрачность* (наиболее яркий блеск у Ag, Pd и In). Длинноволновую часть спектра (сантиметровые волны и радиоволны) металлы полностью отражают, коротковолновую — ультрафиолетовое, рентгеновское и особенно γ -излучение — способны в различной степени пропускать.

Цвет компактных металлов зависит от их способности неодинаково поглощать свет различных длин волн видимой части спектра. Если металл преимущественно поглощает в области длинных волн, то отраженная часть света обогащается короткими волнами и металл имеет синеватый или голубоватый оттенок (Os, Pb). Металлы окрашены в желтый или красный цвет (Au, Cu), если поглощается главным образом коротковолновая часть спектра. Цвет большинства металлов — от темно-серого до серебристо-белого.

Механические свойства. Характерным механическим свойством металлов является их *пластичность*. Она проявляется в способности металлов сохранять измененную форму в результате воздействия деформирующих усилий. Возможность ковать металлы, протягивать их в проволоку, изготавливать листы обусловлена свойством пластичности. При комнатной температуре наибольшей пластичностью обладают благородные металлы, а некоторые металлы — Cr, Sb, Bi, Mn и другие — в известной мере хрупки. Пластичность металлов достигается за счет легкого скольжения атомных слоев друг по другу (рис. IX.1), что предопределено особенностями металлической решетки. Поскольку в металлах связь осуществляется посредством подвижных коллективизированных электронов, то она существует вследствие перераспределения электронов при любых новых взаимных положениях атомов, которые они занимают в результате деформации.

Таким образом, пластичность металлов есть следствие особенностей кристаллических решеток металлов и специфичности металлической связи.

Плотность металлов изменяется в широком диапазоне (см. табл. IX.1) и не может считаться их характерным свойством. В группах аналогов плотность металлов увеличивается с ростом заряда ядра. Для конструктивных целей ценны легкие металлы при высокой их прочности и малой химической активности, например Ti. Однако таких металлов немного. Так, Al и Mg — легкие, но относительно активные металлы.

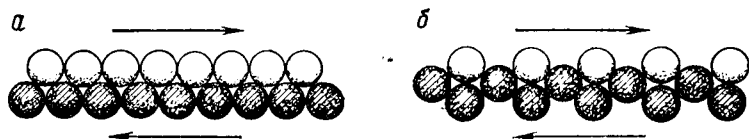


Рис. IX.1. Пластическая деформация достигается скольжением ($\rightleftharpoons$) одной атомной плоскости по другой:

а — легкое соскальзывание вдоль плотноупакованного направления атомов;
б — более трудное соскальзывание вдоль направления меньшей плотности атомной упаковки.

Твердость (или мягкость) металлов в значительной степени обусловлена строением кристаллической решетки. Чем меньшее усилие необходимо приложить, чтобы вызвать взаимное смещение атомных плоскостей, тем мягче металл, и наоборот. Твердость таких пластичных металлов, как Cu и Al, выражается тремя баллами по 10-балльной минералогической шкале (за 10 баллов принимается твердость алмаза). Наиболее твердые металлы Cr — 8,5 балла, W и Os — 7,5 и 7,0 балла; твердость Fe — 4,0 балла. Самые мягкие — щелочные металлы (у Cs — 0,2 балла).

Твердость, как и тугоплавкость, находится в зависимости от энергии кристаллической решетки. Чем она больше, тем выше твердость и температура плавления. Обычно наиболее твердые металлы одновременно являются и наиболее тугоплавкими.

Тепловые свойства. Эти свойства металлов характеризуются теплопроводностью и теплоемкостью. Уже отмечалось (см. электрические свойства), что распространение теплоты в твердом теле (*теплопроводность*) рассматривается как результат движущейся и переносящей энергию звуковой волны, генерируемой решеткой.

Тепловое сопротивление твердого тела, т. е. сопротивление движению фононов, будет обуславливаться их рассеянием, которое возникает вследствие того, что свойства кристаллической решетки от точки к точке меняются нерегулярно. Например, в массе тела всегда есть участки неодинаковой плотности (флуктуации плотности), порождаемые отклонениями частиц в результате тепловых колебаний.

Поскольку рассеяние электронных волн связано с передачей электронами энергии решетке, постольку теплопроводность и электропроводность взаимно связаны. Более того, все те факторы, которые вызывают рассеяние электронных волн и, следовательно, увеличивают электрическое сопротивление, соответственно повышают и тепловое сопротивление. Наименьшая теплопроводность у ртути и висмута, наибольшая — у серебра. Если теплопроводность ртути при 20°C принять за 1, то теплопроводность серебра (0°C) будет равна 57,3, меди и технического алюминия — 51,3 и 28 соответственно.

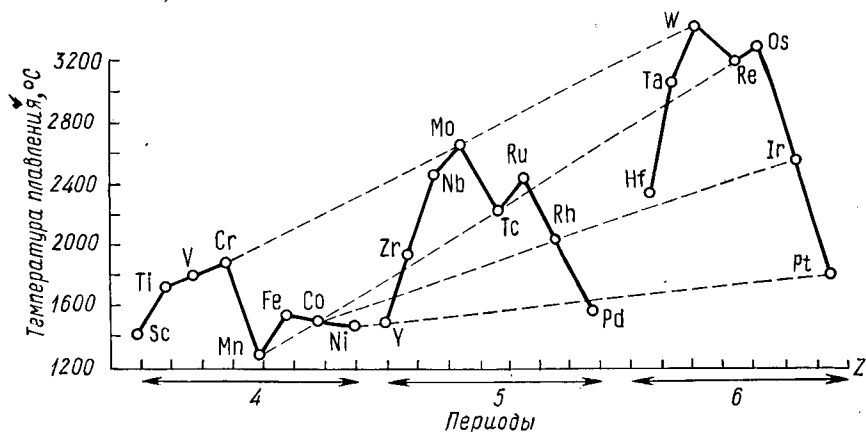


Рис. IX.2. Периодический характер изменения температуры плавления d-элементов:

Z — порядковый номер элементов.

Удельная теплоемкость металлов заметно различается и изменяется обратно пропорционально атомной массе [см. § II.5 и уравнение (II.7)]. В ряду металлов Li, Cr, W, атомные массы которых возрастают от 6,9 у Li и до 52 и 183,8 у Cr и W, удельная теплоемкость (c) падает и соответственно равна $3,31 \cdot 10^3$, $0,447 \cdot 10^3$ и $0,136 \cdot 10^3$ Дж/(кг $\cdot^\circ\text{K}$). Для большинства металлов $c < 0,84 \times 10^3$ Дж/(кг $\cdot^\circ\text{K}$). Высокие значения теплоемкостей у щелочных металлов обуславливают их применение как охлаждающих агентов, например в атомных реакторах.

В отношении магнитных свойств металлы делятся на ферромагнитные, парамагнитные и диамагнитные. Природа пара- и диамагнетизма рассмотрена в гл. IV. Ферромагнетики — это металлы (Fe, Ni, Co, Cd), у которых явление парамагнетизма особенно резко выражено, т. е. они способны намагничиваться под действием даже слабых магнитных полей, сохраняя остаточный магнетизм. Парамагнитные металлы — Al, Ti, V, Cr, Mo, диамагнитные — Cu, Ag, Au, Sn, Bi и др.

О фазовом равновесии металлов можно составить представление, изучив одноименный раздел гл. VI. Здесь только отметим,

что фазовая диаграмма для большинства металлов имеет принципиальный вид, изображенный кривыми AO , OK и OC на рис. VI.7. Для висмута, кристаллизация которого из расплава сопровождается увеличением объема, равновесие твердое — жидкое описывается кривой OB . В табл. IX.1 и на рис. IX.2 приведены температуры плавления металлов. На рис. IX.2 четко прослеживается периодическая изменяемость температур плавления переходных элементов 4-, 5- и 6-го периодов.

§ IX.3. Химические свойства металлов

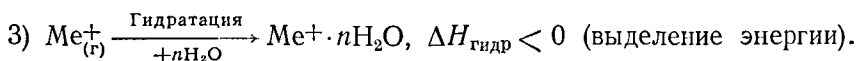
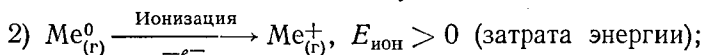
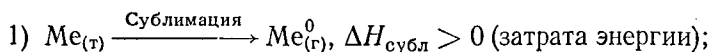
В химическом отношении характерным для металлических элементов является их способность в соединениях с другими элементами отдавать электроны и переходить в положительно заряженные ионы, поэтому металлы часто называют *электроположительными* элементами. Однако эта способность не у всех металлических элементов одинакова и количественно характеризуется как величиной энергии ионизации (см. § III.30), так и степенью ионности однопольных соединений.

У наиболее активных металлических элементов (щелочные и щелочноземельные металлы) основной характер оксидов резко выражен, они имеют малую величину энергии ионизации, легко отдают в реакциях электроны и потому являются сильными восстановителями. Восстановительная функция металлических элементов — главное их химическое свойство. С ним связаны другие специфические свойства металлов: способность (или неспособность) вытеснять водород из воды и кислот, замещать в солях ионы других металлов, образовывать оксиды и гидроксиды основного характера и пр.

Следует, однако, различать химическую активность металлического элемента и металла как простого вещества. Например, энергия ионизации не может однозначно характеризовать активность элементарных металлов (простых веществ), например в реакциях с водными растворами кислот и солей. Энергия ионизации выступает лишь как один из факторов наряду с другими, обуславливающими энергетический эффект реакции и, следовательно, способность или легкость ее протекания. Иначе говоря, восстановительная активность элементарных металлов может быть охарактеризована с помощью термодинамических (ΔH) и кинетических (скорость реакции) величин. Рассмотрим это на конкретных примерах.

Как уже отмечалось (см. § VII.1 и VII.11), в водных растворах существуют только гидратированные ионы. Процесс превращения элементарных металлов в гидратированные ионы состоит из следующих стадий: 1) разрыва всех химических связей между атомами, что тождественно испарению металла в состояние газа. На это требуется затратить энергию, равную энергии сублимации; 2) ионизации атомов (энергетические затраты равны энергии

ионизации) и 3) гидратации ионов, следствием чего является выделение энергии гидратации. Этот процесс можно описать следующими уравнениями:



Энергетический эффект процесса в целом ΔH_{1-3} выразится как сумма

$$\Delta H_{1-3} = \Delta H_{\text{субл}} + E_{\text{ион}} - \Delta H_{\text{гидр}}.$$

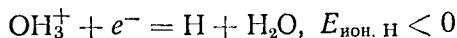
Для разных металлов величина ΔH_{1-3} различна (табл. IX.2, графы 5 и 6). Это определяется соотношением величин $\Delta H_{\text{субл}}$, $E_{\text{ион}}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}$.

Табл. IX.2. Энергетическая характеристика процесса превращения элементарных металлов в гидратированные ионы

Простые вещества	Энергия процесса, эВ/атом			Суммарная энергия процессов ΔH_{1-3} , 96,5 кДж	
	сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$	ионизации $E_{\text{ион}}$	гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$	на 1 г-ион	на 1 г-ион/экв
				5	6
1	2	3	4	5	6
Литий	+1,54	+5,36	-4,87	+196	+196
Натрий	+1,14	+5,13	-4,08	+217	+217
Калий	+0,95	+4,33	-3,21	+200	+200
Рубидий	+0,90	+4,18	-3,02	+199	+199
Цезий	+0,83	+3,92	-2,70	+198	+198
Серебро	+2,9	+7,57	-4,7	+557	+557
Кальций	+2,0	+17,98	-15,7	+413	+206,5
Цинк	+1,38	+27,72	-20,64	+812	+406
Ртуть	+0,63	+29,2	-18,29	+1114	+557

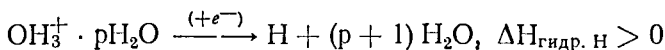
Понятно, что в реакции металла с кислотой энергетические затраты, определяемые ΔH_{1-3} , должны быть покрыты за счет выделяющейся энергии при образовании продуктов реакции. Продуктом реакции во взаимодействии элементарных металлов с кислотой является молекулярный водород, образующийся из гидратированных ионов водорода (точнее, из гидратированных ионов гидроксония $\text{OH}_3^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$) в результате восстановления H^+ -ионов. Стадиями этого процесса будут реакции:

4) восстановления



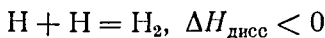
(выделяемая энергия $E_{\text{ион. Н}}$, очевидно, соответствует энергии ионизации атомарного водорода и численно равна 13,6 эВ, или 1314 кДж/г-ион);

5) дегидратации



(энергия дегидратации равна энергии гидратации, взятой с обратным знаком, и составляет 10,87 эВ, или 1049 кДж/г-ион);

6) образования Н_2



(на один атом водорода приходится $1/2 \Delta H_{\text{дисс}}$, что равно 2,24 эВ, или 216 кДж/г-атом).

Величина суммарного энергетического эффекта стадий 4—6 при активной концентрации ионов водорода, равной 1 (1 г-ион Н^+ на 1000 г воды), составит

$$\Delta H_{4-6} = -1314 + 1049 - 216 = -481 \text{ кДж/г-ион.}$$

Сравнение величины ΔH_{4-6} с ΔH_{1-3} (см. табл. IX.2, графа 6) позволяет заключить, какие металлы будут вытеснять водород из кислот и какие нет. С другой стороны, представляется возможным установить, с какими металлами реакция будет течь наиболее энергично.

Вероятно, ртуть и серебро вследствие того, что $|\Delta H_{4-6}| < |\Delta H_{1-3}|$, окажутся не в состоянии вытеснить водород и реакция не произойдет¹. В других случаях реакция возможна, так как $|\Delta H_{4-6}| > |\Delta H_{1-3}|$ и разность между ними отрицательна (энергия выделяется).

Поскольку ΔH_{4-6} — величина постоянная, то разность $\Delta H_{4-6} - \Delta H_{1-3}$ будет зависеть лишь от значения ΔH_{1-3} . При этом, чем меньше значение ΔH_{1-3} , тем больше разность $\Delta H_{4-6} - \Delta H_{1-3}$, определяющая тепловой эффект реакции, и более энергично будет протекать реакция. Из табл. IX.2 видно, что металлы, приведенные в ней, могут быть расположены по убыви интенсивности течения реакции в следующий ряд: Li, Cs, Rb, K, Ca, Na, Zn, ... Это равнозначно тому, что в состоянии простого вещества Li — самый активный из всех щелочных металлов, а Ca — активнее Na и т. д. Если же руководствоваться показателем энергии ионизации, то Li из щелочных металлов — наименее активный металлический элемент. Таким перевоплощением Li обязан своему малому атомному радиусу (см. табл. III.6) и как следствие повышенному значению (по абсолютной величине) теплоты ионной гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$, которая у него больше, чем у любого другого однозаряд-

¹ Серебро способно вытеснить водород из HI вследствие дополнительного теплового эффекта ($\Delta H < 0$), обусловленного образованием комплексного иона $\text{AgI} + \text{I}^- \rightarrow [\text{AgI}_2]^-$.

ного иона. По этой причине суммарный тепловой эффект ΔH_{1-3} у него наименьший.

Таким образом, наиболее активны те элементарные металлы, у которых алгебранческая сумма величин энергий сублимации, ионизации и гидратации имеет малые значения в сравнении с другими.

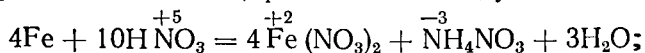
В реакциях металлов с водными растворами солей наблюдается аналогичная картина. Один металл способен вытеснить другой из его соли в том случае, если выделяющаяся энергия ΔH_{4-6} , слагаемая из энергии присоединения ионом электрона, энергии дегидратации иона и энергии, связанной с кристаллизацией атомов, по абсолютной величине больше энергетических затрат ΔH_{1-3} , характеризующих окислительный процесс.

Реакции металлов с водными растворами кислот и солей позволяют охарактеризовать сравнительную химическую активность элементарных металлов и расположить их в ряд, называемый *рядом активности*: Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, (H), Cu, Hg, Pt, Au. (Ряд активности металлов, количественно описанный величинами стандартных электродных потенциалов, называется *рядом напряжений*, см. § XI.3.) В данном ряду каждый предыдущий металл в виде простого вещества обладает большей восстановительной способностью, чем последующий. Это означает также, что из состояния своих ионов более активный металл труднее восстанавливается. Приведенная последовательность расположения металлов в вытеснительном ряду в некоторых его частях может быть и иной в зависимости от того, является ряд хлоридным, фторидным или каким-либо другим.

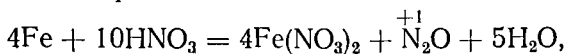
Для оценки отношения металлов к кислотам основным фактором является положение металла в ряду активности. Однако существуют и другие факторы, способные видоизменить течение процесса: механизм окисляющего действия кислот и их концентрация; температура; растворимость образующейся соли; наличие и прочность оксидной пленки на металле и др.

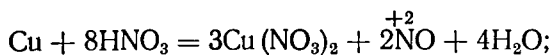
При окислении металлов кислотами в качестве окислителя может выступать ион водорода, в результате чего выделяется водород. Роль окислителя в азотной и концентрированной серной кислотах выполняет кислотообразующий элемент (N — в HNO_3 и S — в H_2SO_4), поэтому водород из них не вытесняется. Продукты восстановления этих кислот в зависимости от их концентрации, активности металла и температуры различны:

очень разбавленная азотная кислота ($d \leq 1,034$, $C \leq 6\%$), металл средней активности, реакция на холоду

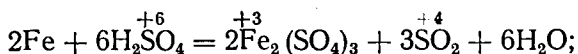
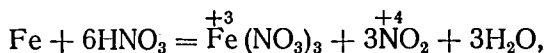


разбавленная азотная кислота ($d \leq 1,115$, $C \leq 19,4\%$), реакция на холоду, металл средней и низкой активности





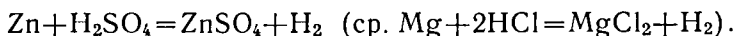
азотная кислота средней и выше средней концентрации ($d \leq 1,152$, $C \geq 25\%$) и концентрированная серная кислота (при нагревании) проявляют себя как более сильные окислители (железо окисляется ими уже до трехвалентного состояния)



очень активный металл способен восстанавливать серную кислоту до сероводорода



Из разбавленной серной кислоты, как и из других кислот (кроме HNO_3), металлы вытесняют водород



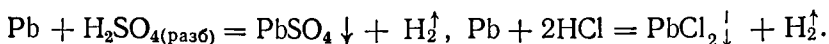
Дымящая HNO_3 и концентрированная H_2SO_4 (крепость не менее 70%) на холоду *пассивируют* железо, покрывая его поверхность тончайшей пленкой оксидов Fe_3O_4 . Эта пленка предотвращает последующее течение реакции и лишь при нагревании образовавшиеся на холоду оксиды переходят в соли.

Предотвращение химического процесса или его торможение, обусловливаемое продуктами реакции, называется *пассивированием*.

Таким образом, чем более разбавлена азотная кислота или чем более активный металл взаимодействует с ней, тем сильнее она восстанавливается. Концентрированная HNO_3 обычно восстанавливается до NO_2 , разбавленная — до NO (N_2O) и очень разбавленная, особенно при активном металле, — до NH_3 (NH_4NO_3). Низкие температуры в условиях концентрированной кислоты способствуют образованию окисных пленок, высокие — их растворению.

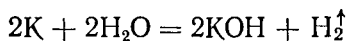
Необходимо иметь в виду, что указанные в реакциях окиси азота — продукты восстановления HNO_3 — являются лишь преимущественными окисями среди других. Восстанавливаясь, HNO_3 прежде всего образует низшие окиси азота, которые ею же окисляются в высшие.

В ряде случаев возможная в соответствии с рядом активности реакция металла с кислотой прекращается вследствие пассивирования металла нерастворимым или малорастворимым осадком соли. Таковы реакции свинца с H_2SO_4 и HCl :

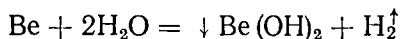


Во взаимодействии металлов с *водой* наблюдаются следующие случаи:

металлы восстанавливают водород из воды, образуя *растворимые* гидроксиды (щелочи):



(реакции присущи щелочным и щелочноземельным металлам); металлы восстанавливают водород из воды, образуя *нерастворимые* гидроксиды:

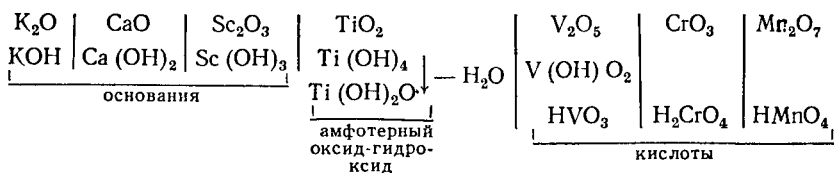


(реакции свойственны переходным металлам 4-го периода $Sc \div Zn$, кроме Cu , а также металлическим f - и p -элементам, за исключением Bi , и элементам Be и Cd). Особенностью этих реакций является медленное их течение или полное последующее прекращение вследствие покрытия поверхности металлов нерастворимым гидроксидом (пассивирование).

Другие металлы с водой практически не взаимодействуют.

Поскольку металлам присущи восстановительные свойства, постольку они легко вступают во взаимодействие с окислительными элементами, образуя соединения с неметаллами (для термина *неметаллы* в последующем используется сокращенное написание HMe). Из соединений с неметаллами отметим оксиды (HMe — кислород), галиды (HMe — галогены), бориды (HMe — бор), карбиды (HMe — углерод), нитриды (HMe — азот).

Для описания металлов в химическом отношении наиболее характерны оксиды. Химический характер их (основной, кислотный, амфотерный) зависит от положения металла в периодической системе и степени его окисления. Для высшей степени окисления металлов их кислотно-основные свойства в периодах меняются от основных к кислотным через амфотерные. Показательны в этом отношении элементы начала 4-го периода:



Характер оксидов одного и того же металла с разной степенью окисления при росте последней изменяется от основного к кислотному. Так, CrO — основной оксид, Cr_2O_3 — амфотерный, а CrO_3 — кислотный. Такое изменение связано с уменьшением радиуса металла в оксидах при увеличении окислительного числа, что меняет характер связи в сторону уменьшения ее ионности.

Окисляемость металлов кислородом воздуха зависит от их положения в ряду активности: $Li \div Ca$ окисляются быстро, $Mg \div Pb$ — при обычных температурах, Cu, Hg — при нагревании, а Pt, Au и отчасти Ag на воздухе не окисляются. образу-

ющаяся окисная пленка у одних металлов рыхлая (Fe), у других — весьма плотная и прочная (Al, Cr), способная защищать металлы от коррозии.

Для сообщения *поверхностной твердости* металлическим деталям их подвергают борированию, науглероживанию (цементации) и азотированию, что приводит к образованию в поверхностных слоях соответственно *боридов* (Fe_2B , CoB , Ni_2B_3), *карбидов* (Fe_3C , WC , W_2C , TiC), *нитридов* (Fe_4N , Fe_2N , CrN , VN) металлов. Бориды, нитриды и карбиды, помимо того, что они обладают высокой твердостью и тугоплавкостью, еще и весьма устойчивы к агрессивным воздействиям. Например, твердость боразона (β -модификация BN), нитрида титана TiN близка к твердости алмаза, а коррозионная стойкость настолько велика, что некоторые из них (NbN) не растворяются даже в «царской водке».

СПЛАВЫ

Металлическими сплавами являются смеси, твердые растворы или соединения, образуемые металлами или металлами и неметаллами и представляющие собой связное тело. Сплавам присущи характерные металлические свойства.

§ IX.4. Взаимодействие металлов при сплавлении

Подобно тому, как две жидкости могут растворяться неограниченно или совсем не растворяться друг в друге, так два металла в расплавленном состоянии способны либо неограниченно растворяться, образуя однородную систему (таких металлов большинство), либо растворяться друг в друге только до определенного предела, чему соответствует жидкая двухфазная система. Каждая такая фаза представляет собой раствор одного металла в другом, например система $\text{Pb} - \text{Cr}$, $\text{Pb} - \text{Zn}$. Системы несмешивающихся металлов, например $\text{Pb} - \text{Fe}$, называются *ликвациями*. Сплавляемые металлы в ряде случаев химически взаимодействуют, образуя соединения, именуемые *интерметаллидами* (табл. IX.3). Растворимость металлов, достигаемая в жидком состоянии, при отвердевании расплава обычно уменьшается.

§ IX.5. Физико-химический анализ. Диаграммы состояния и внутренняя структура сплавов

Различные свойства сплавов (твердость, электропроводность, температура кристаллизации и пр.) обусловлены их составом. Изучение свойств сплавов (а также растворов) в зависимости от их состава и условий существования — предмет *физико-химического анализа*. Методом физико-химического анализа является построение диаграмм «состав — свойство». При

Табл. IX.3. Взаимодействие металлов при сплавлении и кристаллизации

№ п.п.	Системы	Растворимость	
		в расплаве	в твердом состоянии
1.	Bi — Cd, Pb — Ag	Неограниченная	Нерастворимы
2.	Pb — Sn, Cu — Ag, Ca — Ba, Sr — Ba	»	Ограниченно раство- римы
3.	Ag — Au, Cu — Ni, Ni — Mn, Ca — Sr, Bi — Sb	»	Неограниченно раство- римы (твердые неограни- ченные растворы)
4.	Mg — Ca, Al — Mg, Mg — Sb, Mg — Sn, Mg — Pb	»	Образуют химические соединения
5.	Cr — Pb, Pb — Zn	Ограниченная	Возможно образование ограниченных твердых растворов и химических соединений
6.	Pb — Al, Ag — Fe, Pb — Fe	Нерастворимы	Не смешиваются (лик- вации)

этом ось абсцисс служит масштабом состава (в весовых или атомных процентах), а ось ординат — масштабом значений того или иного свойства, экспериментально найденных для различ-ного состава.

В становлении физико-химического анализа как раздела химии главенст-вуюющую роль сыграли основополагающие работы акад. Н. С. Курнакова (1860—1941), посвященные металлическим сплавам и солевым системам.

Одним из методов физико-химического анализа является *термический анализ*, с помощью которого строят диаграммы состояния (фазовые диаграммы), описывающие фазовые пре-вращения. Для построения диаграммы состояния какого-либо *бинарного*, т. е. состоящего из двух компонентов, сплава готовят чистые образцы сплавляемых металлов и несколько образцов промежуточного состава. Затем каждый из образцов расплав-ляют и медленно охлаждают, фиксируя температуру расплава через определенные промежутки времени или непрерывно. Таким образом снимают кривые охлаждения (поз. 1—7 левой части рис. IX.3). Для чистых металлов (в рассматриваемом случае Bi и Cd, поз. 1 и 7) кривые охлаждения имеют остановку в виде горизонтальных участков, соответствующих температу-рам кристаллизации (271°С для Bi и 321°С для Cd). Фазовый переход расплав — кристалл при этом не сопровождается паде-нием температуры, поскольку потери тепла компенсируются выделением энергии кристаллизации. На кривых 2, 3 и 5, 6 осты-вания расплавов имеются изломы. Верхние изломы характери-зуют снижение скорости охлаждения (более пологое направле-

ние кривых), что связано с началом кристаллизации Bi (кривые 2, 3) и Cd (кривые 5, 6). Выделяемая теплота кристаллизации при этом замедляет остывание. Горизонтальные участки этих кривых указывают на одновременность кристаллизации обоих металлов, причем состав выпадающих кристаллов твердой фазы одинаков с составом расплава и температура кристаллизации не изменяется. Кривая 4 не имеет излома. Это означает, что состав расплава не пересыщен ни одним из метал-

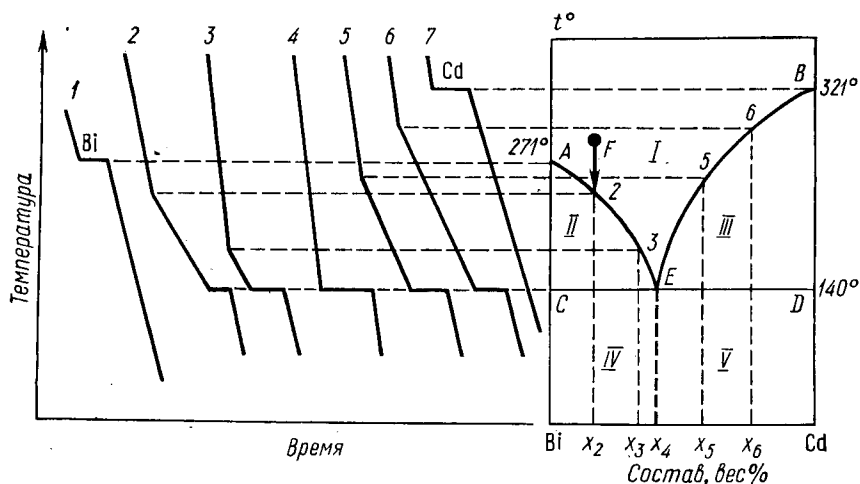


Рис. IX.3. Кривые охлаждения сплавов (слева) и диаграмма состояния системы Bi — Cd с простой эвтектикой.

лов и, следовательно, ни один из них не выпадает раньше другого в твердую фазу. Нижний излом кривых свидетельствует о конце кристаллизации.

Если теперь температурные точки начала и конца кристаллизации кривых охлаждения 1—7 спроектировать на ординаты соответствующего им состава (правая часть рис. IX.3), то обозначатся точки A, 2, 3, E, 5, 6, B, соединив которые, получим кривую начала кристаллизации AEB и конца кристаллизации CD. Построенная таким образом диаграмма является фазовой диаграммой, или диаграммой состояния системы Bi — Cd. Рассмотрим ее подробнее.

Состав расплава (ось абсцисс) на диаграммах состояния изображается таким образом, что начало координат соответствует нулевому значению одного из металлов (Cd) и 100% — другого (Bi). Промежуточные значения $x_2, x_3, \dots$ характеризуются уменьшением доли Bi и увеличением доли Cd. В результате составы x_2, x_3 соответствуют раствору Cd в висмуте, а составы x_5, x_6 — раствору Bi в кадмии.

На диаграмме фазовое поле I отвечает расплаву металлов, представляющему собой однофазную систему. Пусть сплав состава x_2 находится в состоянии, обозначенном точкой F , температура которого выше температуры плавления чистого висмута (271°C). При охлаждении расплава (процесс обозначен стрелкой от точки F) и достижении им температуры 271°C никаких изменений в расплаве не произойдет. Лишь при температуре несколько меньшей, чем температура, соответствующая точке 2, которая лежит на кривой начала кристаллизации ($t < 271^\circ\text{C}$), из расплава начнут выпадать чистые кристаллы Bi (*фаза постоянного состава*). Этот процесс обусловлен пересыщением висмутом расплава при его охлаждении, поскольку состав x_2 отличается большим содержанием висмута. Выпадение висмута в твердую фазу обогащает расплав кадмием. С увеличением концентрации растворенного вещества температура кристаллизации раствора (им является расплав) понижается (ср. замерзание чистой воды и раствора, см. § VII.9). Таким образом, при охлаждении состав расплава непрерывно меняется, а температура начала кристаллизации падает, что отвечает участку кривой 2, 3, E . Следовательно, кривая AE описывает *равновесие* между кристаллами Bi (поле II) и расплавом переменного состава (поле I).

Если охлаждать расплав состава x_6 , то при температуре несколько меньшей, чем температура, соответствующая точке 6 на кривой BE , начнут выпадать кристаллы Cd и по указанным выше причинам снижение температуры кристаллизации будет описываться участком кривой 6, 5, E . Кривая BE подобным образом характеризует равновесие между твердой фазой в виде кристаллов Cd (*фаза постоянного состава*, поле III) и расплавом переменного состава (поле I).

При температуре, соответствующей наименьшей температуре кристаллизации (точка E), составы жидкой фазы расплавов независимо от того, производилось ли охлаждение расплава состава x_2 или x_6 , одинаковы. При этом жидкая фаза не пересыщена ни одним из металлов и они одновременно при постоянной температуре выкристаллизовываются в виде *смеси* мельчайших индивидуальных кристаллов, образуя *двухфазную* систему, называемую *эвтектикой* (более точно — твердый эвтектический сплав). Эвтектический сплав образуется в последнюю очередь, он захватывает в свою массу в виде вкраплений ранее сформировавшиеся кристаллы Bi (поле IV), если охлаждался сплав состава x_2 (в общем случае — сплав *дозэвтектического* состава), или кристаллы Cd (поле V), если охлаждался сплав состава x_6 , т. е. сплав *завэвтектического* состава. В фазовых диаграммах, именуемых также диаграммами плавкости, точка E и отвечающая ей температура называются *эвтектическими*. Линия CD , проходящая через эвтектическую точку и отделяющая поле полного отвердевания системы, носит название

линии *солидуса*. Она соответствует температуре начала плавления сплава. Линия *АЕВ*, отвечающая температурам начала кристаллизации или конца расплавления, называется линией *ликвидуса*.

Отметим также, что в эвтектической точке имеет место равновесие между жидким расплавом (жидкой эвтектикой) и двумя твердыми фазами, образуемыми кристаллами *Ві* и *Сd*. В точке *Е* система нульвариантна, т. е. не обладает ни одной степенью свободы. Всякое изменение температуры или состава нарушает равновесие (о фазовом равновесии см. соответствующий раздел гл. VI). Это следует из уравнения правила фаз $C = K - \Phi + 1$, т. е. $C = 2 - 3 + 1 = 0$, применимого при постоянном давлении (давление паров металлов в большинстве случаев пренебрежимо мало). Состояние равновесия, описываемое линией ликвидуса ($K=2$, $\Phi=2$), характеризуется наличием одной степени свободы, т. е. не зависимо может изменяться либо температура, либо состав.

Рассмотренная диаграмма плавкости присуща системам, металлы которых неограниченно растворяются в состоянии расплава, но полностью нерастворимы в твердом состоянии (см. табл. IX.3, п. 1). Для них характерно выделение при кристаллизации *твердых фаз постоянного состава*.

Для систем с неограниченным растворением в жидком и ограниченным в твердом состояниях (см. табл. IX.3, п. 2) фазовые диаграммы имеют несколько иной вид (рис. IX.4). При охлаждении сплава доэвтектического состава его состав изменяется по *АЕ*, а *первичным* продуктом кристаллизации является *ограниченный твердый раствор α*, состав которого изменяется по *АС*. Из расплава заэвтектического состава образуется твердый раствор β. Для системы *Pb—Sn* твердые растворы α и β отвечают растворам *Sn* в *Pb* и *Pb* в *Sn* и представляют *фазы переменного состава*. Если состав расплава соответствует диапазону участка *CD*, то при эвтектической температуре α- и β-фазы достигают предельной концентрации (насыщаемости), отвечающей абсциссам точек *С* и *Д*, и выпадают в виде механической смеси α+β (твердый эвтектический сплав).

При температуре ниже эвтектической предел растворимости металлов уменьшается, следствием чего является выделение избытка *Sn* из α-фазы и *Pb* из β-раствора, что описывается ветвями кривых, лежащих ниже участка *CD* кривой солидуса.

На рис. IX.5 представлена диаграмма состояния для системы *Ag—Au* с неограниченным растворением в жидком и твердом состояниях (см. табл. IX.3, п. 3). Диаграмма образована двумя кривыми: верхней — ликвидуса и нижней — солидуса.

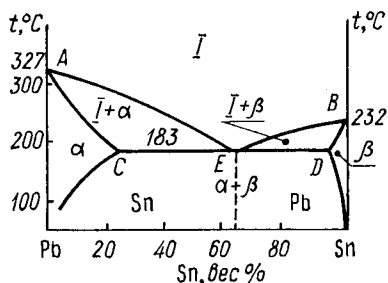


Рис. IX.4. Фазовая диаграмма системы *Pb—Sn* с ограниченной растворимостью в твердом состоянии.

Для подобных систем характерно выпадение *однофазных твердых растворов переменного состава* во всем диапазоне соотношений металлов в сплаве. Охлаждение расплава состава 60% Au и 40% Ag (прямая *ab*) ведет к выпадению твердого раствора состава *b₁*, кристаллы которого обогащены золотом ($\approx 75\%$).

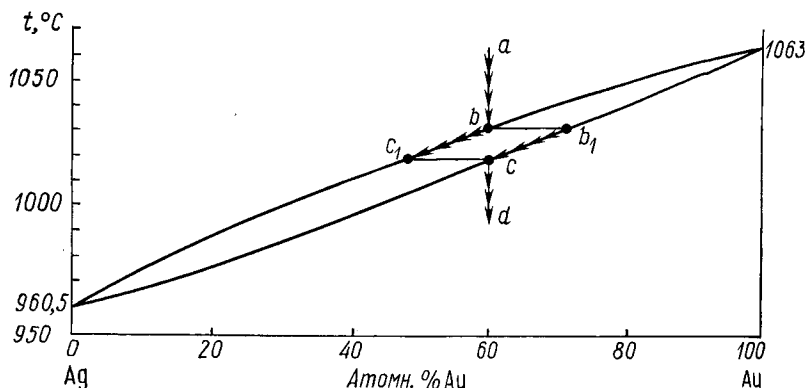


Рис. IX.5. Диаграмма состояния системы Ag — Au с неограниченной растворимостью в твердом состоянии.

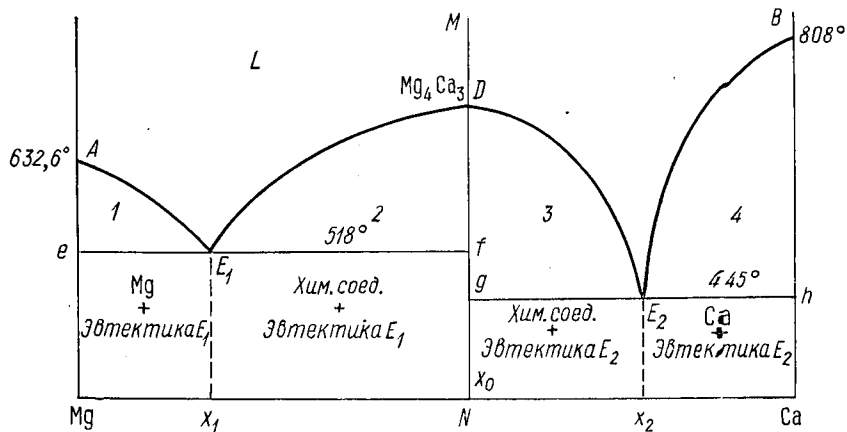


Рис. IX.6. Диаграмма плавкости системы Mg—Ca, образующей химическое соединение в твердом состоянии.

Дальнейшее охлаждение связано с изменением состава расплава (кривая *bc₁*) и соответствующим изменением состава твердой фазы (кривая *b₁c*). Последняя порция расплава имеет состав *c₁*, а твердого раствора — *c*. Точка *c* отвечает температуре конца кристаллизации.

Пример диаграммы плавкости для системы, характеризующей химическим взаимодействием металлов в твердом состоянии (см. табл. IX.3, п. 4), приведен на рис. IX.6. Вертикаль *MN*,

проведенная через точку D , называемую *дистектической*, делит диаграмму на две части, каждая из которых подобна фазовой диаграмме $\text{Bi} - \text{Cd}$ (см. рис. IX.3). Дистектическая точка соответствует составу, определяющему непосредственно химическую формулу соединения, если состав выражен в атомных процентах. Если состав выражен в весовых процентах, то стехиометрические коэффициенты m и n в соединении A_mB_n определяются из соотношения

$$m/n = \frac{x_0}{a} : \frac{100 - x_0}{b},$$

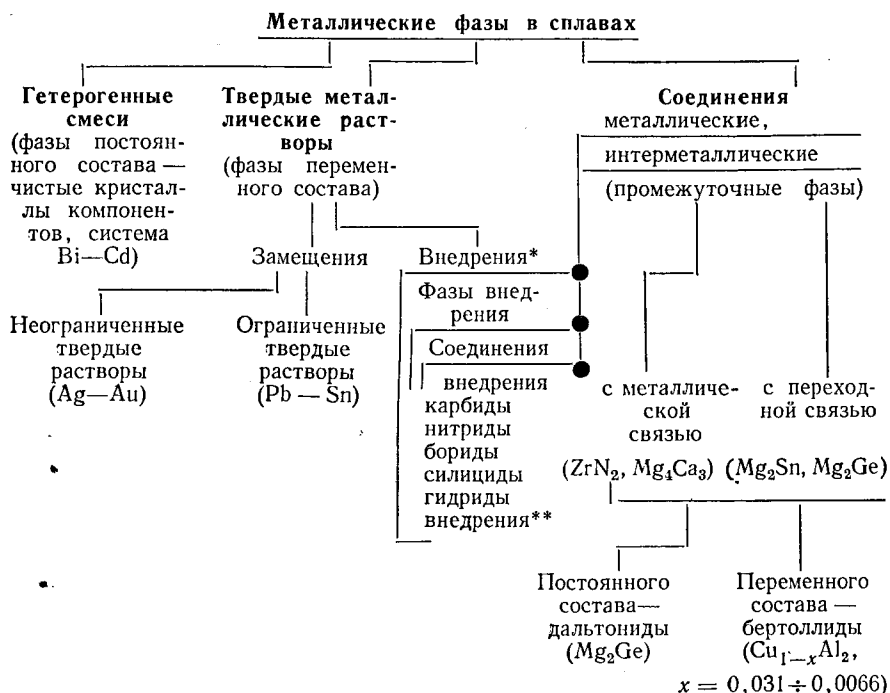
где x_0 и $100 - x_0$ — содержание компонентов, вес. %; a и b — их атомные веса.

Химические соединения металлов, подобно Mg_2Ca (см. рис. IX.6), Mg_2Sn , Mg_2Pb , NiAl и другим, называются *интерметаллическими* или *интерметаллидами*¹. Их фазовые диаграммы имеют один или более максимумов, чему отвечает одно или несколько химических соединений. Точно так же диаграммы характеризуются двумя или более эвтектическими точками (E_1 и E_2 на рис. IX.6). Линия ликвидуса AE_1DE_2B здесь проходит через дистектическую точку. Если ветви кривой ликвидуса, сходящиеся в дистектической точке, образуют острый пик (что свидетельствует о нарушении плавного характера изменения свойств в зависимости от состава), то химическое соединение устойчиво и ему соответствует постоянный состав (соединение относится к *дальтонам*). Если максимум выражен не резко или он пологий, образуются вещества переменного состава — *бертоллиды* или малоустойчивые соединения, разлагающиеся при плавлении.

Рассмотренный выше материал о металлических фазах в сплавах может быть *приблизительно* представлен в виде схемы (см. с. 310).

Фазы постоянного состава в сплавах образуют механическую смесь из кристаллических компонентов (см. табл. IX.3, п. 1), каждый из которых имеет характерную для него решетку. *Твердый же раствор* являет собой двух- или многокомпонентную однородную систему переменного состава, отличающуюся от механической смеси тем, что ему свойственна *одна* кристаллическая решетка, характерная для какого-либо одного компонента (см. табл. IX.3, п. 3). *Интерметаллические* и *металлические* соединения, с одной стороны, могут быть и твердыми растворами, с другой — разниться от них тем, что при постоянном или переменном составе имеют кристаллическую решетку, *отличную*

¹ Различают *интерметаллические* соединения — соединения металлов, связь между атомами в которых может и не быть металлической, например Mg_2Sn , и *металлические* соединения, характеризующиеся металлической связью (хотя бы и не содержащие металлические элементы), например дигидрид циркония ZrH_2 , многие гидриды, карбиды, нитриды переходных металлов.



* Образование твердых растворов внедрения (фаз внедрения) обычно свойственно переходным металлам.

** Следует отличать гидриды внедрения от солеобразных гидридов, образуемых щелочными и щелочноземельными элементами.

от решеток индивидуальных веществ, их образующих (так называемые *промежуточные фазы*).¹ Состав интерметаллидов часто не отвечает стехиометрическим соотношениям, определяемым валентностью элементов, например Mg_4Ca_3 (см. рис. IX.6), Cu_3Au , Mg_2Ge и т. д. Аналогичное явление наблюдается и у соединений внедрения: Fe_3C , W_2C , NbN и пр.

Соединениям, образованным металлами при малой разности

¹ У гидридов, карбидов и нитридов переходных металлов, относимых к металлическим (металлоподобным) соединениям, нередко сохраняется кристаллическая структура соответствующего металла, например в гидриде палладия. Вот почему этот класс соединений относят также к твердым растворам. Известны и противоположные примеры. Так, в карбидах ванадия, тантала, ниобия атомы металлов образуют иную кристаллическую решетку, отличную от исходной объемноцентрированной кубической решетки, свойственной им в чистом виде.

Такая двойственность свойств находит отражение в их названии: твердые растворы внедрения (фазы внедрения, соединения внедрения) и промежуточные фазы (см. схему).

Для соединений внедрения характерен переменный состав, что должно отражаться в написании их формул, например TiC_{1-y} , ZrC_{1-y} и др.

их электроотрицательностей $\Delta\text{ЭО}$, свойственна металлическая связь (Cu_3Au , AlCo , Mg_4Ca_3). Увеличение $\Delta\text{ЭО}$, наблюдающееся в соединениях металлов s - и d -семейств с металлами p -семейства Ge , Sn , Pb , ведет к изменению типа решетки и характера связи.

Изучением химического взаимодействия металлов с другими элементами, связанного с образованием металлических сплавов, занимается *металлохимия*, составляющая раздел неорганической химии. Металлохимией показано, что взаимная растворимость металлов и их химическое взаимодействие обусловлены рядом факторов. Если радиусы атомов близки по величине, а кристаллические решетки однотипны, если одинаково число валентных электронов и малое различие в значениях ЭО, то такие металлы образуют неограниченные твердые растворы замещения. Для этого необходимо, чтобы элементы размещались в близком соседстве в периоде или в одной группе. При различии радиусов до 15% металлы еще способны в соответствующих условиях образовывать твердые растворы, но с разрывом сплошности. По мере роста расхождения в размерах радиусов и усиления различий металлохимических свойств возрастает тенденция к ограничению предельных концентраций растворимости. При некоторых величинах $\Delta\text{ЭО}$, свидетельствующих о заметно выраженном химическом сродстве, образуются интерметаллиды с переходным типом решетки.

Все эти факторы, определяющие тип диаграммы плавкости, в конечном счете являются следствием положения элемента в периодической системе, а значит, и периодически зависимыми свойствами.

Сплавы характеризуются одновременным наличием в определенном интервале температур твердой и жидкой фаз, а это необходимое свойство припоев. По этой причине они широко используются в качестве последних, например свинцово-оловянные припои состава 67% Pb и 33% Sn , 50% Pb и 50% Sn . Некоторые сплавы эвтектического состава имеют низкую температуру плавления, что обуславливает их использование как низкотемпературных сплавов (например, в качестве плавких предохранителей).

Двухкомпонентные водно-солевые системы, если они не образуют кристаллогидратов, например $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, имеют фазовые диаграммы типа простой эвтектики (рис. IX.7). Эвтектика в водно-солевых системах называется *криогидратом*, а

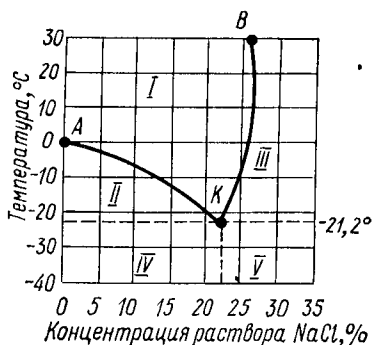


Рис. IX.7. Диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$.

соответствующая ей температура — криогидратной (точка K). Фазовое поле I отвечает раствору, II — раствору и кристаллам льда, III — раствору и кристаллам соли. В точке K при $-21,2^\circ\text{C}$ образуется криогидрат — смесь кристаллов льда и соли, в составе которого 77,58% воды и 22,42% соли. Криогидратным смесям свойственна постоянная температура плавления, вследствие чего они используются в качестве охлаждающих составов.

В случае, если фазовые диаграммы водно-солевых систем, как например $\text{H}_2\text{O} - \text{LiClO}_3$, имеют максимумы, подобно диаграмме плавкости системы $\text{Mg} - \text{Ca}$ (см. рис. IX.6), то это свидетельствует об образовании между растворителем и солью химического соединения — кристаллогидрата (см. также § VII.4 и рис. VII.5).

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДЕ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Подавляющее большинство металлов на земле находится в виде природных химических соединений (оксиды, сульфиды, карбонаты и т. д.), образующих руды. И лишь некоторые наименее активные в химическом отношении металлы (элементы платинового семейства, а также Au , Ag , реже Cu , Hg , Bi) встречаются в самородном состоянии. Самородные металлы в отличие от других могут добываться механическим отделением от породы, их содержащей. Для добычи других металлов применяются металлургические способы.

Для получения металлов используют различные методы их восстановления в зависимости от природы металла, состава и химического характера соединений (табл. IX.4).

Некоторые металлы, например ^{239}Pu , необходимые для ядерной техники, получают в промышленном масштабе попутно в ядерных реакторах в результате ядерных превращений.

Для удаления из руд пустой породы и увеличения тем самым содержания в них металлов (обогащение руд) используют различные физико-химические процессы.

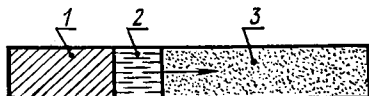


Рис. IX.8. Схема зонного плавления:

1 — твердая фаза после перекристаллизации; 2 — зона плавления; 3 — твердая фаза до плавления.

Для получения металлов высокой степени чистоты (содержание основного металла достигает 99,999%) металлы подвергают рафинированию, например электролитическому. С этой целью очищаемый металл подключают к аноду и растворяют его, одновременно осаждая на катоде рафинированный металл (см. § XI.9 и XI.11).

Для получения сверхчистых металлов, содержание примесей

Табл. IX.4. Основные способы промышленного получения металлов из природного сырья

Способы и их разновидности	Особенности способа и добываемые металлы	Восстановители	Примеры, характеризующие основной процесс
Пирометаллургический	Восстановление при высокой температуре		
карботермический	Малоактивные металлы — Fe, Cu, Pb, Sn, (Zn)	Углерод (кокс), CO(r)	$\text{SnO}_2 + \text{C} = \text{Sn} + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$
металлотермический	Тугоплавкие металлы — V, Cr, Mo и др.	Al (Алюминотермия) Mg (Магнетермия) Na (Натрийтермия), а также Ca, Ba и для малоактивных металлов — Fe	$\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$ $\text{K}_2\text{BeF}_4 + 2\text{Na} = \text{Be} + 2\text{KF} + 2\text{NaF}$ } Ca-, Ba- и Fe-термия
восстановление водородом		H ₂	$\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$
обжиг			$\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$ $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2, \Delta H > 0.$
термическая диссоциация			$\text{K}^+ \text{ (в расплаве)} + e^- = \text{K}^0$
Электрометаллургический (пирозлектрометаллургический)	Восстановление из расплава (предварительное получение расплава) Наиболее активные металлы — Cs, Rb, Ca, Ba, Al ...	Электрический ток внешнего источника (электролиз)	
Гидрометаллургический (гидроэлектрометаллургический)	Восстановление из раствора (предварительный перевод металлов в состояние ионов). Малоактивные металлы — благородные, цветные, редкие	Электрический ток внешнего источника (электролиз) или гальванической цепи (внутренний электролиз)	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Cu}^0$ $\text{Zn}^0 + \text{CuSO}_4(\text{aq}) = \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}^0$ $(-)\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Графит}(+)$

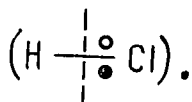
в которых составляет $\approx 1 \text{ ppm}$, применяется *зонная плавка* — один из методов рафинирования металлов. Способ основан на повышенной способности примесей вытесняться в жидкую фазу (расплав). С этой целью заготовку металла в виде бруска расплавляют на участке небольшой длины, образуя зону расплава, которая в последующем становится зоной перекристаллизации (рис. IX.8). Постепенно расплавляя все новые и новые порции металла с помощью электронно-лучевого или высокочастотного индукционного обогрева, зону расплава перемещают к другому концу бруска. Аккумулированные в расплаве примеси перемещаются вместе с зоной. Процесс повторяют многократно.

ГЛАВА X. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции относятся к числу тех химических процессов, роль которых необычайно огромна. Дыхание животных и растений, гниение органических остатков и горение, получение металлов из руд и синтез важнейших химических продуктов, коррозия металлов и выработка электроэнергии химическими источниками тока — все эти и многие другие процессы происходят в результате течения окислительно-восстановительных реакций.

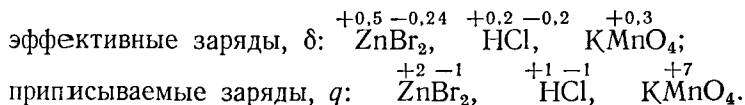
§ X.1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях и степени окисления

Образование ионных соединений из исходных веществ сопровождается практически полным переходом электронов с одного атома на другой ($K + F = K^+F^-$), тогда как при образовании полярной связи имеет место частичное оттягивание обобществленной электронной пары от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному.



При перераспределении электронов между атомами и ионами (точнее, перераспределении электронной плотности), несмотря на то что не происходит полной отдачи или присоединения их, принято употреблять термины *отдал* или *принял* электроны.

В кристаллах с ионным типом связи, таких как KCl, NaF и другие, эффективные заряды ионов практически близки к величинам, получающимся при допущении полного перехода электронов с одного атома на другой, т. е. $\overset{+1}{K} \overset{-1}{Cl}$, $\overset{+1}{Na} \overset{-1}{F}$ (см. гл. IV). У большинства соединений, особенно с ковалентным типом связи, эффективные заряды атомов существенно отличаются от зарядов, обычно им приписываемых. Это видно из следующего сравнения:



Приписываемые заряды $+1$ для H и -1 для Cl или $+2$ для Zn и $+7$ для Mn называют *степенью окисления* или *окислительным числом* атомов. Заряд, равный окислительному числу, атомы могут приобрести только в том случае, если допустить, что каждая электронная пара, образующая ковалентную связь, полностью перешла бы к более электроотрицательному атому в результате разрыва связи. Поэтому понятие о степени окисления формально, но тем не менее весьма полезно.

Окислительные числа принято обозначать арабскими цифрами над символами элемента либо римскими — рядом с символом элемента, например Fe^{+3} или $Fe(III)$, $KMnO_4^{+7}$ или $Mn(VII)$ и т. д. Знаки плюс и минус ставятся перед цифрой.

Величина окислительного числа n для кислорода как сильно электроотрицательного элемента в подавляющем большинстве соединений равна -2 , в перекиси водорода и пероксидах -1 ($H-\overset{-1}{O}-\overset{-1}{O}-H$), а в соединениях со фтором $+2$ или $+1$ (OF_2 , O_2F_2). У водорода в соединениях с элементами более электроотрицательными, чем он, $n = +1$ (H_2O , HCl , NH_3), а в гидридах металлов, где водород является окислительным элементом, оно равно -1 (KH , CaH_2). Металлы в соединениях имеют положительное значение n . Степень окисления какого-либо атома

в сложном веществе, например хлора в $HClO_4^{+1n-2}$, определяется исходя из того, что сумма положительных и отрицательных окислительных чисел атомов, составляющих молекулу, равна нулю (в силу электронейтральности молекулы). Решая уравнение $4(-2) + 1(+1) + 1n = 0$, находим, что для атома хлора $n = +7$. Для простых веществ металлов и неметаллов (Ca , Fe , H_2 , H , O_2 , S и т. д.) n принимается равным нулю, так как в их молекулах или агрегатах атомов отсутствует какое-либо преимущественное стяжение электронов. Степень окисления может быть дробной величиной, например n атома кислорода в супероксиде KO_2 равна $1/2$.

Окислительное число и валентность не тождественны. Например, каждый атом водорода в молекуле H_2 ($H-H$) одновалентен, тогда как окислительное число их равно нулю. В ионе аммония $[NH_4]^+^{-3}$ окислительное число азота равно трем, а ковалентность — четырем, у атома углерода в формальдегиде H_2CO^{+1-2} степень окисления равна нулю, а ковалентность — четырем и т. д. Характерно также, что валентность атомов в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) может и не меняться при изменении окислительных чисел, например в реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

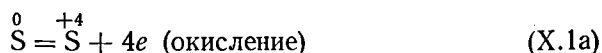
Реакции, в которых изменяются степени окисления атомов

участвующих веществ, называются *окислительно-восстановительными*.

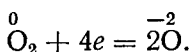
Рассмотрим некоторые ОВР. Известно, что присоединение кислорода связано с окислением вещества, а отнятие его — с восстановлением. В реакции



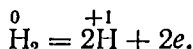
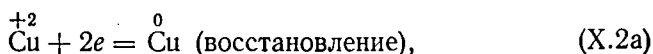
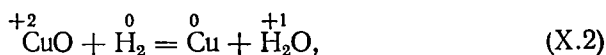
сера окислилась. Ее окисление сопровождалось отдачей четырех электронов и присоединением их кислородом, т. е.



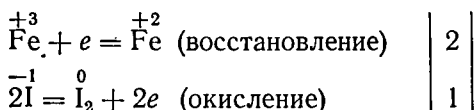
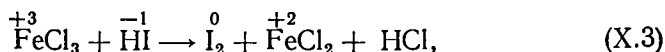
и



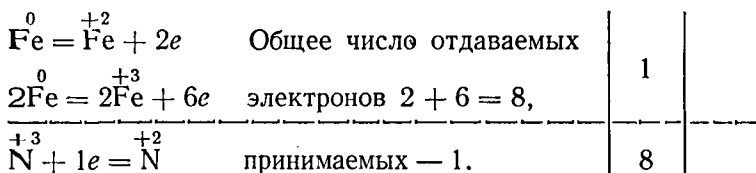
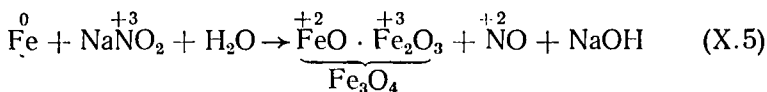
Из электронного уравнения (X.1a) следует, что окислительный процесс связан с отдачей электронов. Восстановление же, напротив, связано с присоединением электронов, что видно из реакции восстановления меди из ее окиси:



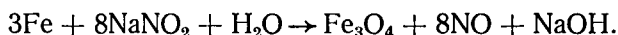
Окислительно-восстановительные процессы могут проходить и без участия кислорода. Например,



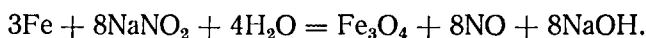
Из электронных уравнений следует, что ион иода I^- , окисляясь, отдавал свои электроны железу Fe(III) , восстанавливая его до Fe(II) . Следовательно иодид-ион I^- выступал в качестве *восстановителя*, ион же железа Fe(III) , восстанавливаясь, выполнял роль *окислителя*. Таким образом, в ОВР окислитель претерпевает восстановление, а восстановитель — окисление. Оба эти процесса один без другого идти не могут и потому являются *сопряженными*. Электронные уравнения показывают также, что выделение свободного иода I_2 связано с отдачей двух электронов, а восстановление хлорида железа (III) в хлорид железа (II) — с присоединением одного электрона. Для сбалансирова-



Уравнивание коэффициентов надо начинать с тех членов реакции, атомы в которых изменяют величину степени окисления, т. е.

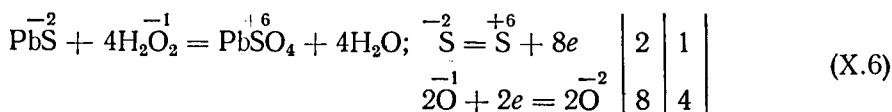


Затем уравнивают остальные члены реакции — H_2O и NaOH :



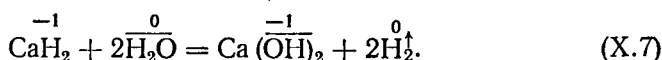
Приведенная реакция лежит в основе воронения железа, т. е. покрытия его пленкой оксидов (Fe_3O_4), защищающих металл от коррозии.

в) Реакция с перекисью водорода как окислителем:

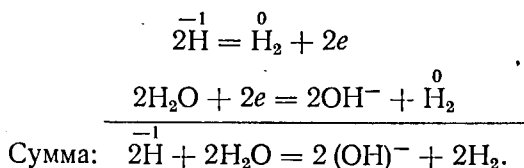


Следует отметить, что в присутствии сильных окислителей пероксид водорода может выступать и в роли восстановителя; в этом случае кислород пероксида окисляется до O_2 .

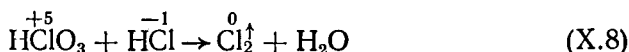
г) Реакция с гидридом металла, являющегося восстановителем:



Характерной особенностью этой реакции служит то обстоятельство, что в качестве окислителя в ней выступает вода:



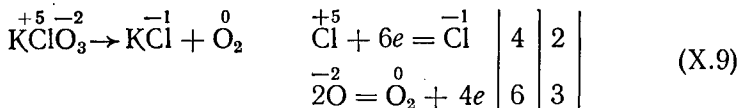
д) Реакция, в которой происходит уравнивание окислительных чисел одного и того же элемента из разных молекул (реакция *коммутации*):





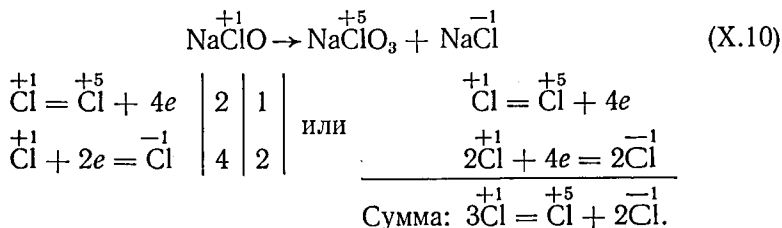
В результате имеем: $\text{HClO}_3 + 5\text{HCl} = 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Реакции *внутримолекулярного* окисления-восстановления (окислитель и восстановитель — разные атомы одной молекулы):



Подставив коэффициенты, получим $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$.

3. Реакции *диспропорционирования*. В подобных реакциях атомы одного и того же элемента внутри данной молекулы взаимно окисляют и восстанавливают друг друга:



Сумма, полученная от сложения сбалансированных электронных уравнений, показывает, что в реакции участвовало три атома хлора с окислительным числом +1, что равнозначно трем молям NaClO . Используя другие коэффициенты для уравнивания, получим



Реакции диспропорционирования обуславливают слабую устойчивость соединений.

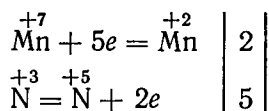
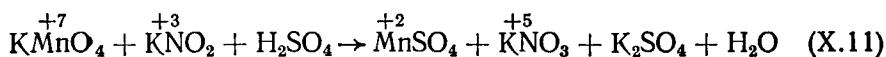
§ X.3. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций и влияние среды на характер их течения

Основным методом составления уравнений ОВР является ионно-электронный метод; в практике часто используется также метод электронного баланса.

1. *Метод электронного баланса* (уравнение ОВР выражается в молекулярной форме). Этот способ был использован нами при составлении всех реакций окисления-восстановления, рассмот-

ренных в § X.1; X.2. Заключается он в определении окислительных чисел тех атомов, которые испытывают окисление или восстановление, и последующем сведении электронного баланса.

Рассмотрим его применительно к уравнению

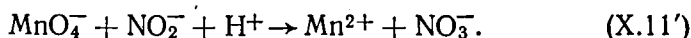


Подставив найденные коэффициенты в уравнение (X.11), получим

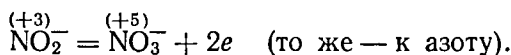
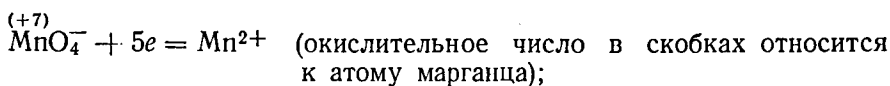


Теперь составим уравнение этой же окислительно-восстановительной реакции, исходя из ее ионной формы.

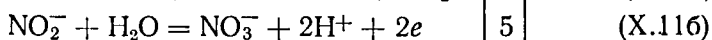
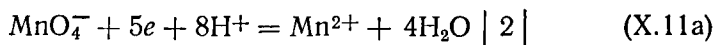
2. *Ионно-электронный метод.* Уравнения ОВР в данном методе выражаются в ионной форме, например



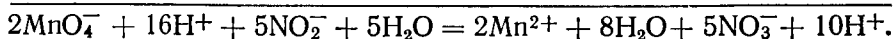
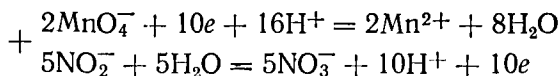
В таких уравнениях указывается реакция среды: кислая — введением ионов H^+ или щелочная — введением ионов OH^- . [В уравнении (X.11') знаки «+» и «—» выражают заряды ионов и ставятся в отличие от окислительного числа справа сверху над символом иона позади цифры.] Выразим окислительно-восстановительный процесс ионно-электронными уравнениями:



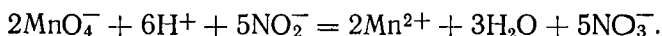
В этих уравнениях в их левой и правой частях нет баланса кислорода. В случае кислой среды он достигается введением воды и ионов водорода:



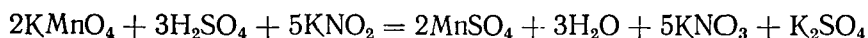
Перемножим уравнения (X.11a) и (X.11б) соответственно на коэффициенты 2 и 5, после чего сложим их левые и правые части:



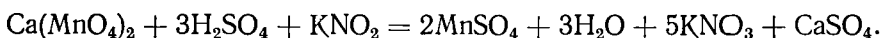
После сокращения одноименных продуктов реакции в левой и правой частях уравнения приходим к следующему конечному виду:



Из уравнения видно, что в реакции участвует кислота, ионы H^+ которой потребляются на образование воды. В этом ионном уравнении ОВР все сбалансировано и от него легко перейти к молекулярной форме, например



или



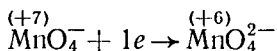
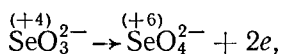
Нетрудно заметить, что ионная форма ОВР указывает на возможные пути ее осуществления с участием других химических веществ, и поэтому она предпочтительнее перед молекулярной. Кроме того, ионная форма является первичной, исходной, так как при осуществлении в растворе той или иной химической реакции образовавшиеся продукты идентифицируют в виде ионов, что позволяет затем перейти к молекулярной форме уравнения.

Для реакций, происходящих в газовой и твердой фазах, ионно-электронный метод не применим и потому используется метод электронного баланса.

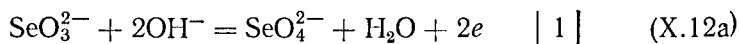
Рассмотрим реакцию окисления-восстановления, идущую в щелочной среде, в которой окислителем, как и в предыдущей реакции, является ион MnO_4^- :



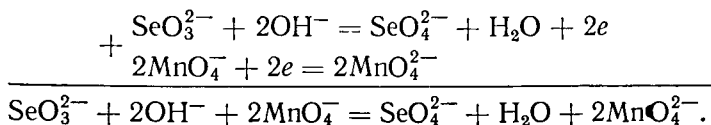
Запишем ионно-электронные уравнения



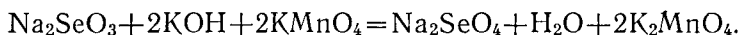
и сведем в них баланс по кислороду. В случае щелочной среды этот баланс достигается введением ионов $(\text{OH})^-$ и воды:



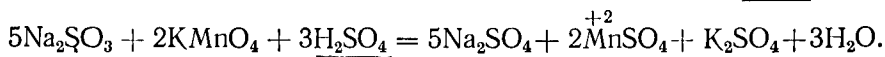
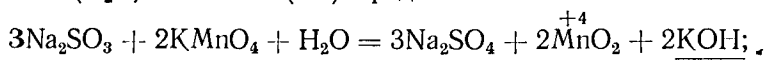
Поступая аналогично предыдущему, найдем



Из уравнения видно, что в реакции участвует щелочь, ионы OH^- которой поставляют в реакцию недостающий кислород, образуя при этом воду. Молекулярная форма для этого уравнения может быть следующая:



В кислой среде ион MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} [см. уравнение (X.11)], а в щелочной — до MnO_4^{2-} [см. уравнение (X.12)]. Более глубокое восстановление MnO_4^- в кислой среде можно объяснить наличием дополнительного теплового эффекта ($\Delta H < 0$), возникающего в результате нейтрализации ионом H^+ образующихся в реакции оснований. Проиллюстрируем это реакциями окисления сульфит-иона SO_3^{2-} ионом перманганата MnO_4^- в нейтральной (H_2O) и кислой (H^+) среде:



Из сопоставления реакций видно, что K_2SO_4 и H_2O во втором уравнении представляют собой продукты нейтрализации образующейся KOH серной кислотой (в реакциях подчеркнуто). Теплота нейтрализации увеличивает экзотермический тепловой эффект и обуславливает большую глубину прохождения ОВР. В ряде случаев кислая среда и зависящая от нее теплота нейтрализации являются решающими факторами, определяющими принципиальную возможность реакций.

В термодинамическом отношении образование воды ведет к понижению свободной энергии системы ($\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -54,6$ ккал/моль), что увеличивает полноту прохождения реакции.

Участие ионов H^+ и OH^- в ОВР можно обобщить таблицей для реакции $A + B = C + D$ (табл. X.1).

На характер течения процессов окисления-восстановления могут влиять концентрация реагентов и температура (см. § IX.3 в части взаимодействия металлов с HNO_3 и H_2SO_4), наличие катализатора [см. уравнение (VI.29)].

В расчетах ОВР пользуются *окислительно-восстановительным эквивалентом* (отличай от химического), равным частному от деления молекулярного веса на число электронов, отдаваемых или присоединяемых данным веществом. Так, для KMnO_4 в реакции (X.11a) он равен $M : 5$, а в реакции (X.12) — $M : 1$ (где M — молекулярный вес).

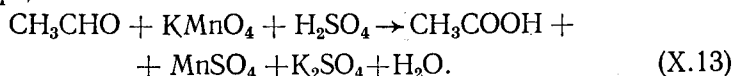
Рассмотрим здесь также окисление органических соединений. Для них характерно, что число перераспределяемых электронов определяют по количеству присоединенных атомов кислорода в результате окисления. Поскольку присоединение

Табл. X.1. Влияние среды на характер течения окислительно-восстановительных реакций, ионная форма уравнений которых имеет вид $A + B = C + D$

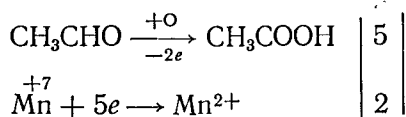
В ионах A и B исходных соединений суммарно содержится	Среда	Сведение баланса кислорода и водорода за счет реакции	Пример
избыток атомов кислорода по отношению к C + D (в реакциях освобождаются ионы O^{2-} , которые затем потребляются, образуя H_2O или ионы OH^-)	Кислая, $pH < 7,0$	$O^{2-} + 2H^+ + H_2O$	Уравнение (X.11a)
	Щелочная и нейтральная, $pH \geq 7$	$O^{2-} + H_2O = 2OH^-$	
недостаток атомов кислорода по отношению к C + D	Кислая и нейтральная, $pH \leq 7$	$H_2O = O^{2-} + 2H^+$	Уравнение (X.11б)
(в реакциях потребляются ионы O^{2-} , продуцируемые из H_2O или ионов OH^-)	Щелочная, $pH > 7,0$	$2OH^- = O^{2-} + H_2O$	Уравнение (X.12a)

атома кислорода связано с переходом к нему от окисляющегося вещества двух электронов, то этот процесс в уравнении электронного баланса обозначается знаком минус (потерей электронов) для окисляющегося вещества.

В качестве примера рассмотрим окисление уксусного альдегида в уксусную кислоту, где окислителем служит перманганат калия в кислой среде:



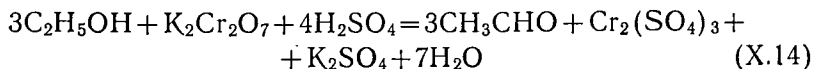
Из уравнения видно, что состав уксусной кислоты отличается от состава альдегида на один атом кислорода. Учитывая этот факт, а также восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} , составим электронные уравнения:

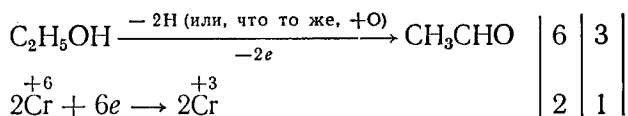


Используя коэффициенты 5 и 2, уравняем продукты реакции

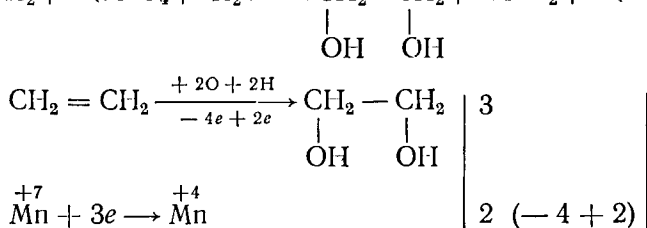
$$5CH_3CHO + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5CH_3COOH + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Аналогичным образом составляются уравнения ОВР, если при окислении отнимается водород. Например,





Рассмотрим еще одну ОВР, в которой имеет место одновременное присоединение кислорода и водорода. Следует помнить, что если присоединение кислорода есть процесс окисления, то присоединение водорода — восстановительный процесс (восстанавливающееся вещество при этом электроны присоединяет). Характерной для этого варианта является реакция окисления этилена перманганатом в нейтральной среде до этиленгликоля:



Говоря об окислении или восстановлении какого-либо атома в сложной частице, например Мп в KMnO_4 , допускается известное упрощение, ибо перенос электронов связан с перераспределением электронной плотности внутри всей частицы как целого.

По механизму ОВР часто сложны, многостадийны и могут иметь цепной характер.

§ X.4. Окислители и восстановители

Следует различать окислительно-восстановительные свойства атомов и ионов.

Окислительно-восстановительные свойства атомов различных элементов зависят от положения элемента в периодической системе. Как известно, щелочные и щелочноземельные металлы являются сильными восстановителями, а типичные неметаллы (галогены, кислород, сера и др.) — окислителями.

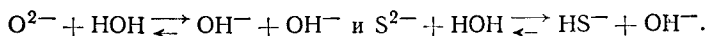
На окислительные и восстановительные свойства ионов влияют величина окислительного числа и природа иона. Например, ион серы S^{2-} не может проявлять окислительных свойств, т. е. присоединять электроны, так как наружный энергетический уровень полностью заселен электронами. Атом серы в наружной оболочке имеет шесть электронов (сера — элемент VI группы) и до восьми электронов не хватает двух. Если атом серы их принимает, то он становится ионом S^{2-} и приобретает способность лишь отдавать электроны, иначе говоря, обретает функцию только восстановителя. Точно так же ион олова Sn^{4+} не может быть восстановителем, т. е.

отдавать электроны, ибо все четыре электрона его наружной оболочки (олово — элемент IV группы) отданы. Ион Sn^{4+} может лишь принимать электроны и, следовательно, выступает только в роли окислителя. Окислительные числа для ионов S^{2-} и Sn^{4+} *предельны*, потому их окислительно-восстановительные свойства *однозначны*. Для ионов с *промежуточным* значением окислительного числа кислотообразующего элемента, например $\text{NO}_2^{(+3)-}$, возможна как окислительная функция [см. уравнение (X. 5)], так и восстановительная [см. уравнение (X.11)].

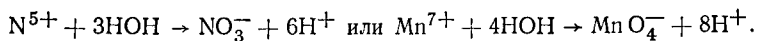
Таким образом, восстановителями являются элементарные металлы IA- и IIA-групп, простые анионы с полностью заполненным p -подуровнем типа I^- , S^{2-} (кроме F^-), сложные анионы, степень окисления кислотообразующего элемента у которых имеет промежуточное значение $\text{NO}_2^{(+3)-}$, $\text{SO}_3^{(+4)-}$, а также катионы со степенью окисления, не достигающей предельной — Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} и др. Восстановительными свойствами обладают гидриды металлов, углерод и водород (последние — при высоких температурах). Сильный восстановитель — электрический ток (катодный процесс).

Типичными окислителями являются сильно электроотрицательные элементы VIA- и VIIA-групп (галогены и халькогены), сложные анионы с предельной степенью окисления кислотообразующего элемента $\text{NO}_3^{(+5)-}$, $\text{CrO}_4^{(+6)2-}$, $\text{SO}_4^{(+6)2-}$, $\text{MnO}_4^{(+7)-}$, $\text{ClO}_4^{(+7)-}$ и другие, а также катионы с высшей степенью окисления Sn^{4+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} и пр. Сильные окислители — пероксиды металлов, например K_2O_2 ; озон O_3 ; электрический ток (анодный процесс).

Характерно, что ионы S^{2-} и особенно O^{2-} будучи очень сильными восстановителями, способны вызвать реакцию стяжения с водородом воды в соответствии с уравнениями



Подобно этому положительные ионы с высокой степенью окисления N^{5+} , Mn^{7+} и другие в водной среде испытывают стяжение с кислородом воды, образуя окислительные анионы:

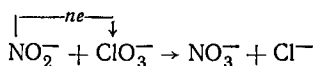


По этой причине ион O^{2-} и положительно заряженные ионы Me^{n+} (где $n > 4$) в свободном виде не существуют и редко известны для $n = 4$.

§ X.5. Направление течения реакций

Пусть дано, что в кислой среде присутствуют ионы $\text{NO}_2^{(+3)-}$ и $\text{ClO}_3^{(+5)-}$. Каждый из этих ионов может быть окислителем и восстановителем, поскольку окислительные числа их кислотообразующих элементов (N и Cl) имеют промежуточные значения. Требуется установить, который из ионов проявит себя окислителем и какой восстановителем. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо воспользоваться нормальными электродными потенциалами E° (см. § XI.5), ха-

рактизирующими окислительно-восстановительную активность реагентов. Для окислительно-восстановительных систем, обозначаемых Ox/Red , эти потенциалы называются стандартными окислительно-восстановительными потенциалами $E_{Ox/Red}^{\circ}$ (см. табл. XI. 2). Чем выше алгебраическое значение $E_{Ox/Red}^{\circ}$ системы, тем больше ее окислительная способность. Например, превращение восстановленной формы $(Red) NO_2^-$ в окисленную $(Ox) NO_3^-$ или обратно в кислом водном растворе характеризуется величиной $E_{Ox/Red}^{\circ} = 0,94$ В. Взаимное же превращение $Ox \rightleftharpoons Red$ для системы $Cl^- | ClO_3^-$ также в кислом водном растворе отличается большей величиной $E_{Ox/Red}^{\circ} (= 1,45$ В). Это означает, что окислить NO_2^- в NO_3^- легче, чем Cl^- в ClO_3^- . Следовательно, возможность процесса окисления NO_2^- за счет восстановления ClO_3^-



предполагает положительное значение разности окислительно-восстановительных потенциалов ($1,45 - 0,94 = 0,51$ В). Изложенный прием определения направленности процесса по значениям $E_{Ox/Red}^{\circ}$ систем строго приложим для разбавленных холодных ($18 - 25^{\circ}C$) водных растворов при давлении 760 мм рт. ст.

В более общем случае (исходные среды, высокая температура и пр.) критерием направленности процесса является уменьшение изобарно-изотермического ($p, T = \text{const}$) потенциала ΔG (см. § V.5).

ГЛАВА XI. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Электрохимия — раздел химии, изучающий как процессы превращения химической энергии окислительно-восстановительных реакций в электрическую, так и обратные процессы, вызываемые прохождением тока через проводники II рода. И в том и другом случае эти процессы происходят на межфазной границе проводник электричества I рода — проводник электричества II рода при участии электронов.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гальванические элементы являются химическими источниками тока, преобразующими химическую энергию в электрическую.

§ XI.1. Возникновение разности потенциалов на поверхностях раздела фаз металл — вода, металл — раствор

Как известно, узлы кристаллической решетки металлов занимают катионы (реже атомы, см. гл. IV и § VIII.3). Если какой-либо металл привести в контакт с чистой водой, то полярные молекулы воды вступят во взаимодействие с катионами поверхностного слоя металла. В результате катионы будут отторгнуты от кристаллической решетки металла и перейдут в раствор в гидратированном состоянии. В массе металла при этом будут оставаться электроны, которые создают в пограничном с жидкостью слое металла отрицательный электрический заряд. Перешедшими в раствор ионами металла Me^{n+} в непосредственной близости к его поверхности создается положительный электрический заряд. Образуется так называемый *двойной электрический слой* (рис. XI.1,а), имеющий диффузное строение. Его диффузность обусловлена миграцией в глубь раствора некоторой доли ионов из плотной части двойного электрического слоя под влиянием теплового движения и взаимного отталкивания катионов. Отрицательные и положительные заряды на границе металл — жидкость обуславливают возникновение в пограничной области *разности* (скачка) *потенциалов*, которая для отдельного электрода

(абсолютный электродный потенциал) не может быть измерена.

Переход ионов металла в раствор — не односторонний процесс. Имеет место и обратное явление — осаждение из раствора ионов Me^{n+} на поверхности электрода (электродом называют проводник I рода, находящийся в контакте с электролитом). Скорость осаждения ионов из раствора по мере их накопления в приэлектродной зоне, где концентрация ионов наибольшая, все более возрастает в результате притяжения катионов металла отрицательно заряженным электродом, заряд которого при

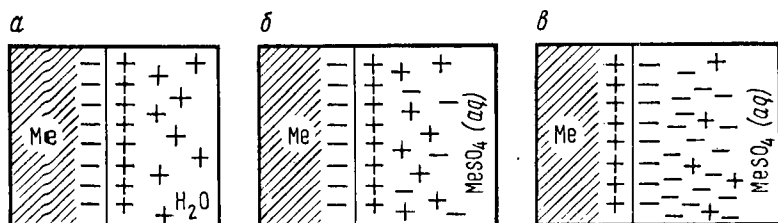
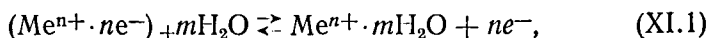


Рис. XI.1. Схема образования двойного электрического слоя и возникновения электродного потенциала для металлов, погруженных в воду (а) и в растворы своих солей (б, в):

б — активные металлы; в — малоактивные металлы. В растворе знаками плюс и минус обозначены гидратированные катионы и анионы.

растворении металла увеличивается. При некоторой концентрации ионов, равной $[Me^{n+}]$, скорости растворения металла и осаждения его ионов из раствора уравниваются. Наступает подвижное равновесие между окисленной и восстановленной формами вещества, которое можно изобразить схемой



где $(Me^{n+} \cdot ne^-)$ — атом металла в кристаллической решетке (n — число валентных электронов); $Me^{n+} \cdot mH_2O$ — гидратированный ион металла в растворе.

Концентрация ионов $[Me^{n+} \cdot mH_2O]$, соответствующая равновесному состоянию, называется *равновесной*. Ей отвечает определенное значение скачка потенциала. Для различных металлов величина равновесной концентрации неодинакова. Чем она значительнее, тем в большей степени металл отрицательно заряжается в чистой воде.

Возникновение разности потенциалов происходит и в том случае, если металлический электрод, например медный, цинковый или никелевый, поместить в раствор своей соли $CuCl_2$, $ZnSO_4$, $Ni(NO_3)_2$. Здесь также будут иметь место оба процесса — растворение металла и осаждение на его поверхности ионов из раствора. В начальной стадии, до установления равновесия, будет преобладать тот или иной процесс в зависимости от активности

металла и концентрации ионов в растворе. При этом электрод может приобрести как положительный, так и отрицательный заряд (рис. XI.1, б, в).

Для того чтобы ион металла перешел в раствор, необходимо затратить энергию на ионизацию атома и отрыв иона от общей массы металла, которая должна быть компенсирована энергией гидратации иона (подробное изложение вопроса дано в § IX. 3). Очевидно, те металлы, атомы которых характеризуются низкой величиной энергии ионизации или высоким значением теплоты гидратации их ионов, должны легко переходить в раствор. Такие металлы относятся к числу *активных*.

Металлические электроды условно обозначают так: $Zn^{2+}|Zn$, $Al^{3+}|Al$, $Cu^{2+}|Cu$ и т. д., где вертикальная линия есть граница раздела между электродом и раствором. Такая запись выражает электродную реакцию в виде процесса восстановления.

§ XI.2. Водородный электрод. Электродный потенциал. Стандартные электродные потенциалы металлов

Значения абсолютных электродных потенциалов определить невозможно. Поэтому их измеряют, сравнивая с другим таким же электродным потенциалом, величину которого условно принимаю за нуль. Роль электрода, потенциал которого в определенных (стандартных) условиях считается равным нулю, выполняет стандартный водородный электрод.

Водородный электрод является *газовым*. Его устройство можно представить из рис. XI. 2 (левая часть). В сосуд, заполненный серной кислотой, опускают платиновую пластинку, покрытую губчатой платиной, имеющей высокоразвитую поверхность, чем достигается увеличение контакта металла с водородом, постоянно пропускаемым через сосуд. Вследствие адсорбции платиной водорода металлическая поверхность уподобляется поверхности твердого водорода. Газообразный водород, растворяясь в платине, частично диссоциирует на атомы в результате каталитического процесса, и в поверхностном слое такого электрода устанавливается равновесие $H_2 \rightleftharpoons 2H$. В свою очередь на границе электрод — раствор существует равновесие $H \rightleftharpoons H^+ + e^-$, обуславливающее отрицательный заряд водородного электрода. Таким образом, водородный электрод аналогичен металлическому: и в том и другом случае в растворах содержатся ионы, одноименные с материалом электрода.

Величина электродного потенциала водорода $E_{H^+|H}$ зависит от концентрации H^+ -ионов в растворе, температуры t раствора и парциального давления p водорода над раствором. Она становится вполне определенной, если на эти условия наложить ограничения таким образом, чтобы $t = 25^\circ C$, $p(H_2) = 760$ мм рт. ст. и активная концентрация H^+ -ионов $a_{H^+} = 1$, что приблизительно соответствует 2,0 н. раствору H_2SO_4 . Потенциал $E_{H^+|H}$, отвечающий данным

условиям, называется *стандартным* (нормальным при $[H^+] = 1$ г-ион/л) *водородным потенциалом* $E_{H^+|H}^\circ$, а электрод — *стандартным водородным электродом*.

Другими газовыми электродами являются, например, хлорный ($Cl_2|2Cl^-$) и кислородный ($O_2 + 2H_2O|4OH^-$), устройство которых аналогично водородному: электрод из инертного проводника I рода

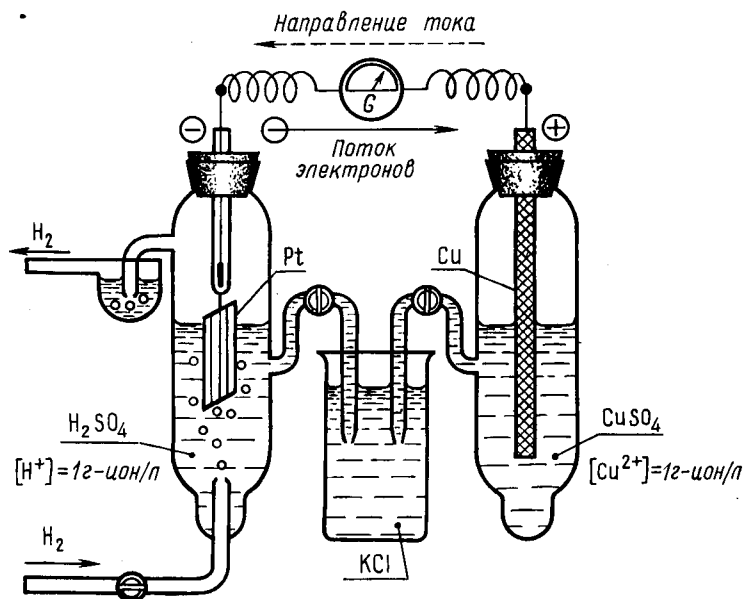
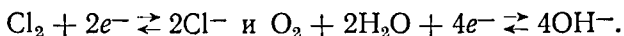


Рис. XI.2. Схема установки для определения стандартного (нормального) электродного потенциала меди:
слева—водородный, справа—медный полуэлементы; условия—стандартные.

(Rh, Pt); электролит содержит ионы Cl^- и OH^- и насыщен в первом случае хлором, во втором — кислородом. В отличие от водородного хлорный и кислородный электроды заряжаются положительно вследствие перехода в раствор ионов Cl^- и OH^- в соответствии с уравнениями электродных процессов



Электродным потенциалом E данного электрода называется величина, равная его потенциалу по отношению к нормальному водородному электроду.

Для характеристики свойств металлов по величине их электродных потенциалов E_{Me} необходимо, чтобы последние были сравнимыми величинами, т. е. измеренными в одинаковых условиях. С этой целью пользуются *стандартными электродными потенциалами металлов* E_{Me}° , которые измеряются относительно

стандартного водородного потенциала при температуре 25 °С и активности ионов металлов в растворе, равной 1, что приблизительно соответствует концентрации 1 моль/л. Электродные потенциалы, определенные при температуре 25 °С и 1,0 н. концентрации ионов, т. е. $[Me^{n+}] = 1,0$ г-ион/л, называются стандартными (*нормальными*) электродными потенциалами.

В случае, если концентрация ионов отличается от 1,0 н., электродный потенциал металла вычисляется по формуле Нернста

$$E_{Me} = E_{Me}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \quad (XI.2a)$$

или

$$E_{Me} = E_{Me}^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \lg [Me^{n+}]. \quad (XI.26)$$

Формула (XI.26) представляет собой частный случай формулы (XI.2a) и получается из нее после подстановки значений F (число Фарадея, см. § XI. 12), R (универсальная газовая постоянная), $T = 298$ °К и коэффициента 2,303 для перевода натуральных логарифмов в десятичные; E_{Me}° — стандартный (нормальный) электродный потенциал; $a_{Me^{n+}}$ — активность ионов, которая для достаточно разбавленных растворов может быть заменена концентрацией $[Me^{n+}]$ г-ион/л; n — валентность иона.

В формуле Нернста второе слагаемое обращается в нуль, если концентрация раствора равна 1,0 н., так как $\lg 1,0 = 0$, и тогда $E_{Me} = E_{Me}^{\circ}$.

§ XI.3. Определение электродных потенциалов. Ряд напряжений металлов

Как уже отмечалось, электродные потенциалы определяют сравнением с потенциалом стандартного водородного электрода, условно принимаемого за нуль, хотя $E_{H^{+}|H}^{\circ} \neq 0$. Водородный электрод, таким образом, служит *электродом сравнения*. Его включают в пару с металлическим электродом (см. рис. XI. 2), потенциал которого отвечает нормальному, т. е. E_{Me}° . Электроды соединяют проводником внешней цепи, в которую включается гальванометр G . Образуется гальванический элемент, состоящий из двух полуэлементов. Если электроны с водородного электрода, абсолютный заряд которого отрицательный, по внешней цепи будут переходить на другой, например Си-электрод, то у такого электрода положительный потенциал. Возникающая электродвижущая сила (э. д. с.), равная разности потенциалов полуэлементов, определяется методом компенсации, для чего полюса электродов подключают к одноименным полюсам внешнего источника постоянного тока с известной э. д. с. Регулируя сопротивление, подбирают

Табл. XI.1. Стандартные (нормальные) электродные потенциалы E° металлов (ряд напряжений металлов)

Электрод	Электродный процесс $Me^{n+} + ne^- \rightleftharpoons Me$	$E^\circ_{Me}, \text{ В}$
$Li^+ Li$	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,04 *
$K^+ K$	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2,92
$Ca^{2+} Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,87
$Na^+ Na$	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71
$Mg^{2+} Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,36
$Al^{3+} Al$	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66
$Mn^{2+} Mn$	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,18
$Cr^{2+} Cr$	$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,91
$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Fe^{2+} Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$Ni^{2+} Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,25
$Sn^{2+} Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,14
$Pb^{2+} Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,13
$2H^+ H_2$	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00 (по определению)
$Cu^{2+} Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34
$Hg^{2+} Hg$	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,79
$Ag^+ Ag$	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,80
$Pt^{2+} Pt$	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,19
$Au^+ Au$	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1,69

Восстановительная активность элементарных металлов возрастает ↑

Окислительная способность ионов убывает ↑

* Тысячные доли включительно до 0,005 единиц опущены, свыше 0,005 приравнены к 0,01 (Справочник химика, т. III. М. — Л., «Химия», 1965).

такую величину э. д. с. внешнего источника, когда ток в цепи гальванического элемента исчезает. Значение компенсирующей э. д. с. в вольтах численно равно E°_{Me} , т. е. стандартному электродному потенциалу. При таком методе замера E°_{Me} не имеют места потери э. д. с. на преодоление внутреннего сопротивления. Определенные таким образом нормальные электродные потенциалы являются *относительными* величинами. Для меди $E^\circ_{Cu} = +0,34 \text{ В}$. В паре с активными металлами (Zn, Fe, Mg) водородный электрод играет роль положительного электрода, и для них $E^\circ_{Me} < 0$, а поток электронов во внешней цепи имеет обратное направление.

Металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраической величины E°_{Me} , образуют ряд, называемый *рядом напряжений* (табл. XI. 1). Как уже отмечалось, у наиболее активных металлов зна-

чение E_{Me}° отрицательное, а их активность тем больше, чем меньше алгебраическая величина E_{Me}° . Наиболее активные металлы, следовательно, занимают верхнее положение в ряду напряжения, а наименее активные — нижнее. Активность металлов связывают со способностью элементарных (в компактном виде) металлов к окислению до простых положительных гидратированных ионов (см. § IX. 3). Чем активнее металл, тем труднее гидратированный ион такого металла принимает электроны и, значит, ниже окислительная способность его иона.

Поэтому *восстановительная активность элементарных металлов* в ряду напряжений (см. табл. XI.1) снизу вверх возрастает, а *окислительная способность их гидратированных ионов* падает. По этой причине металлы, находящиеся в ряду напряжения до водорода, могут вытеснять его из кислот, а стоящие после него этой способностью не обладают. Из сказанного следует, что величина электродного потенциала характеризует способность элементарного металла к образованию положительных гидратированных ионов в водных средах.

Ряд напряжений металлов имеет большое значение для понимания процессов окисления-восстановления (электролитические, коррозионные и др.).

§ XI.4. Теория гальванических элементов

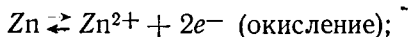
Простейшим гальваническим элементом является медно-цинковый. Цинковый и медный электроды его соответственно погружены в растворы своих солей, например ZnSO_4 и CuSO_4 (рис. XI.3), образуя полуэлементы. Полуэлементы разграничивает пористая перегородка П, предотвращающая смешение растворов и в то же время позволяющая ионам мигрировать через нее. Соединение электродов проводником обуславливает перетекание электронов по внешней цепи от отрицательно заряженного Zn к положительно заряженному Cu электроду, что может быть обнаружено с помощью гальванометра А.

Различают внутреннюю и внешнюю цепь. *Внутренняя цепь* — это участки электродов, погруженные в растворы их солей, и сами растворы, являющиеся проводниками II рода. Остальная часть цепи будет *внешней*. Как известно, в роли *катода* данного участка цепи выступает тот электрод, который вводит в него электроны или отрицательные ионы, в качестве *анода* — электрод, вводящий электроны или вводящий положительно заряженные ионы. Цинковый электрод вводит во внешнюю цепь электроны и потому для внешней цепи служит катодом. Во внутренней цепи он — анод, поскольку, растворяясь, посылает ионы Zn^{2+} в раствор. Медный электрод во внешней цепи — анод, во внутренней — катод (см. рис. XI.3).

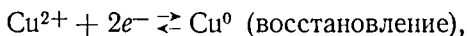
Окислительно-восстановительные процессы, являющиеся при-

чиной возникновения электрического тока, могут быть описаны уравнениями:

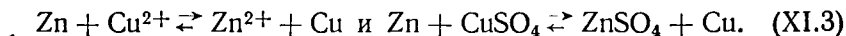
анодный процесс



катодный процесс



т. е. анод растворяется, на катоде же осаждаются ионы меди из раствора. Суммарное уравнение анодного и катодного процессов соответственно в ионной и молекулярной форме будет следующим:



Суммарное уравнение являет собой пример вытеснения более активным металлом менее активного из его соли, так как равновесие сильно смещено вправо.

Если концентрации растворов солей равны 1 моль/л, то

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} \cong +0,34 \text{ В. и } E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} \cong -0,76 \text{ В.}$$

а э.д.с.¹ равна разности электродных потенциалов (порядок определения э. д. с. см. в § XI. 5):

$$\text{э. д. с.} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Электрохимическая схема медно-цинкового гальванического элемента записывается следующим образом:



(положительный и отрицательный полюса помечаются по внешней цепи).

В процессе работы гальванического элемента раствор ZnSO_4 обогащается ионами Zn^{2+} , а раствор CuSO_4 — ионами SO_4^{2-} (вследствие убыли ионов Cu^{2+}). Это может обуславливать затруднение перехода в раствор ионов Zn^{2+} с анода из-за отталкивания их уже содержащимися в растворе одноименными ионами. Оседание же ионов Cu^{2+} на катоде будет тормозиться ионно-ионным взаимодействием $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$. В результате этих процессов произойдет сдвиг

¹ Величина э. д. с. гальванического элемента определяется не только электродными, но также диффузионным и контактным потенциалами, возникающими соответственно на границах соприкосновения двух растворов (внутренняя цепь) и двух металлов (внешняя цепь). Диффузионный потенциал обуславливается разной скоростью диффузии катионов и анионов, контактный — различной величиной внешней работы выхода электронов. При точных расчетах э. д. с. гальванического элемента необходимо учитывать диффузионную и контактную разность потенциалов. Диффузионный потенциал (его величина в ряде случаев порядка 10 мВ) можно существенно уменьшить. В обычной практике диффузионным и контактным потенциалами пренебрегают.

электродных потенциалов в сторону нуля (явление *концентрационной поляризации*). Величина э. д. с. при этом будет уменьшаться. С целью предотвращения концентрационной поляризации предусматривается возможность выравнивания концентраций ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} за счет миграции их через пористую перегородку П (см. рис. XI. 3).

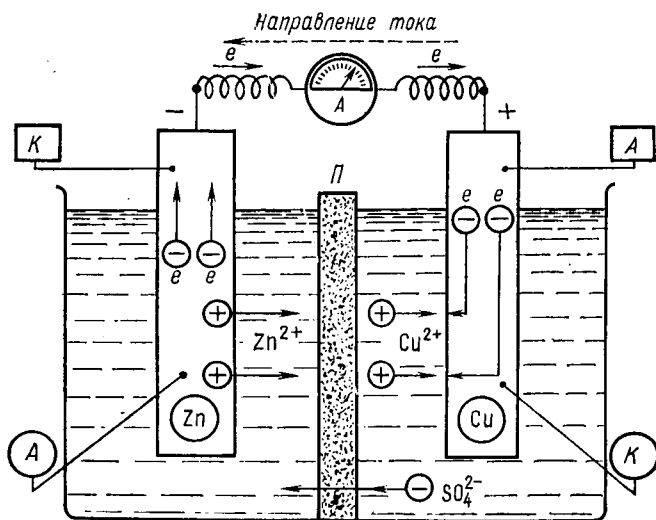


Рис. XI.3. Схема гальванического медно-цинкового элемента:
К — катод; А — анод; кружком обозначены электроды во внутренней цепи, квадратом — во внешней.

В других гальванических элементах вследствие выделения водорода на катоде имеет место *водородная поляризация*. Например, в элементе Вольта $(-)Zn|H_2SO_4|Cu(+)$ медный электрод (катод во внутренней цепи) в результате катодного процесса $2H^+ + 2e^- = H_2$ покрывается тонким слоем H_2 , препятствующим разряду ионов H^+ , отчего $E_{Cu^{2+}|Cu}$ смещается в отрицательную сторону. Водородную поляризацию устраняют введением веществ *деполяризаторов* (MnO_2 , O_2 , Ag_2O , $K_2Cr_2O_7$ и др.), окисляющих водород, например $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. В общем случае (включая коррозионные процессы) деполяризаторами называют вещества, принимающие электроны, т. е. являющиеся окислителями (об окислителях см. § X. 4).

Гальванический элемент может быть образован не только из полуэлементов с разными электродами, например Zn и Cu, но и из одинаковых. Так, если цинковые электроды погрузить в растворы своих солей разной концентрации, то на них возникнут различные по величине электродные потенциалы E . При концентрации $[Me^{n+}]$, соответственно равной 1,0 и 0,01, величины элек-

тродных потенциалов согласно формуле Нернста [см. уравнение (XI. 26)] будут равны

$$E_{1,0} = E^{\circ} = -0,76 \text{ В}$$

и

$$E_{0,01} = E^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \lg 10^{-2} = E^{\circ} + (-0,0592) = -0,76 - 0,0592 = -0,819 \text{ В.}$$

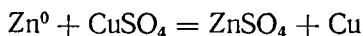
При соединении электродов проводником внешней цепи в ней появится ток, обусловленный разностью электродных потенциалов. Такие цепи называются *концентрационными*.

Отметим также, что существуют гальванические элементы с твердым электролитом, например $(-)\text{Pb} | \text{PbCl}_{2(\text{т})} + \text{AgCl}_{(\text{т})} | \text{Ag}^{(+)}.$

§ XI.5. Окислительно-восстановительные цепи. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем.

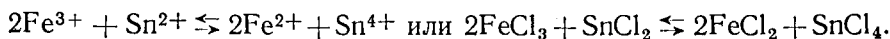
Направленность реакций, определяемая редокспотенциалами¹

Из взаимодействия двух систем $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ и $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, суммарная реакция которых



[см. уравнение (XI.3)], видно, что Zn проявляет себя восстановителем, а ион меди — окислителем. Такой вывод можно сделать и на основании ряда напряжения, откуда следует, что в состоянии элементарных металлов восстановительная функция сильнее выражена у цинка, а в состоянии ионов у меди более выражена окислительная способность, так как $E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^{\circ} < E_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^{\circ}$. Это означает, что ион Cu^{2+} выступает в роли окислителя, а Zn^0 — в роли восстановителя.

Для взаимодействующих окислительно-восстановительных систем Fe^{3+} , $\text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ и Sn^{4+} , $\text{Sn}^{2+} | \text{Pt}$, характеризующихся² электродными потенциалами $+0,77$ и $+0,15 \text{ В}$, по аналогии с предыдущим можно заключить, что система Fe^{3+} , $\text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ с большей величиной потенциала будет окислителем по отношению к системе Sn^{4+} , $\text{Sn}^{2+} | \text{Pt}$. Для этого процесса реакция должна иметь вид

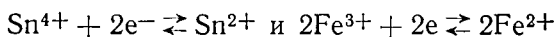


Эта же реакция будет идти и тогда, когда на ее основе составить *окислительно-восстановительную цепь*, погрузив в растворы, содержащие окисленную и восстановленную формы вещества (Sn^{4+} ,

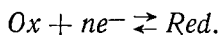
¹ Редокспотенциал — потенциал окислительно-восстановительной системы; от англ. reduction — восстановление (*Red*), oxidation — окисление (*Ox*).

² Следует отметить, что в растворах самостоятельные ионы с зарядностью $+4$ существуют редко.

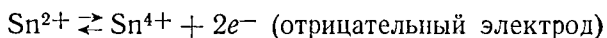
Sn^{2+} и Fe^{3+} , Fe^{2+}), инертные электроды, например из Pt или Au, которые не посылают в раствор собственных ионов. В каждой из этих систем устанавливается равновесие между окисленной (*Ox*) и восстановленной (*Red*) формами в соответствии с уравнениями



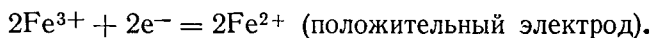
или в общем случае



Эти реакции обуславливают возникновение электродных потенциалов, называемых *окислительно-восстановительными* или *редокспотенциалами* $E_{\text{Ox/Red}}$. При соединении электродов проводником I рода в цепи появляется ток. Инертные электроды при этом принимают или отдают электроны, осуществляя раздельное течение реакций:



и

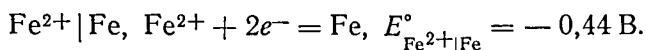


Редокспотенциал $E_{\text{Ox/Red}}$ есть разность между потенциалом редокси-системы ($\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$) и потенциалом нормального водородного электрода. Величина $E_{\text{Ox/Red}}$ зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм и природы веществ. При равенстве активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм потенциал $E_{\text{Ox/Red}}$ соответствует *стандартному* редокспотенциалу $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$.

Величину э. д. с. рассмотренного окислительно-восстановительного элемента для стандартных условий можно вычислить по уравнению

$$\text{э. д. с.} = E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}}^{\circ} = 0,77 - 0,15 = 62 \text{ В.}$$

Принято ¹ запись электродных потенциалов, схем цепей гальванических элементов, электродных реакций и определение э. д. с. производить соответствующим образом. Так, термин «потенциал» используется только для обозначения величины, характеризующей электродную реакцию, записанную в форме процесса восстановления, например

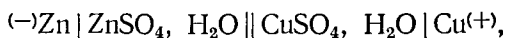


Знак стандартного электродного потенциала E° соответствует электростатическому заряду электрода, приобретаемому им по отношению к стандартному водородному потенциалу.

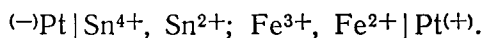
Схема цепи гальванического элемента записывается таким образом, чтобы отразить осуществление в левом полуэлементе оки-

¹. В соответствии с «Соглашением...» IUPAC (Стокгольм, 1953).

слительной, а в правом — восстановительной реакций, т. е. при работе элемента катионы должны двигаться от левого электрода к правому. В этом же направлении во внешней цепи должны двигаться электроны¹. При этом левый электрод будет отрицательным полюсом, а правый — положительным (правило «правого плюса»). Например, схема цепи для медно-цинкового элемента будет иметь вид

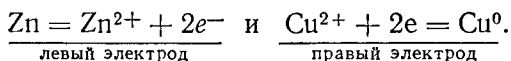


аналогично для окислительно-восстановительного элемента (представлена схемами двух электродов)



В обозначении цепи одна вертикальная линия изображает границу раздела фаз, например электрод — раствор, две параллельные вертикальные линии — границу растворов электролитов, причем диффузионный потенциал здесь устранен (элиминирован). Если он не устранен, то вместо двух параллельных линий пишется одна пунктирная.

Реакцию на левом электроде записывают как окислительную, а на правом — как восстановительную. Например, для медно-цинкового гальванического элемента



Вычисление стандартной э. д. с. по величинам электродных потенциалов E^0 при соблюдении правила «правого плюса» производится на основании выражения

$$\text{э. д. с. (стандартная)} = E_{\text{Меправ}}^0 - E_{\text{Мелев}}^0$$

($E_{\text{Мелев}}^0$ левого электрода вычитается из $E_{\text{Меправ}}^0$ правого электрода). Если при этом стандартная э. д. с. будет положительной, то, согласно принятому в термодинамике условию, суммарная реакция процесса сопровождается убылью изобарного потенциала системы ($\Delta G < 0$) и такой процесс будет спонтанно (самопроизвольно) протекающим.

В табл. XI. 2 приведены значения $E_{\text{Оx/Red}}^0$ для некоторых редокс-систем. Значение величин $E_{\text{Оx/Red}}^0$ для реагирующих веществ позволяет установить вещество-окислитель и вещество-восстановитель и определить термодинамическую возможность процесса (стандартная э. д. с. > 0).

Как и другие свойства элементов, редокспотенциалы изменяются периодически (рис. XI.4, жирные линии).

Следует обратиться также к § X.3, дополняющему данный материал.

¹ Направление тока принято считать обратным направлению движения электронов (ранее электрический ток понимали как перенос положительных зарядов).

Табл. XI.2. Стандартные (нормальные) окислительно-восстановительные потенциалы $E_{Ox/Red}^{\circ}$

Системы $Ox + ne^{-} \rightleftharpoons Red$	$E_{Ox/Red}^{\circ}$, В
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^{-}$	-0,9
$S + 2e^{-} \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,508
$Sn^{4+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
$SO_4^{2-} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	+0,20
$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,94
$NO_2^{-} + 2H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons NO + H_2O$	+1,00
$MnO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,28
$1/2Cl_2 + e^{-} \rightleftharpoons Cl^{-}$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
$ClO_3^{-} + 6H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons Cl^{-} + 3H_2O$	+1,45
$PbO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,456
$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52

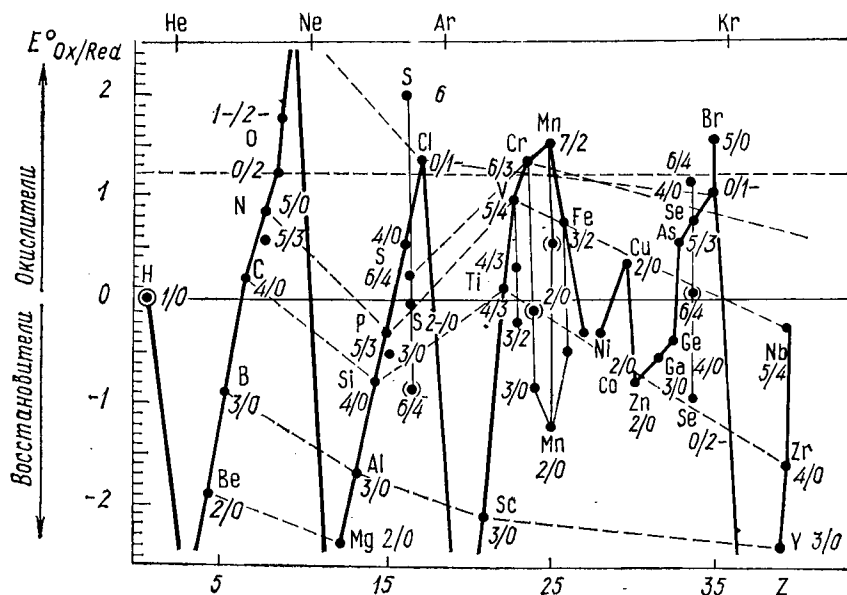


Рис. XI.4. Фрагмент графика периодической зависимости величины окислительно-восстановительного потенциала $E_{Ox/Red}^{\circ}$ от порядкового номера элемента. Исходное и конечное значения окислительных чисел элементов (валентностей ионов) обозначены их отношением.

§ XI.6. Топливный элемент

Топливный элемент — электрохимический генератор, в котором химическая энергия топлива, подаваемого по мере его расхода, непосредственно преобразуется в электрическую энергию постоянного тока. Рассмотрим устройство и действие водородно-кислородного топливного элемента.

Электроды топливного элемента должны обладать высокой активностью. Поэтому их изготавливают пористыми с высокоразви-

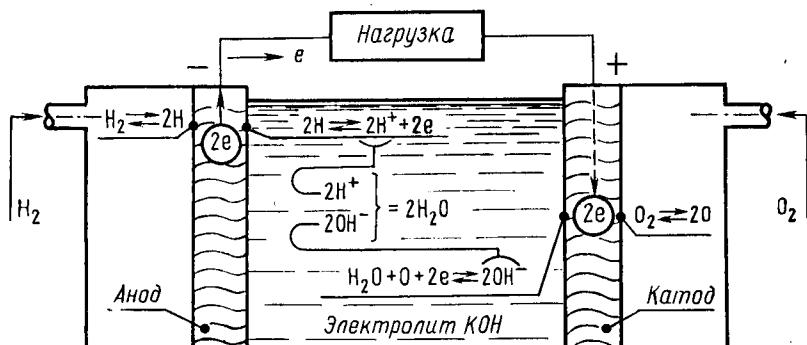
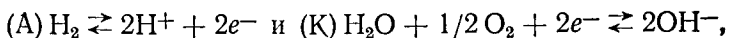
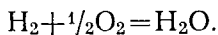


Рис. XI.5. Принципиальная схема водородно-кислородного топливного элемента.

той поверхностью. Вместе с тем они содержат катализаторы: анод — платину, палладий или сплавы никеля; катод — серебро или окись кобальта. Электролитом служит раствор щелочи, обычно KOH, или кислота. Подводимый водород, являющийся топливом, адсорбируется на аноде, диссоциирует на атомы, а затем ионизируется (рис. XI.5). В результате на аноде возникает электродный потенциал. Электродный потенциал появляется и на кислородном электроде — катоде. Величины их различны. При замыкании внешней цепи металлическим проводником элемент генерирует ток. Катодный (К) и анодный (А) процессы, происходящие на границе трех фаз газ — жидкость — твердое тело, можно описать следующими уравнениями:



или в суммарном виде (складывая левые и правые части уравнений электродных реакций)



Топливом могут быть не только газы H_2 , CH_4 , CO , природный газ и другие, но также жидкие и твердые вещества. В качестве окислителя (активного материала положительного электрода)

используются чистый кислород, кислород воздуха, хлор и иные окисляющие реагенты. Характерно, что электролитом может быть твердое вещество.

Топливные элементы имеют ряд преимуществ перед обычными гальваническими элементами: большой срок службы; надежны в эксплуатации; экономичны (теоретический к. п. д. — до 100%). Однако эти элементы не получили еще широкого распространения из-за ряда присущих им недостатков: малая скорость электродных реакций; трудности в подборе устойчивых против коррозии материалов для электродов, а также конструировании и изготовлении их; высокие (несколько сотен градусов) в ряде случаев рабочие температуры и пр.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ (ЭЛЕКТРОЛИЗ)

Окислительно-восстановительный процесс, вызываемый действием электрического тока, пропускаемого через электролит, называется *электролизом*.

§ XI.7. Анодные и катодные процессы при электролизе. Явление перенапряжения

Рассмотрим электролиз разбавленной серной кислоты при инертных электродах. Для этого в электролитическую ячейку 1 (рис. XI.6) вносят серную кислоту и погружают платиновые электроды 2.

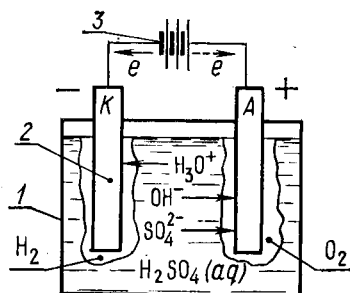
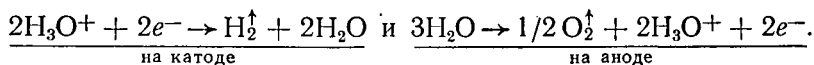


Рис. XI.6. Схема установки для проведения электролиза раствора H_2SO_4 .

При подключении их к источнику постоянного тока 3 в цепи появляется ток. Катод К при этом заряжается отрицательно вследствие создаваемого на нем избытка электронов, а анод А — положительно за счет «откачки» с него электронов. В результате у каждого из электродов изменяются двойные электрические слои (изменяются скачки потенциалов), что равноценно появлению *э. д. с. поляризации*, направленной против приложенного внешнего напряжения.

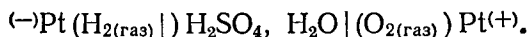
При некотором достаточно высоком внешнем напряжении, называемом *э. д. с. разложения* E_p , электролиз серной кислоты происходит с выделением на катоде водорода и на аноде кислорода, т. е.



(У отрицательно заряженного электрода — катода — концентриру-

ются катионы H_3O^+ , а у положительного электрода — анода — скапливаются отрицательно заряженные ионы — анионы SO_4^{2-} и гидроксильные ионы воды OH^- . Последовательность разряда ионов в водных растворах электролитов рассматривается в § XI. 8.)

Поскольку катод покрывается слоем водорода, а анод — слоем кислорода, их можно соответственно рассматривать как водородный и кислородный газовые электроды (см. § XI. 2), образующие цепь



Электродвижущая сила этого кислородно-водородного элемента направлена противоположно приложенной извне (см. направление движения электронов, обозначенное пунктиром) и представляет собой обратимое напряжение $E_{\text{о.н}}$ кислородно-водородной цепи, которое независимо от величины рН для водных растворов равно 1,23 В при температуре 25°C. Следовательно, чтобы вызвать электролиз, следует приложить внешнее напряжение не менее 1,23 В.

Если теперь постепенно увеличивать (сверх 1,23 В) напряжение, приложенное извне, то до некоторого предела напряжения, отмеченного как E_p , через электрохимическую ячейку течет ток небольшой силы, а электролиз визуально не наблюдается. Когда напряжение превысит E_p , ток, проходящий через электрохимическую ячейку, начнет резко возрастать, и становится возможным наблюдать выделение газов на электродах. Величина напряжения, равная E_p , называется *напряжением разложения* (в рассматриваемом случае $E_p = 1,7$ В).

Таким образом, для осуществления электролиза с разложением электролита необходимо некоторое превышение приложенного извне напряжения над $E_{\text{о.н}}$, т. е. $E_p > E_{\text{о.н}}$, и

$$E_p = E_{\text{о.н}} + \Delta E_a - \Delta E_k + \varepsilon_{\text{эл.}}$$

Разность

$$E_p - E_{\text{о.н}} = E_n (= 0,47 \text{ В}) \quad (\text{XI.4})$$

называется *перенапряжением* (E_n) и складывается из катодного ΔE_k *перенапряжения водорода*, анодного ΔE_a *перенапряжения кислорода*, называемых также поляризацией электродов, и некоторой величины $\varepsilon_{\text{эл}} = IR$, расходуемой на преодоление внутреннего сопротивления R .

Катодное перенапряжение означает смещение потенциала катода в отрицательную сторону, анодное — в положительную до значений, при которых становится возможным протекание катодной и анодной реакций. Катодное перенапряжение, например, расходуется на преодоление сопротивления переносу ионов в массе электролита, разряду ионов, включению атомов в кристаллическую решетку металла. Величина перенапряжения зави-

сит от ряда факторов: природы разряжающихся ионов (положения в ряду напряжения), материала электрода, состояния его поверхности, плотности тока (A/dm^2), температуры, состава и концентрации электролита, наличия в нем примесей и прочих факторов. Для металлов перенапряжение катодного выделения ΔE_k относительно невелико. Например, ΔE_k для Fe при концентрации его ионов 1 г-ион/л равно $-0,24$ В. Это означает, что ион железа Fe^{2+} разряжается при потенциале катода, равном $E_{Fe}^\circ + \Delta E_k = -0,44 + (-0,24) = -0,68$ В ($E_{кр}$). Наименьший потенциал электрода, при котором происходит резкое ускорение в данных условиях процесса катодного восстановления или анодного окисления ионов, называется *критическим потенциалом выделения*, или *разряда*, $E_{кр}$.

$E_{кр}$ определяется графическим экстраполированием функции $I=f(E)$, где I — плотность тока (A/dm^2) и E — электродный потенциал (В).

Для ионов некоторых металлов Zn, Cd, Ag, Au, Hg, Cu катодное перенапряжение близко к нулю, что ведет к $E_{кр} \cong E^0$ в стандартных условиях. Особенно велико катодное перенапряжение для водорода, оказывающее влияние на характер течения электролитических процессов (см. § XI.8). Не менее важно анодное перенапряжение кислорода. Явление перенапряжения во многом определяет течение коррозионных процессов.

§ XI.8. Электролиз водных растворов электролитов при инертных электродах. Последовательность разряда катионов и анионов

Различают электролиз растворов и электролиз расплавов. В свою очередь электролиз растворов подразделяется на электролиз с инертными электродами и электролиз с растворимым анодом. Инертными могут быть как металлические (Pt, Au), так и неметаллические (графит) электроды. В качестве растворимых анодов обычно используются аноды из Cr, Ni, Cd, Zn, Ag, Cu и др.

Особенностью *электролиза растворов* является наличие в них наряду с ионами электролита ионов водорода за счет диссоциации воды или кислот, вводимых для создания кислой среды. В этом случае у катода концентрируются катионы электролита (обычно ионы металла) и ионы водорода, а у анода — анионы электролита и гидроксил-ионы воды. Рассмотрим, какова очередность разряда катионов и анионов на электродах.

Из ряда напряжений следует, что на катоде легче всего восстанавливаются ионы металлов, электродный потенциал которых положителен, и труднее всего — ионы металлов с высоким абсолютным значением отрицательного потенциала. Поэтому металлы Cu — Au , стоящие в ряду напряжений ниже водорода, легко восстанавливаются из растворов (см. уравнения 1 и 4 в табл. XI.3), а металлы Li — Al не восстанавливаются совсем

Табл. XI.3. Примеры электролиза водных растворов электролитов

Номер уравнений	Электролит	Процессы ¹		Вторичные процессы (*). Образующиеся побочные продукты (* *)
		катодный	анодный	
1	AgNO ₃	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2^\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e^-$	(*) $2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ (* *) Кислота $\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$; раствор у анода — анолит
2	KI	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2^\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{I}^- = \text{I} + e^-$	(*) $2\text{I} \rightarrow \text{I}_2$, $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$. (* *) Щелочь $\text{K}^+ + \text{OH}^-$; раствор у катода — католит
3	NiSO ₄	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2^\uparrow + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2^\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e^-$	(*) $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$, $2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ (* *) $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (анолит)
4	CuCl ₂	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	$\text{Cl}^- = \text{Cl} + e^-$	(*) $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$
5	Na ₂ SO ₄	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2^\uparrow + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2^\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e^-$	Электролиз сводится к разложению воды на H ₂ и O ₂
6	H ₂ SO ₄	$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- = \text{H}_2^\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{O}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2^\uparrow + 2e^-$	
7	NaOH	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2^\uparrow + 2\text{OH}^-$	$4\text{OH}^- = \text{O}_2^\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$ $(2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2^\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e^-)$	

¹ По количеству электронов, участвующих в реакциях окисления и восстановления, анодный и катодный процессы не сбалансированы.

(см. уравнения 2,5,7). Вместо них восстанавливаются ионы водорода (или вода), катодный потенциал разряда которых не достигает величин, свойственных металлам первой трети ряда напряжений. Металлы, расположенные в ряду напряжений после Al: Mn и до водорода, не должны были бы разряжаться в присутствии ионов водорода, поскольку их электродные потенциалы ниже, чем у водорода. Однако разряд водорода требует высокого катодного перенапряжения. Например, на цинковом электроде оно равно —0,7 В, тогда как критический потенциал разряда ионов железа меньше этой величины (—0,68 В). Это означает, что в данных условиях ионы железа могут разряжаться в присутствии ионов водорода, т. е. в водной среде. Из-за перенапряжения водород как бы смещается в ряду напряжений в область более электроотрицательных значений электродных потенциалов. Учитывая влияние других факторов, например практическое

отсутствие $\Delta E_{\text{г}}$ для некоторых металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+}), а также малую в ряде случаев концентрацию ионов H^+ , ионы металлов со средним значением электродного потенциала в водных растворах разряжаются наравне с ионами H^+ или молекулами воды (см. уравнение 3, табл. XI.3). Иногда, например при ртутном катоде, перенапряжение $\Delta E_{\text{к}}$ для водорода так велико, что способен разряжаться даже Na^+ -ион из раствора NaCl . Выделяющийся натрий образует сплав со ртутью (амальгаму).

Из анионов в водных электролитных растворах в первую очередь разряжаются анионы бескислородных кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и другие, кроме F^-), поскольку приобретенные ими электроны удерживаются слабее, чем собственные электроны кислорода в молекулах воды или ионах OH^- (см. уравнения 2 и 4, табл. XI. 3). В анионах кислородных кислот SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , MnO_4^- и им подобных электроны связаны прочнее, чем в молекулах воды (ионах OH^-), поэтому в присутствии воды эти ионы не разряжаются, а претерпевает окисление кислород воды (см. уравнения 1, 3, 5 и 6). Так, при платиновых электродах напряжение разложения воды $E_{\text{р}} = 1,7 \text{ В}$, а анодный потенциал разряда ионов SO_4^{2-} в условиях превращения их в $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^-$) равен $+2,01 \text{ В}$.

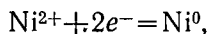
Как видно из табл. XI.3, электролиз сопровождается вторичными процессами неэлектролитического характера (образование молекул H_2 , Cl_2 и т. д.). Наряду с этим при электролизе могут образовываться побочные продукты. Например, при электролизе раствора KI (см. уравнение 2, табл. XI.3) в прикатодном пространстве накапливается щелочь KOH (католит) вследствие разряда воды и концентрирования у катода ионов OH^- . Туда же направляются при электролизе и ионы K^+ .

С помощью этой реакции можно определить полюса гальванического элемента или аккумулятора (полоска фильтровальной бумаги, смоченная раствором NaCl и фенолфталеином и приложенная к полюсам источника тока, розовеет со стороны катода).

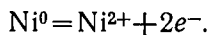
§ XI.9. Электролиз растворов с растворимым анодом. Основы гальванических методов нанесения металлических покрытий

Электролиз с растворимым анодом протекает несколько иначе. Например, при электролизе хлористого никеля с никелевым анодом ионы хлора на аноде не разряжаются, а имеет место растворение анода, т. е. ионы Ni^{2+} переходят в раствор. На катоде идет обычный процесс восстановления ионов никеля. Таким образом, электролиз сводится к переносу металла с анода на катод, что описывается следующими уравнениями:

катодный процесс



анодный процесс



При электролизе растворов с растворимыми анодами может возникать *концентрационная поляризация*. Так, если в рассматриваемом примере оба электрода будут никелевыми, то вследствие того, что концентрация ионов Ni^{2+} в прикатодном пространстве окажется меньшей, чем в прианодном, возникнет концентрационный гальванический элемент, э. д. с. которого будет обратно направлена приложенной извне. Анодный процесс в данном виде электролиза характеризуется критическим *потенциалом растворения*, а не выделения.

Чтобы покрытие прочно удерживалось, поверхность металла перед нанесением на него покрытия обрабатывают наждачной бумагой, шлифуют и полируют, после чего промывают водой. С поверхности детали должны быть тщательно удалены жировые загрязнения или минеральные смазочные масла. С этой целью деталь обрабатывают горячим раствором соды Na_2CO_3 в смеси со щелочью или протирают мелом, суспендированным в щелочи. Для удаления окисей деталь подвергают *травлению* в 15—20%-ной H_2SO_4 в течение 10—15 минут или используют для этой цели ингибированную кислоту (см. § XI. 17). Соприкосновение травленой поверхности с воздухом и промывными водами ведет к быстрому образованию тончайших пленок окисей, от которых освобождаются *декапированием*, подключая деталь перед собственно гальванизацией на короткое время к аноду.

Мелкокристаллические покрытия более плотные и прочные сцепляются с поверхностью лучше, чем рыхлые крупнокристаллические. На структуру и свойства покрытия сильно влияют состав электролита и режим электролиза, *особенно* перенапряжение. Чем больше перенапряжение, тем лучшего качества покрытие.

Концентрация раствора должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить зарождение большого числа центров кристаллизации. Это способствует образованию мелкокристаллической структуры осаждаемого металла. Однако концентрация не должна быть близкой к насыщению, чтобы не вызвать выпадения осадка при охлаждении. Лучшие покрытия образуются при использовании комплексных солей, предотвращающих зацелачивание прикатодного слоя раствора. Раствор должен быть в высокой степени чистым, чтобы предотвратить осаждение на катоде примесей, ухудшающих качество покрытия. *Кислотность среды* существенно влияет на качество покрытия. Если среда близка к нейтральной ($pH \approx 6 \div 7$), может протекать гидролиз с образованием малорастворимых основных солей или гидроксидов, например $Ni(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, которые, оседая на катоде, образуют темные пятна и затрудняют равномерную кристаллизацию. Слишком высокая кислотность ($pH \leq 4$) может вести к выделению водорода, сообщающего покрытию рыхлость и изменяющего pH раствора. Поддержание постоянной величины pH достигается внесением в электролитный раствор буферных смесей (см. § VII. 18). Увеличение в известных пределах *температуры* и *плотности тока* ускоряет кристаллизацию за счет появления большего количества центров кристаллизации и числа разрядов в единицу времени, что

улучшает качество покрытия. Однако при этом должно быть интенсифицировано *перемешивание* раствора, чтобы обеспечить достаточную скорость подвода свежего раствора. Специальные *добавки* (декстрин, клей) увеличивают катодное перенапряжение, что благоприятно сказывается на структуре кристаллического осадка.

§ XI.10. Электролиз расплавов

Электрический ток является наиболее мощным восстановителем и окислителем. Такие активные металлы, как Al, щелочные и щелочноземельные металлы, не способные восстанавливаться из водных растворов их солей, могут быть восстановлены из своих расплавов. На этом базируется пирозлектрометаллургический способ получения металлов (см. табл. IX.4). Получение свободного фтора, окислить который химическим путем невозможно, основано на анодном окислении расплавов фтористых солей.

§ XI.11. Области применения электролитических процессов

Электролиз — один из основных процессов химической технологии. Электролизом водных растворов электролитов получают щелочи, хлор, водород, кислород, тяжелую воду, перекиси, ряд органических соединений (электросинтез). При электролизе растворов, содержащих смеси ионов различных металлов, заметно отличающихся величиной E_{Me}^0 , например Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ag^+ , ионы разряжаются в определенной последовательности ($Ag^+ \rightarrow Sn^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$) в соответствии с их потенциалом разряда, что позволяет производить их разделение и анализ (*электроанализ*).

Электролиз при растворимом аноде широко используется для нанесения металлических покрытий (*гальваностегия*) с целью защиты металлов от коррозии, сообщения рабочей поверхности ремонтируемых деталей необходимых свойств (твердости, износоустойчивости, электропроводности), придания красивого внешнего вида и пр. Для нанесения покрытий используется один или несколько металлов (сплав), применяя Cu, Zn, Fe, Sn, Pb, Cr, Ni, Co, Cd, Ag, Au и др. Эти процессы называются соответственно меднением, цинкованием, железнением, лужением и т. д. Путем электролитической обработки «затачивается» кромка режущего инструмента.

Способ электролитического покрытия позволяет получать точные металлические копии (слепки) в виде листа толщиной в несколько миллиметров с неметаллических и металлических рельефных образцов (*гальванопластика*).

С помощью электролиза получают металлы высокой степени чистоты. Для этого металл, подвергаемый очистке (рафинации), подключают к аноду, в результате чего он растворяется и затем осаждается на катоде, освобождаясь таким образом от примесей.

§ XI.12. Законы Фарадея

Между количеством m окисленного или восстановленного вещества на электроде и количеством Q прошедшего через раствор электрического тока существует зависимость, выражаемая уравнением

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} Q, \quad (\text{XI.5})$$

объединяющим первый и второй законы Фарадея. Уравнения (XI.5) и (XI.6) показывают, что *количество вещества, осаждаемое на электродах или переходящее с них в раствор, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества Q (первый закон) и химическому эквиваленту $\mathcal{E}$ (второй закон: при пропускании через растворы различных электролитов равного количества электричества весовые количества веществ, выделяемые на электродах, пропорциональны их химическим эквивалентам)*.

В уравнении (XI.5) F — количество электричества, равное $96,49 \cdot 10^6$ Кл (размерность Кл/кг-экв), называется *числом Фарадея*. При прохождении через раствор количества электричества, равного F , на электродах осаждается или растворяется 1 кг-экв вещества. Величина $\mathcal{E}/F$, таким образом, выражает число килограммов вещества, выделяемое одним кулоном, и называется *электрохимическим эквивалентом $K_{\mathcal{E}}$* .

Величину Q измеряют также в кулонах и определяют как $Q = I\tau$ (где I — сила тока, А; τ — время, с), откуда следует

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I\tau. \quad (\text{XI.6})$$

Величина $K_{\mathcal{E}}$ мала, чтобы ею пользоваться на практике. Поэтому в расчетах используют *технический электрохимический эквивалент $K_{\tau, \mathcal{E}}$* , равный числу килограммов вещества, выделяемому 1 А·ч (3600 Кл), т. е.

$$K_{\tau, \mathcal{E}} = 3600 K_{\mathcal{E}} = 3600 \mathcal{E}/F = 3600 \mathcal{E}/(96,49 \cdot 10^6) = \mathcal{E}/(26,8 \cdot 10^3) \text{ кг};$$

тогда $m = K_{\tau, \mathcal{E}} I\tau$ (где τ — время, ч).

Одним из показателей эффективности использования электроэнергии в процессах электролиза является *выход по току*, равный отношению теоретически необходимого количества электричества (по закону Фарадея) к практически затраченному при получении продукта, которое соответствует отношению массы m_0 полученного вещества к теоретически возможному m , т. е.

$$\eta = \frac{m_0}{m} 100 = \frac{m_0}{K_{\mathcal{E}} I\tau} 100\%. \quad (\text{XI.7})$$

Заряд, равный числу Фарадея, выделяет весовое количество одновалентного металла, например серебра, численно равное его атомной массе, в которой содержится N_A атомов, и соответствующее 1 кг-экв. Поскольку каждый элек-

троп вызывает осаждение одного атома, т. е. $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}^0$, то из соотношения $F = N_A e$ можно определить число атомов N_A в килограмм-атоме (кмоль), т. е.

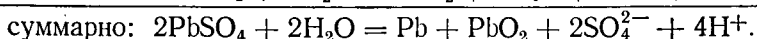
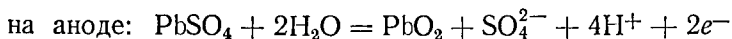
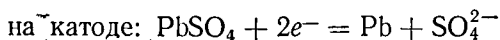
$$F = N_A e \text{ и } N_A = \frac{F}{e} = \frac{96,49 \cdot 10^6 \text{ Кл/кг-экв}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}} = \frac{9,649 \cdot 10^7}{1,6 \cdot 10^{-19}} = \\ = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}.$$

Приведенный расчет — один из способов определения числа Авогадро.

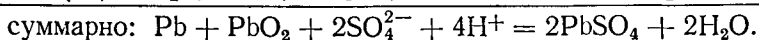
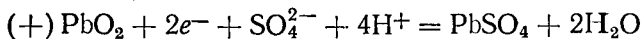
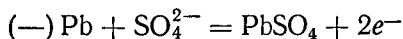
§ XI.13. Аккумуляторы. Химические источники тока

Аккумулятор — обратимый гальванический элемент, который после разрядки вновь может быть заряжен пропусканием постоянного тока в обратном направлении. Этим он отличается от необратимого гальванического элемента, который используется лишь однократно. Отдельные гальванические элементы аккумулятора обычно соединены последовательно в батарее, чтобы обеспечить необходимое напряжение.

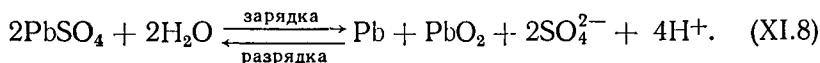
Наиболее распространен кислотный свинцовый аккумулятор. Его электродами являются перфорированные свинцовые пластины, отверстия которых заполнены пастой, содержащей PbO . Электролитом служит 25—30%-ная серная кислота, образующая с PbO сульфат свинца PbSO_4 . При *зарядке* (электролизе) на катоде образуется губчатый свинец Pb , на аноде — бурая двуокись свинца, т. е.



Как видно из суммарного уравнения, при зарядке потребляется вода и высвобождается серная кислота, а это ведет к возрастанию плотности электролита. После осаждения на катоде всего свинца, восстановление которого возможно благодаря перенапряжению водорода, начнет восстанавливаться водород $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$, что нельзя допускать по причинам возможного его воспламенения и нарушения работы аккумулятора в последующем. При *разрядке* аккумулятора катодом во *внешней цепи* будет электрод, содержащий губчатый свинец, анодом — PbO_2 , т. е.

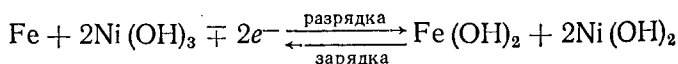


Процесс зарядки и разрядки можно описать уравнением

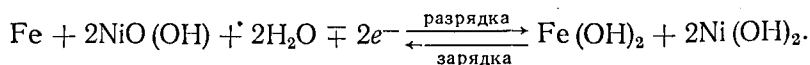


Аккумуляторы характеризуются *емкостью*, т. е. количеством электричества в ампер-часах, которое может быть отдано аккумулятором при разряде в определенных условиях. Напряжение, развиваемое свинцовым аккумулятором, достигает 2,1 В.

Распространенным щелочным аккумулятором является железоникелевый, развивающий напряжение до 1,3 В. Процесс разрядки в нем основан на свойствах никеля быть более устойчивым в соединениях в состоянии Ni(II). Поэтому в заряженном состоянии никелевый электрод содержит Ni(OH)₃. Суммарное уравнение процессов зарядки-разрядки



или, точнее,



Гальванические элементы, цепи которых являются химическими, концентрационными, окислительно-восстановительными, а также топливные элементы и аккумуляторы — это *химические источники тока*. Они применяются для питания раций, телефонных установок, запуска двигателей внутреннего сгорания, их энергия используется в электрокарах, для освещения транспорта, в космонавтике и т. д.

КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Переход металлов из свободного состояния в химически связанное в результате химического или электрохимического взаимодействия с внешней средой, сопровождающегося утратой присущих им свойств, называется *коррозией*. Коррозионными процессами являются ржавление железа на воздухе, разрушение подводных и подземных металлических конструкций и коммуникаций, разъедание металлов кислотами и т. д. Коррозия — чрезвычайно вредный процесс. Примерно 1,0÷1,5% всего металла, находящегося в обращении, ежегодно теряется вследствие коррозии. Особенно вредна коррозия для точных приборов и механизмов, которая даже при малой степени ее проявления способна вывести из строя дорогостоящее оборудование.

§ XI.14. Классификация коррозионных процессов

По характеру поражения металлов коррозией различают следующие ее *виды*: равномерную, пятнистую, точечную, межкристаллитную, растрескивающуюся, селективную (рис. XI.7). В зависимости от того, вся поверхность металла подвергается коррозии или ее части, выделяют *равномерную* и *местную* (неравномерную) коррозию.

Местная коррозия в отличие от равномерной проявляется в виде поверхностных пятен или глубоких поражений (см. рис. XI.7, б, в). Язвы (и их разновидность — питтинги, поражающие металл далеко вглубь) обычно возникают в местах включений или механических повреждений защитной пленки под действием ионов — активаторов коррозии.

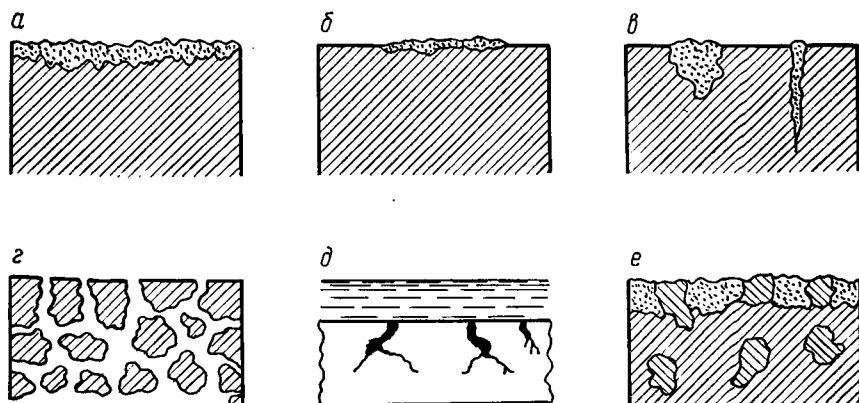


Рис. XI.7. Виды коррозии:

а — равномерная; б — пятнистая; в — в виде язвы и питтинга (справа); г — межкристаллитная; д — растрескивание; е — селективная.

Весьма опасна межкристаллитная коррозия (см. рис. XI.7, г), разрушающая металл по границам кристаллитов. При отсутствии видимых внешних изменений она значительно ухудшает механические свойства металла. К межкристаллитной коррозии склонны даже некоторые сорта хромоникелевых сталей при охлаждении после нагрева до температуры 500—800° С.

Одной из причин коррозионного растрескивания (см. рис. XI.7, д) являются знакопеременные нагрузки.

В сплавах может наблюдаться избирательное (селективное) коррозионное поражение (см. рис. XI.7, е) более активного компонента, представляющего собой твердую кристаллитную фазу. Селективной коррозии подвержены как сплавы, имеющие структуру твердого раствора, так и сплавы с эвтектиками.

По механизму протекания процессов коррозии различают два основных ее типа: коррозию *химическую* и *электрохимическую*. Наиболее распространена электрохимическая коррозия.

§ XI.15. Химическая коррозия и защитные пленки на поверхности металлов

При химической коррозии окружающая металл среда обычно не проводит электрического тока, а на поверхности металла не возникает электродный потенциал. Такова коррозия металлов

в жидких неэлектролитах: керосине, нефти, смазочных маслах (*жидкостная коррозия*), а также коррозия металлов, вызываемая сухими агрессивными газами. Практически наиболее важным является процесс окисления металлов кислородом, а также химическое взаимодействие их со многими другими газами (топочные, пары H_2O , галогены, H_2S , SO_2 , CO_2 и пр.) при *высоких температурах*. Так, железо в атмосфере топочных газов образует окиси (ржавчину). Разновидность химической коррозии в газовых средах при повышенных температурах, исключающих конденсацию влаги, носит название *газовой*. Механизм газовой коррозии сводится к диффузии газов через пленку корродированного металла внутрь него и встречной диффузии ионов металла. Газовой коррозии подвергаются электронагревательные устройства, лопатки турбин, котельные установки, арматура топок, печей и пр.

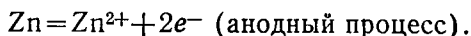
Некоторые металлы, покрываясь при невысоких температурах оксидными пленками, способны противостоять окислительной газовой коррозии. Так, пленки на алюминии, хrome (Al_2O_3 , Cr_2O_3) весьма прочны и жаростойки (у железа она рыхлая и лишь в незначительной степени выполняет защитные функции). С целью защиты поверхности металлов, например изделий из стали, работающих в условиях газовой коррозии, их подвергают термодиффузионному насыщению хромом или алюминием либо покрывают слоем алюминия (плакирование, см. § XI.17). Оксидные пленки, образующиеся на поверхности металла, имеют различную природу. Наименее прочные пленки являются собой слои физически адсорбированного газа, удерживаемого межмолекулярными силами. Наиболее прочные и плотные пленки образуются в результате хемосорбции кислорода, т. е. диффузии его на некоторую глубину с образованием химических соединений. Толщина оксидной пленки может достигать 20–40 нм и более; однако уже при толщине 5–10 нм у ряда металлов (Al, Zn, Ni и др.) она выполняет защитную функцию.

§ XI.16. Электрохимическая коррозия

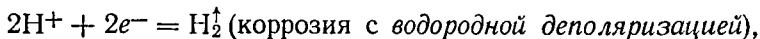
Электрохимическая коррозия в отличие от химической протекает в средах, проводящих ток. Большинство коррозионных процессов носит электрохимический характер. Такова коррозия аппаратуры, соприкасающейся с электролитами в химических производствах, коррозия металлов в атмосферных условиях под пленками сконденсировавшейся или адсорбированной влаги, коррозия металлических конструкций, находящихся в земле, грунтовых водах, морской воде и пр.

Рассмотрим механизм электрохимической коррозии на примере *контактной* коррозии, возникающей в результате соприкосновения металлов разной активности в присутствии электролита (рис. XI.8). Развивающиеся процессы в такой системе подоб-

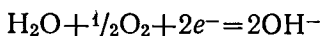
ны процессам, происходящим во внутренней цепи гальванического элемента, а именно: цинк как более активный металл является анодом гальванического *макроэлемента*; посылая свои ионы в раствор, он претерпевает растворение. При этом Zn-электрод заряжается отрицательно, т. е.



При наличии контакта металлов электроны с Zn переходят на менее активный металл Fe (катод) и на границе раздела фаз катод — электролит восстанавливают либо водород, если среда кислая



либо кислород, если среда нейтральная,



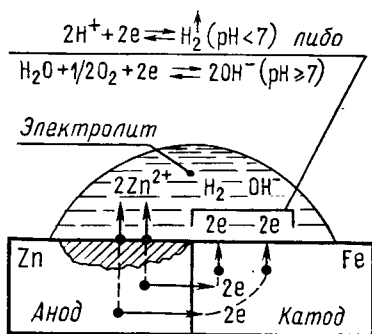
(коррозия с кислородной деполяризацией).

Деполяризаторами катодного процесса служат ионы и вещества, принимающие электроны и тем самым поддерживающие течение процесса коррозии. Деполяризаторами могут быть не только O_2 или ионы H^+ , но и другие ионы и вещества.

В последующей стадии Zn^{2+} -ионы образуют соль ZnA в кислой среде (A — анион кислоты) либо гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в нейтральной среде.

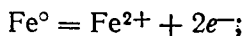
Коррозия с водородной деполяризацией может происходить не только в кислых, но и в нейтральных средах, если анод — весьма активный металл, например Mg. Коррозия с кислородной деполяризацией — самая распространенная. Она имеет место в атмосфере, грунте, воде, нейтральных водных растворах солей и др.

Рис. XI.8. Схема механизма электрохимической контактной коррозии Zn с водородной ($\text{pH} < 7$) и кислородной ($\text{pH} \geq 7$) деполяризацией.



В паре Zn—Fe железо не корродирует, так как катод является пассивным электродом, а Zn (анод) растворяется. Поэтому покрытие железа цинком (*анодное покрытие*) надежно защищает его от коррозии. В случае покрытия железа (или его контакта) с менее активным металлом в роли анода выступает железо, и оно подвергается разрушению. Например, коррозионные процессы в системе из Fe—Sn характеризуются следующими химическими уравнениями:

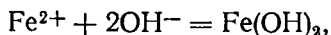
анодный процесс



катодный процесс



Ионы Fe^{2+} и OH^- между собой реагируют



образуя гелеобразной структуры ржавчину $\text{Fe}(\text{OH})_2$, которая в присутствии кислорода в электролите окисляется

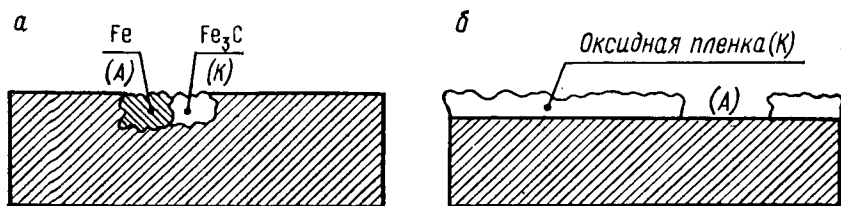
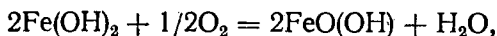


Рис. XI.9. Схемы возникновения микрогальванопар, вызванного неоднородностью состава металла (а) и неоднородностью покрытия оксидной или иной пленкой (б):

А — анод; К — катод.

формируя легко отделяющиеся от металла рыхлые слои бурой ржавчины оксида-гидроксида железа (III).

Покрытия железа менее активными металлами — оловом, кадмием (*катодные покрытия*) — эффективны лишь до тех пор, пока покрытие не нарушено. Нарушение его приводит в действие гальванопару, и тогда разрушение железа идет более ускоренно, чем если бы оно не имело покрытия.

Электрохимическая коррозия возникает не только при контакте двух разных металлов, но и на различных участках одного и того же металла. Это объясняется неоднородностью состава металлов, которые в подавляющем большинстве являются сплавами. Например, сплавы с простой эвтектикой (см. § IX.5 и рис. IX.3) имеют крупные кристаллы — включения одного из металлов в эвтектику. Сталь наряду с кристаллами собственно железа содержит кристаллы цементита Fe_3C и графита (рис. XI.9, а). Последние по отношению к железу выступают в роли катода в микрогальванопаре. Микроскопические размеры электродных участков вызывают *микрокоррозию* металлов, способную перерасти в сплошную коррозию, обуславливающую ржавление технического железа.

Различие в электродном потенциале микроучастков металла может быть вызвано также наличием оксидной или иной плен-

ки на одних участках поверхности и отсутствием ее на других (рис. XI.9, б). При этом разрушается участок (анод), не покрытый пленкой.

Причиной возникновения электрохимической коррозии может быть неодинаковый доступ кислорода (воздуха) к различным участкам металла (различие в аэрации), контакт деформированного и недеформированного участков металла, знакопеременная нагрузка и другие факторы.

В качестве электролита в электрохимической коррозии могут выступать тончайшие пленки адсорбированной или сконденсированной на поверхности металла влаги при *атмосферной коррозии*. Поскольку в воздухе всегда содержится CO_2 , а вблизи промышленных производств также SO_2 , H_2S , NH_3 и т. д., постольку пленки влаги всегда выполняют роль электролита. В случае почвенной коррозии электролитом является влага почвы, содержащая в себе различные растворенные соли, кислоты и кислород. Проникновение кислорода в почву зависит от ее влажности и сильно замедляется, когда поры почвы заполнены влагой, что наблюдается при влажности 20% и более, а это в свою очередь уменьшает скорость коррозии.

На скорость электрохимической коррозии оказывает влияние сопротивление $R_{\text{ом}}$ внутренней цепи гальванопары, т. е. сопротивление переносу зарядов в электролите, а также катодная ($\Pi_{\text{к}}$) и анодная ($\Pi_{\text{а}}$) поляризации, которые можно рассматривать как сопротивления. (Поляризация связана со сдвигом потенциалов катода и анода в сторону нуля, что тормозит течение электродных реакций.) Чем больше поляризация и $R_{\text{ом}}$, тем меньше скорость коррозии. Нередко скорость коррозии в наибольшей мере определяется каким-либо одним из этих факторов. В этой связи различают коррозию с различным контролем. Контроль процесса коррозии данным фактором будет в том случае, если доля его торможения в сравнении с суммарным торможением всех других факторов контроля будет намного большей. Основываясь на этом и учитывая, что $\Pi_{\text{к}}$ и $\Pi_{\text{а}}$ можно рассматривать как однородные с $R_{\text{ом}}$ величины, можно записать:

$\Pi_{\text{к}} \gg (\Pi_{\text{а}} + R_{\text{ом}})$ — катодный контроль;

$\Pi_{\text{а}} \gg (\Pi_{\text{к}} + R_{\text{ом}})$ — анодный контроль;

$R_{\text{ом}} \gg (\Pi_{\text{к}} + \Pi_{\text{а}})$ — омический контроль.

Если какие-либо из факторов контроля окажутся близкими по своему влиянию, контроль будет смешанным. Зная контролирующий фактор коррозии и сознательно воздействуя на него, можно существенно замедлять коррозию.

Рассмотренные коррозионные процессы связаны с возникновением гальванического тока, поэтому относятся к *гальвано-коррозии*. Наряду с гальванической к электрохимической коррозии относится *электрокоррозия*, или коррозия под действием блуждающих токов. Она вызывается циркулированием токов в почве и подземных металлических сооружениях (например, водо-, газо-, нефтепроводов) вследствие ответвления токов от проходящих линий электропередач или электрического транспорта. В подземное сооружение в одном из мест токи вхо-

дят, а в другом выходят, иначе говоря, отдельные его участки служат катодом или анодом, что ведет к коррозии анодных участков. Особенно эффективную электрокоррозию вызывает постоянный ток.

§ XI.17. Методы защиты металлов от коррозии

Основными методами защиты металлов от коррозии являются : 1) защитные покрытия (металлические, неметаллические, химические); 2) воздействие на среду с целью снижения ее коррозионной активности; 3) изменение состава или структуры металлов, ведущее к повышению их коррозионной стойкости; 4) электрохимические методы (протекторная, катодная и анодная защита); 5) рациональное конструирование металлических сооружений.

1. Существуют разнообразные *защитные покрытия* железа и стали, среди которых широкое распространение получили металлические покрытия цинком, кадмием, хромом, никелем и т. д. Нанесение металлических покрытий производится различными способами: периодическим погружением защищаемой детали в расплав защищающего металла (горячие покрытия); формированием защитного слоя металла путем распыления его расплава из аппаратов пульверизационного типа или катодного распыления в вакууме (металлизация); способом гальванизации (гальваностегия, см. § XI.11); плакированием (лист защищаемого металла, помещенный между листами защищающего металла, подвергается горячей прокатке); термодиффузионным насыщением (диффузия атомов жаростойких веществ Al, Cr и других из неспекающихся порошков в поверхностный слой защищаемого изделия при высоких температурах — алитирование, термохромирование и т. д.); осаждением металлов из паров их соединений при высокой температуре (например, получение поверхностного железо-хромового сплава — хромирование в парах хлорида хрома CrCl_2); осаждением защитных металлов из раствора (химическое никелирование, основанное на восстановлении иона Ni^{2+} гипофосфитом натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и др.

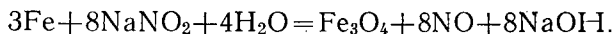
В зависимости от того, катодом или анодом является защищающий металл в коррозионной гальванопаре, различают катодные и анодные покрытия (см. § XI.16). Следует, однако, отметить, что среда и температура могут существенно влиять на изменение электродного потенциала металла. Так, в системе $\text{Sn}-\text{Fe}$ в условиях атмосферной коррозии Sn — катод. В среде же органических кислот и без доступа кислорода олово в паре с железом выполняет роль анодного, а не катодного покрытия (луженое железо для укупорки консервов). С другой стороны, Cr , стоящий в ряду напряжений ранее Fe , в растворах электролитов часто приобретает более электроположительный потенциал и выступает в качестве катода. В этом случае, если пленка

защитного хромового покрытия будет рыхлой, коррозия железа будет весьма интенсивной.

Неметаллическими покрытиями являются краски (суспензии неорганических пигментов, обычно оксидов, в маслах, выполняющих роль пленкообразователей); лаки (растворы полимеров в органических растворителях); эмалевые краски, или эмали (суспензии пигментов в различных лаках); стеклоэмали (сплав буры, полевого шпата, кварца и криолита, получаемый на поверхности изделия); металлокерамические покрытия, или керметы, получаемые спеканием (связующая основа — порошки металлов Al, Ni, Co, Fe, Zr, Cr, тугоплавкая фракция — соединения оксидов, карбидов, нитридов, боридов, причем часто тех же металлов, что взяты в качестве связующих); гуммированные поверхности (резиновые покрытия); смазки минеральными маслами и пр. (например, покрытия цементом, битумом).

К *химическим* покрытиям относятся искусственно создаваемые пленки различного состава (оксидные, фосфатные, хроматные, сульфидные и пр.), вызывающие пассивирование поверхности металлов, а также образование в верхних слоях защищаемых изделий коррозионно-стойких неорганических соединений — боридов, карбидов, нитридов.

Создание оксидных пленок на металлах (оксидирование) осуществляется обработкой деталей растворами окислителей (крепкой азотной кислотой, см. § IX.3; солями азотной, хромовой и других кислот). Например, защитную пленку состава Fe_3O_4 (воронение железа) можно получить окислением Fe при температуре выше 100°C :



Для получения утолщенных (несколько десятков нанометров и более) оксидных пленок на алюминии изделия из него подвергают электрохимическому окислению (*анодированию*), для чего деталь в качестве анода помещают в электролитическую ванну с раствором H_2SO_4 . Выделяющийся при электролизе на аноде кислород образует защитную пленку.

Нанесение на железо и сталь мелкокристаллических покрытий из нерастворимых в воде фосфатов железа $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и марганца $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ называется *фосфатированием*. Фосфатирование производят смесью растворов дигидрофосфатов $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при температуре $\approx 96^\circ\text{C}$. При обычной температуре (холодное фосфатирование) применяют $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, образующий на поверхности железа защитный слой фосфата цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Защитительные свойства фосфатных пленок в виду их пористости недостаточны. Однако при хорошем сцеплении их с металлом они увеличивают адгезию красок, лаков, смазок.

Химико-термической обработкой изделий из металлов насыщают их поверхностные слои углеродом (*цементация*), азотом

(азотирование), углеродом и азотом (цианирование). Цементацию проводят, выдерживая деталь при высокой температуре ($\approx 900^\circ\text{C}$) в газообразной среде из смеси углеводородов и CO . Образующийся углерод в результате термической диссоциации газов (например, $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) диффундирует в поверхностный слой детали, образуя карбиды (см. также § IX.3). Аналогично производится насыщение поверхности деталей азотом, образующимся вследствие термической диссоциации аммиака при температуре $\approx 600^\circ\text{C}$: $2\text{NH}_3 = 2\text{N} + 3\text{H}_2$. Атомарный азот в поверхностном слое детали с металлом образует нитриды Fe_xN_y (см. § IX.3). В расплавах смесей щелочей с цианидами (например, NaCN) при температуре $500\text{—}800^\circ\text{C}$ происходит диффузионное насыщение поверхностного слоя как углеродом, так и азотом (цианирование).

Химические (неорганические) пленки или слои диффузионного насыщения заметно сдвигают электродный потенциал в положительную сторону, что снижает коррозионную активность металлов.

2. Коррозионные процессы могут быть замедлены при соответствующем воздействии на коррозионную среду (деактивация ее), например освобождение от ионов-восстановителей SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и других, затрудняющих формирование защитных пленок, или от ионов Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , способных разрушать защитные пленки и называемых в этой связи *активаторами коррозии*; нейтрализация кислых сред, имеющих повышенную электропроводность электролита и лучшую способность растворять продукты коррозии, оседающие на поверхности металла и пассивирующие его; нейтрализация щелочных сред, если находящиеся в них металлы (Al , Zn , Pb и др.) амфотерны и их гидроксиды растворяются в щелочах; *обескислороживание* воды и др.

Иным приемом воздействия на среду является введение в нее *ингибиторов* как для жидких, так и для газообразных сред. Введение уротропина в кислоту предотвращает разъедание ею железа, тогда как окиси активно взаимодействуют с ней. Эффект объясняется образованием адсорбционного или хемосорбционного слоя из молекул ингибитора на поверхности металла, свободной от окисей. Ингибиторами кислотной коррозии (тиомочевина, пиридин, анилин, этиламин и др.) пользуются в процессах травления металлов, т. е. освобождения их поверхности от окалина или ржавчины. Для газообразных сред применяют *летучие* ингибиторы, например соли аминов и аминоспиртов (этаноламинкарбонат и др.), обладающие высоким давлением насыщенного пара. Детали, подвергающиеся защите в атмосферных условиях, помещаются вместе с ингибитором в контейнер или обертываются бумагой, внутренний слой которой пропитан ингибитором, а наружный — парафином. Ингибитор, испаряясь, адсорбируется на поверхности детали, сообщая ей

гидрофобные свойства, или адсорбируется пленкой влаги, обуславливая и в том и другом случае торможение электродных процессов.

3. Освобождение металлов от примесей, например, алюминия от железа, предотвращает возникновение гальванопар и тем самым замедляет коррозию. По этой причине цинк высокой степени чистоты может очень долго находиться в контакте с HCl , крайне медленно выделяя из нее водород. Технический же цинк с кислотой реагирует интенсивно. С другой стороны, *легирующие*

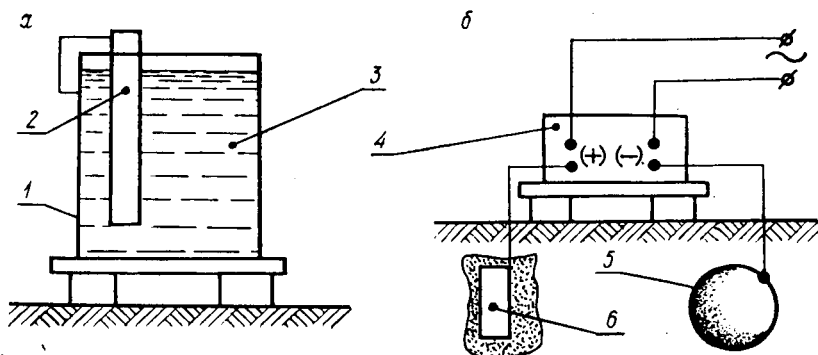


Рис. XI.10. Схемы электрохимической защиты от коррозии с анодным протектором (а) и электрической катодной защиты (б):

1 — резервуар; 2 — анодный протектор; 3 — коррозионная среда; 4 — выпрямитель тока; 5 — трубопровод; 6 — дополнительный анод.

добавки к металлам повышают их коррозионную стойкость. Так, обычная сталь, легированная хромом ($\approx 18\%$) и никелем ($\approx 8\%$), становится нержавеющей. Особенно устойчивы против коррозии сплавы, структура которых представляет собой твердые растворы замещения, например Cu-Ni .

4. К электрохимическим методам защиты относятся *протекторная защита*, а также *катодная* и *анодная электрозащита*. Протекторная защита заключается в искусственном образовании электрохимической цепи путем присоединения к защищаемому сооружению более активного в данной коррозионной среде металла (рис. XI.10, а), который выполняет роль анодного протектора и испытывает разрушение, а защищаемый объект (катод) сохраняется. Протектор периодически возобновляется в связи с его растворением.

Аналогичный эффект достигается, если защищаемую деталь присоединить к катоду внешнего источника постоянного тока (катодная электрозащита). При этом коррозии подвергается металлическая болванка — анод (рис. XI.10, б). В последнее время получает распространение анодная электрозащита, сопровождающаяся образованием на защищаемом объекте — аноде

оксидных пленок. Растворение защищаемого металла сначала увеличивается, но затем при достижении определенного значения потенциала наступает пассивное состояние, если среда не содержит депассиваторов. Для поддержания в последующем пассивного состояния требуется незначительная плотность анодного тока.

Протекторная защита в основном применяется для отдельных объектов (например, резервуаров), так как радиус действия ее невелик (несколько десятков метров) и зависит от электропроводности среды. Катодная электрозащита более эффективна для протяженных коммуникаций (газо-, нефтепроводы и др.), поскольку радиус ее действия достигает 2000 м.

5. Эффективным методом борьбы с коррозией является рациональное конструирование металлических сооружений, в которых до минимума сведены неблагоприятные в коррозионном отношении контакты металлов и иные воздействия вызывающих коррозию факторов.

ГЛАВА XII. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Органическими веществами являются природные или искусственно полученные соединения, в состав которых входит углерод¹. К органическим соединениям относятся углеводороды (соединения, молекулы которых состоят только из углерода и водорода), а также их производные, содержащие азот, кислород, серу, фосфор, металлы и др. По величине молекулярного веса органические соединения подразделяют на низкомолекулярные и высокомолекулярные (полимеры).

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Численность известных природных и искусственно полученных органических соединений превышает 3 млн и продолжает неуклонно расти, тогда как число неорганических соединений менее 100 тыс. Значение органических соединений необычайно велико. Органические вещества составляют пищу людей и животных, служат сырьем для промышленности, используются как топливо, из них изготавливается одежда и обувь, жилье, орудия труда, лекарства и т. д.

§ XII.1. Специфические особенности органических соединений

Атомы углерода способны к многократному взаимному соединению —C—C—, что ведет к образованию прямых или разветвленных углеродных цепей либо формированию из них замкнутых в кольцо группировок (циклов). Причина такого поведения заключается в достаточно высокой прочности углерод-углеродных связей. Многообразие органических соединений обуславливается наличием множества вариантов различных по структуре цепей и циклов. Другой характерной особенностью органических соединений является ковалентная природа химических связей C—C и C—Э, где Э обозначает H, O, N, S, P. Связи C—C неполярны, связь C—H слегка полярна $\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{H}$, полярность других связей C—Э более выражена.

Органические соединения отличаются сложным строением

¹ Некоторые соединения углерода, как его окись и двуокись, соли угольной и сернистой кислот, обычно относят к неорганическим соединениям.

их молекул, особенно природных веществ, и часто большим молекулярным весом, достигающим сотен и тысяч у. е. и более. Сложность структуры органических молекул по «архитектуре» и составу нередко сообщает им набор свойств, присущих разным классам веществ, делая их гетерофункциональными (см. § XII.17). При больших значениях молекулярного веса вещества существуют только в конденсированном состоянии, при этом молекулярный вес перестает быть характерной константой, какой он является для низкомолекулярных соединений.

Большинству реакций органических соединений свойственна малая скорость течения в сравнении с ионными превращениями неорганических веществ.

Необходимо, однако, иметь в виду, что специфика свойств органических соединений относительна. Например, известные реакции органических соединений, проходящие с большими скоростями, а фторуглеродные соединения способны сохраняться неизменными при нагреве до 500°C и даже до красного каления.

§ XII.2. Теория химического строения органических соединений

В органической химии теория химического строения органических соединений является основополагающей. Ее выдвинул (1858), а затем сформулировал (1861) акад. А. М. Бутлеров. Главное положение этой теории — зависимость свойств веществ от их строения — доказано А. М. Бутлеровым экспериментально. К настоящему времени эта теория обогатилась современными представлениями.

Основные положения теории химического строения органических соединений следующие.

1. Атомы, образуя молекулу, соединяются между собой не как угодно, а в определенной последовательности и в соответствии с их валентностью, что сообщает молекуле то или иное *химическое строение*.

2. При одном и том же качественном и количественном составе органических соединений, но различном химическом строении свойства их неодинаковы. Такие вещества называются *изомерами*.

3. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают друг на друга *взаимное влияние*, что проявляется в усилении, ослаблении, утрате или приобретении тех или иных свойств. Различие свойств у изомеров обусловлено взаимовлиянием атомов и групп атомов, поскольку изомеры отличаются последовательностью соединения атомов или их групп.

4. Каждому веществу свойственна одна определенная формула, что вытекает из положений 1—3.

5. Если известны химическое строение молекул вещества и характер взаимного влияния атомов в молекуле, становится возможным описать химические свойства данного вещества.

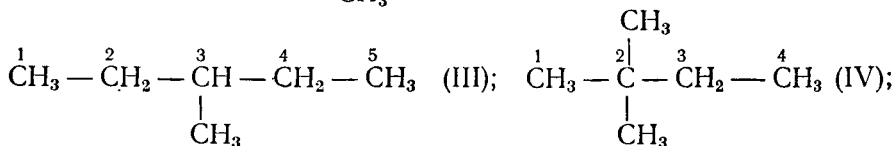
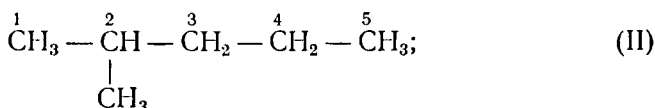
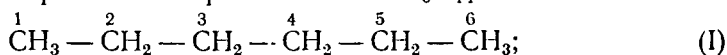
И обратно, на основании свойств химического соединения можно определить его структуру.

Дополнением к теории химического строения А. М. Бутле-рова явилась стереохимическая теория Вант-Гоффа (1874), со-державшая представления о *пространственном* расположении атомов в молекуле (см. в данном параграфе стереоизмерию, рис. XII.1).

Рассмотрим подробнее явление изомерии и взаимовлияние атомов (или групп атомов) в молекуле.

Различают следующие виды изомерии: *структурную*, *про-странственную* (стереоизмерию) и *динамическую** (таутоме-рию).¹ В свою очередь структурная изомерия представлена изо-мерией углеродной цепи, изомерией положения, изомерией взаимного положения и метамерией*, а пространственная — геометрической (*цис-транс*-, *син-анти*-*), оптической, диастерео-мерией* и поворотной (конформационной)² изомерией.

Изомерия *углеродной цепи* (скелета) может быть иллюстриро-вана некоторыми изомерами гексана C_6H_{14} :



отличающимися тем, что у гексана (I) углеродная цепь нераз-ветвленная, а у гексана (II), (III) и (IV) — разветвленная. Для неразветвленной цепи характерно последовательное соединение атомов углерода и наличие в ней лишь двух крайних атомов углерода. Углеродный скелет разветвленной цепи имеет более чем два крайних атома, и в ней не все атомы углерода связаны последовательно. В разветвленной цепи выделяют главную и боковые цепи. Главная цепь та, которая содержит большее чис-ло углеродных атомов. У гексана (II) и (III) ответвление цепей происходит от второго и третьего атомов углерода, которые являются *вторичными* углеродными атомами, т. е. соединенны-ми с двумя другими атомами углерода, а у гексана (IV) — от *третичного* атома углерода. Свойства гексана (II) будут отлич-ны от свойств гексана (III) по причине неодинаковой удален-ности боковой цепи от ее концов. Отличие свойств гексана (II) и (III) от гексана (IV) обусловлено тем, что боковая цепь ответ-вляется от вторичных и третичного атомов углерода.

¹ Отмеченные звездочкой виды изомерии здесь не рассматриваются.

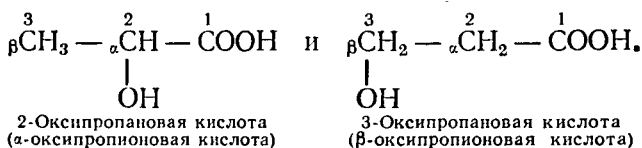
² Поворотная изомерия рассмотрена в гл. IV, § 14 (см. рис. IV.39).

Гексан (I) является гексаном «нормального» строения (*н*-гексан), все остальные — его изомеры (изогексаны). Согласно международным правилам (IUPAC), их названия следующие: (I) — *н*-гексан; (II) — 2-метилпентан; (III) — 3-метилпентан; (IV) — 2,2-диметилбутан.¹ Изомерия углеродного скелета характерна и для непредельных углеводородов (см. ниже 2-метилпропен¹ по отношению к 1-бутену), свойственна она также циклическим углеводородам.

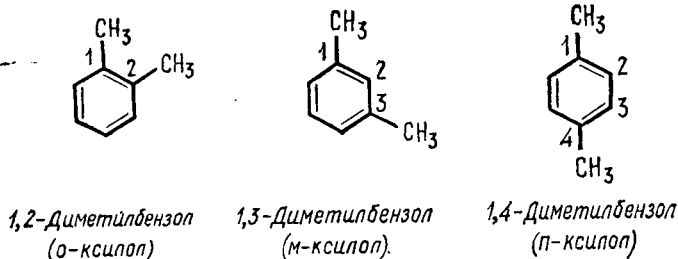
Изомерия *положения* возникает при одинаковом углеродном скелете и разном положении в молекуле кратных связей или функциональных групп. Изомеризация двойных связей может быть прослежена на примере изомеров 1-бутена и 2-бутена:



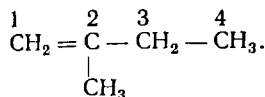
В зависимости от положения функциональной гидроксильной группы в молочной кислоте существуют ее изомеры



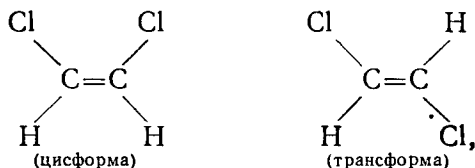
Примером изомерных (взаимного положения) соединений для циклических углеводородов могут служить орто-, мета- и параксилолы $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$:



¹ Для насыщенных углеводородов (алканов) цифрами обозначают номера атомов углерода главной цепи, к которым прымают боковые цепи. Для ненасыщенных углеводородов (алкенов, см. § XII. 6) цифрами обозначают не только положение боковых цепей, но и положение двойной связи, например 2-метил-1-бутен:



Изомеры пространственной изомерии называются стереоизомерами. *Геометрическими* стереоизомерами являются, например, цис-, трансизомеры 1,2-дихлорэтена



существование которых обусловлено невозможностью свободного вращения атомов углерода вокруг двойной связи (см. также § IV.14).

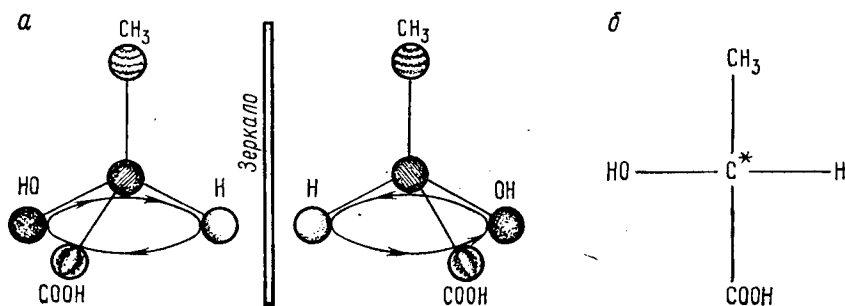
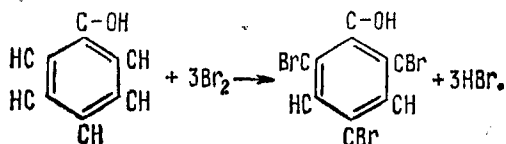


Рис. XII.1. Модели (а) оптических стереоизомеров (антиподов) молекулы молочной кислоты, изображаемой формулой (б). Тетраэдрическая структура, образованная sp^3 -гибридизацией орбиталей асимметрического (*) атома углерода.

В молекулах некоторых веществ содержатся один или несколько асимметрических углеродных атомов, т. е. соединенных с четырьмя различными заместителями. Таков, например, второй атом углерода в молочной (2-оксипропановой) кислоте. Молекулы таких соединений оптически деятельны и способны вращать плоскость поляризованного светового луча вправо или влево. Их соответствующее обозначение *d*- или (+) -форма и *l*- или (—) -форма. Эти формы являются оптическими стереоизомерами, относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному отображению (рис. XII.1) и никаким вращением совмещены быть не могут.

У изомеров не были бы отличны свойства, если бы не имело место различие во взаимном влиянии атомов и их групп, которые в изомерах расположены различным образом. Рассмотрим дополнительный пример взаимовлияния групп атомов в молекуле.

В бензоле атомы водорода с большим трудом замещаются на галогены, тогда как в феноле это замещение происходит легко при обычных условиях (см. § XII.12):



Здесь сказывается влияние группы OH. Однако и фенильный радикал C_6H_5 влияет на гидроксильную группу, сообщая ей способность диссоциировать с отщеплением иона H^+ . По этой причине фенол, проявляя свойства спиртов, в большей мере является кислотой (карболовая кислота).

Этот и другие подобные примеры являют собой единство части и целого в молекуле.

В последующих параграфах (см. § XII.5—XII.7, XII.12 и др.) дано физико-химическое объяснение взаимовлиянию атомов и атомных групп. Классическая теория строения органических соединений в настоящее время рассматривается в совокупности с электронной теорией строения и реакционной способностью органических соединений, связываемой с распределением электронной плотности в молекулах.

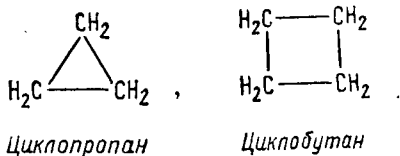
§ XII.3. Классификация органических соединений

Органические соединения обычно классифицируют исходя из особенностей строения углеродной цепи (см. схему).



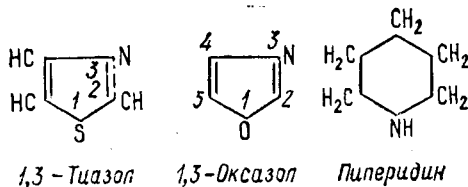
Производные углеводородов подразделяют на *классы* в зависимости от их функциональных групп (спирты, карбоновые кислоты, эфиры и т. д., см. § XII.11). В ряде случаев основной классификации является состав органических соединений.

Для *ациклических* углеводородов (см. схему) характерна открытая разветвленная или неразветвленная цепь (гексан, бутен и др., см. § XII.2). У *карбоциклических* соединений углеродный скелет замкнут в цикл, содержащий 3—6 или более атомов. Таковы ароматические углеводороды: бензол и его производные, например фенол, толуол и другие, а также полиметиленовые:



и т. д.

В отличие от карбоциклических соединений, циклы которых образованы только углеродными атомами, циклы *гетероциклических* соединений содержат азот, серу, кислород, фосфор, например



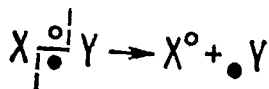
и пр.

Гетероатомы кислород, сера, азот в названии гетероциклов обозначаются соответственно префиксами *окса-*, *тиа-*, *аза-*.

§ XII.4. Гомолитический и гетеролитический разрывы ковалентной связи

В зависимости от характера разрыва химических связей в органической химии различают реакции с гомолитическим и гетеролитическим механизмами. Большинство органических реакций гетеролитические.

При *гомолитическом* разрыве связи электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, делится пополам



Образующиеся нейтральные атомы или группы атомов (в уравнении справа) несут на себе неспаренный электрон и являются

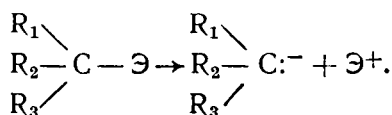
свободными радикалами (см. также § VI.6). Отличительная особенность их — высокая реакционная способность, обусловленная повышенным запасом энергии. Продолжительность существования свободных радикалов в большинстве случаев невелика (порядка 10^{-13} с), и их образование представляет одну из стадий реакции. Свободные радикалы преимущественно образуются в газофазных реакциях в результате термической или фотохимической диссоциации (см. § VI.6). Реакции с участием радикалов называются радикальными или гомолитическими. Таковы реакции радикальной полимеризации (см. § XII.18), гетерогенного катализа, горения моторных топлив и т. д.

Гетеролитическое расщепление сопровождается переходом электронной пары к одному из атомов



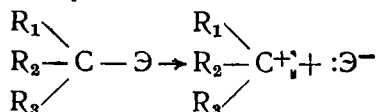
что ведет к образованию органических ионов. Органические ионы в отличие от неорганических («готовых») ¹ образуются в процессе реакции. Реакции с участием ионов идут по ионному механизму и называются ионными органическими реакциями. В таких реакциях отрицательно заряженные ионы атакуют те центры молекул, которые несут положительный эффективный (частичный) заряд δ^+ , и отдают им или разделяют с ними электроны, являясь, таким образом, *электронодонорными*, или *нуклеофильными* («любящими» ядро), полярными реагентами. Действие положительно заряженных ионов, напротив, связано со стремлением приобрести в реакции электроны, поэтому они являются *электрофильными*, или *электроакцепторными*, полярными реагентами. По своему действию электронодонорные и электроакцепторные реагенты подобны восстановителям и окислителям.

К нуклеофильным реагентам относятся молекулы с неподеленными парами электронов: NH_3 , $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, спирты $\text{R} - \ddot{\text{O}}\text{H}$; молекулы, содержащие группы с легкополяризуемыми связями, например $-\text{CH}=\text{CH}-$; неорганические и органические анионы I^- , Cl^- , Br^- , OH^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, карбанион >C:^- (трехвалентный отрицательно заряженный атом углерода, имеющий свободную электронную пару). Карбанион образуется в результате гетеролитического разрыва сильно поляризованной связи $\text{C}-\text{Э}$



¹ В кристаллах ионной структуры.

К электрофильным реагентам относятся молекулы, содержащие у их атомов свободные орбитали и стремящиеся заполнить их электронами до устойчивой конфигурации: $\square\text{BF}_3$, $\square\text{AlCl}_3$ и др.; молекулы галогенов F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ; неорганические и органические катионы H^+ , OH_3^+ , NO_2^+ , NH_4^+ , ион карбония (трехвалентный положительно заряженный углерод —C^+). Ион карбония образуется в гетеролитической реакции



По гетеролитическому механизму протекают нуклеофильные и электрофильные реакции, примерами которых являются реакции ионной полимеризации (см. § XII.18), нуклеофильного замещения (см. § XII.5), электрофильного присоединения (см. § XII.6) и др.

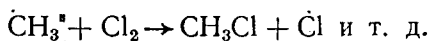
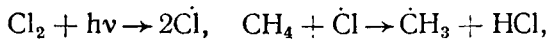
Природа одного и того же полярного реагента в зависимости от реакционной способности другого реагента может быть как нуклеофильной, так и электрофильной, например H_2O .

§ XII.5. Алканы и их свойства. Радикальные реакции замещения. Индукционный эффект и реакции нуклеофильного замещения

Алканы (их называют также метиленовыми или парафиновыми углеводородами) имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Алканы образуют *гомологический ряд*, начало которому дает метан CH_4 . Последующие углеводороды ряда — этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и т. д. — образуются приращением метиленовой группы $\text{—CH}_2\text{—}$, называемой *гомологической разностью*. В алканах все связи C—C и C—H являются σ -связями и образованы sp^3 -гибридными облаками атомов углерода.

Свойства алканов определяются их насыщенностью: они не вступают в реакции присоединения, не способны окисляться перманганатом калия KMnO_4 и бромной водой Br_2 , на них не действуют в обычных условиях ни кислоты, ни щелочи. Их инертность связана с трудностью отщепления протона. Однако алканы легко вступают в реакции *радикального замещения* с галогенами, которые на прямом свете могут проходить со взрывом, например $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2$ или $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Cl}_2$.

В результате реакции, например, с метаном

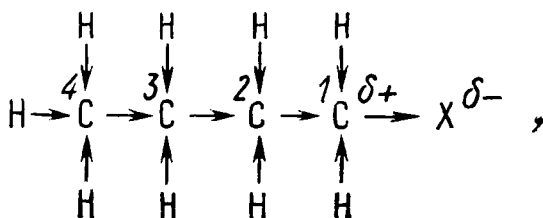


образуется смесь продуктов замещения: хлористого метила CH_3Cl , хлористого метилена CH_2Cl_2 , хлороформа CHCl_3 и четыреххлористого углерода CCl_4 .

Часть молекулы углеводорода, остающаяся после замещения в ней атомов водорода другими атомами или группами атомов, называется *углеводородным радикалом*. Так, CH_3- в CH_3Cl есть *метильный радикал* (метан $\rightarrow$ метил, в общем случае суффикс *ан* заменяется на *ил*). Валентность радикала определяется числом замещенных у него атомов водорода. Радикалы алканов называют *алкильными*.

Аналогичным образом получают другие галогенпроизводные алканов, которые используются для синтеза различных органических соединений, так как они обладают высокой химической активностью вследствие сильной поляризации связи углерод — галоген $\overset{\delta+}{\text{C}} - \overset{\delta-}{\text{X}}$.

Связь углерод — галоген поляризуется больше, чем, например, связь водород — галоген. Так, дипольный момент μ молекулы $\text{H} - \text{Br}$ равен 0,78D, тогда как у молекулы $\text{H}_3\text{C} - \text{Br}$ $\mu = 1,79\text{D}$. Как известно, дипольный момент зависит от длины диполя l и эффективного заряда δ [см. формулу (IV.3) и § IV.6]. Столь значительное увеличение μ у молекулы бромистого метила нельзя объяснить большей длиной связи $\text{C} - \text{Br}$ по отношению к длине связи $\text{H} - \text{Br}$ (соответственно 191 и 141 пм). Причина заключается в одновременном увеличении частичного заряда $\delta+$ у углеродного атома в силу более выраженных электронодонорных свойств метильного радикала CH_3 по сравнению с атомом водорода. Таким образом, атом углерода, связанный с галогеном, становится носителем частичного положительного заряда $\delta+$. Если этот атом углерода связан с другими атомами, например углеродом и водородом, он стремится компенсировать потерю отрицательного заряда стягиванием от них отрицательных облаков связи на себя (стрелки, направленные к ^1C -атому в приведенной ниже структурной формуле галогенпроизводного бутана):

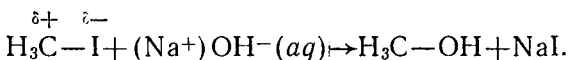


где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Второй атом углерода ^2C в результате возникшего на нем частичного заряда в свою очередь стягивает на себя электронную плотность от третьего атома углерода и связанных с ним

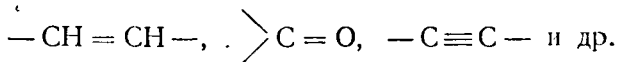
атомов водорода, но уже с меньшей силой. Еще более слабо смещается связевое облако к третьему атому углерода от четвертого. Таким образом, электроотрицательный атом вызывает постепенно затухающий сдвиг облаков σ -связей вдоль цепи углеродных атомов. Такой сдвиг электронной плотности носит название *индукционного эффекта*, обозначаемого *I*. Индукционный эффект атома *отрицательный* ($-I$), если облака связей смещаются в его сторону, и *положительный* ($+I$), если электроны связей атомом отталкиваются. *I*-эффект является ярким примером взаимного влияния атомов в молекуле, физико-химический смысл которого заключается в *смещении* электронной плотности связевых облаков.

Индукционный эффект ($-I$), вызываемый галогенами в предельных углеводородах, обуславливает наличие в молекулах галогенпроизводных положительного центра, несущего наибольший эффективный заряд $\delta+$. Этот центр (атом) легко атакуется нуклеофильными (электронодонорными) реагентами, например ионом OH^- , что вызывает реакцию *нуклеофильного замещения*

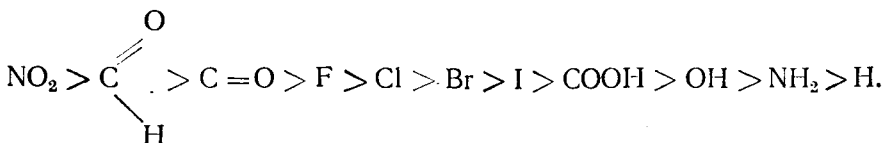


Образующаяся в спирте связь $\text{C}-\text{O}$ более прочная, чем исходная $\text{C}-\text{I}$, поэтому реакция легко осуществляется и идет с выделением тепла.

Из галогенпроизводных наибольшую реакционную способность имеют иодпроизводные, что обусловлено наиболее легкой *поляризуемостью* связи $\text{C}-\text{I}$ в сравнении со связями $\text{C}-\text{(Br, Cl, F)}$. Под поляризуемостью понимают способность связи поляризоваться в момент подхода поляризующего агента (см. § IV.7). Индукционным $-I$ -эффектом обладают не только отдельные атомы, но и атомные группировки, например с кратными связями:



По абсолютной величине проявляемого атомами и атомными группами $-I$ -эффекта они могут быть расположены в ряд



Аналогичный ряд образуют группы, проявляющие $+I$ -эффект:



Легкие углеводороды ($C_1 \div C_4$) получают при проведении крекинг-процесса нефти, т. е. при термической ($400\text{—}600^\circ\text{C}$) ее переработке в присутствии (или в отсутствие) катализаторов. При этом осуществляется гомолитический разрыв $C - C$ -связей с образованием более простых насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Низшие алканы ($C_1 \div C_4$) используются как газовое топливо и сырье для синтетических целей, высшие — как основа моторных и дизельных топлив, а также смазочных материалов. Алканы с числом углеродных атомов C_{17} и более — твердые тела, например парафин, применяемый в качестве изолятора.

§ XII.6. Алкены и их свойства. Реакции электрофильного присоединения

Алкены (или олефины) имеют одну двойную связь (суффикс *ен* указывает на наличие двойной связи), которая представлена σ - и π -связями. Атомам углерода, образующим двойную связь, свойственна sp^2 -гибридизация атомных орбиталей (см. § IV.4). Алкены образуют гомологический ряд:

$CH_2=CH_2$ (этен, сохраняется также несистематическое название этилен);

$CH_2=CH-CH_3$ (пропен, тривиальное название пропилен);

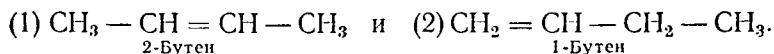
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (бутен, точнее — 1-бутен; тривиальное название бутилен) и т. д.

Алкены называют, заменяя суффикс *ан* в наименовании соответствующего алкана на *ен*, например бутан — бутен и т. д.

Первым членом гомологического ряда является этилен, поэтому алкены называют также *этиленовыми* углеводородами. Их общая формула C_nH_{2n} . Этен, пропен и бутен — газы, последующие алкены — жидкости, высшие алкены — твердые вещества. Одним из источников получения низших алкенов служит нефть при крекинг-переработке.

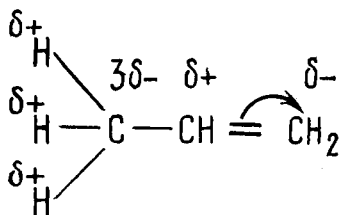
Характерное свойство алкенов — способность к реакциям присоединения и полимеризации, обусловленная их ненасыщенностью. Рассмотрим реакцию присоединения с гетеролитическим (ионным) механизмом.

Молекулы этиленовых углеводородов могут быть симметричными (1) и несимметричными (2), например изомеры бутена:

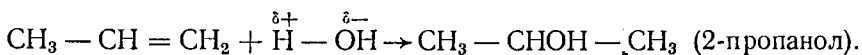
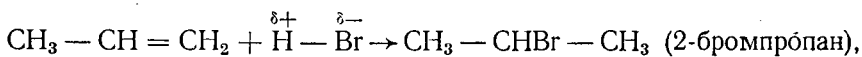


Несимметричной является молекула пропена $CH_3-CH=CH_2$.

Присоединение галогеноводородов, воды и других полярных реагентов к несимметричным алкенам происходит определенным образом в силу наличия $+I$ -эффекта (отталкивания электронов). Так, в молекуле пропена



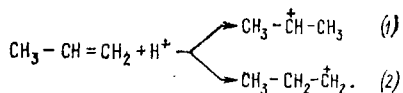
вследствие некоторой поляризации связи $\text{H} \rightarrow \text{C}$ углерод метильного радикала несет эффективный заряд $3\delta^-$, чем обуславливает смещение легкоподвижного облака π -электронов от среднего атома углерода к крайнему (см. стрелку). В результате средний атом углерода приобретает частичный заряд δ^+ , а крайний — δ^- . Поэтому полярные электрофильные реагенты, например протон H^+ , будут присоединяться к крайнему отрицательно заряженному атому (реакция *электрофильного присоединения*), а отрицательно заряженные ионы — к среднему положительно заряженному атому, т. е.



Реакции электрофильного присоединения в действительности проходят в две стадии.

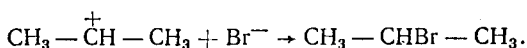
Указанный порядок присоединения элементов галогеноводородов к несимметричным олефинам был открыт В. В. Марковниковым и известен в органической химии как *правило Марковникова*. Согласно этому правилу, атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода, а атом галогена — к другому, менее гидрогенизированному и связанному с первым двойной связью.

Течение данной реакции объясняется с позиций электронной структуры реагентов и обусловлено не только поляризацией двойной связи метильным радикалом в исходной молекуле пропена (*статический фактор*), но и строением иона (*динамический фактор*), образующегося в первой стадии реакции. Для первой стадии реакции характерны взаимодействие протона с π -облаком молекулы алкена и последующее присоединение протона к одному из ненасыщенных С-атомов, в результате чего возможно образование двух промежуточных карбониевых ионов:



В формулах (1) и (2) атомы углерода, несущие заряд, трехвалентны, так как присоединение иона водорода к одному из атомов углерода лишает соседний атом углерода, имевший двойную связь, электрона. Катион (1) обладает меньшей энергией, поскольку его заряд гасится смещением к среднему атому электронных облаков от двух метильных радикалов, вследствие чего заряд делокализуется (распределяется на все атомы), тогда как в катионе (2) индукционное влияние на атом, несущий заряд, слабее. По энергетическим причинам

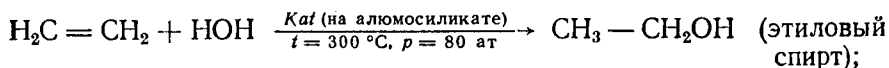
в органических реакциях предпочтительнее образуются ионы с делокализованными зарядами. Поэтому во второй фазе реакции нон галогена присоединяется к среднему атому углерода



В ряде случаев статический и динамический факторы действуют противоположно. Решающим является динамический фактор.

Реакции электрофильного присоединения большей частью относятся к гетеролитическому типу. Приведем дополнительные примеры реакций этого типа:

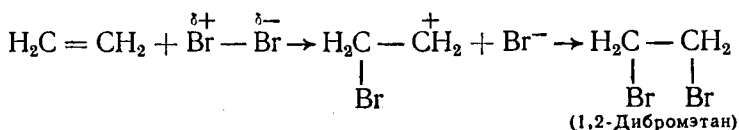
реакция прямой гидратации этилена



реакция галоидирования этилена

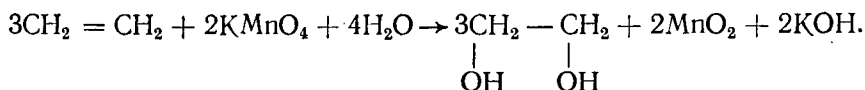


или в результате поляризации молекулы Br_2

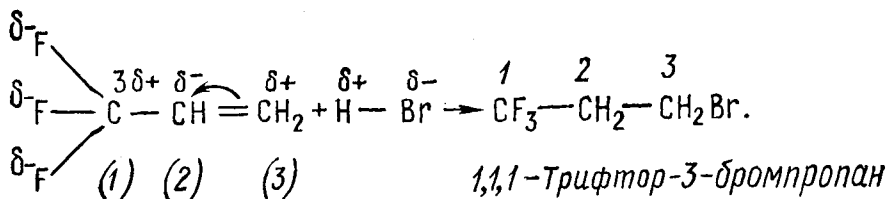


(бромная вода обесцвечивается при пропускании через нее алкенов, поэтому эта реакция является качественной на двойную связь $\text{C}=\text{C}$).

Олефины окисляются перманганатом калия с образованием двухатомных спиртов-гликолей



Если в молекуле алкена содержится электроотрицательный элемент, то рассмотренный выше порядок электрофильного присоединения не соблюдается. Например, в молекуле 1, 1, 1-трифтор-2-пропена атом галогена присоединяется к крайнему атому углерода, а водород — к среднему:



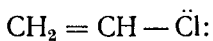
Противоположный порядок присоединения атомов галоидоводорода здесь обусловлен сменой $+I$ -эффекта (для среднего C -ато-

ма) в молекуле пропена на $-I$ -эффект в молекуле 1, 1, 1-трифтор-2-пропена. Таким образом, правило Марковникова не абсолютно. В ряде случаев оно неприменимо по причине влияния реагентов, например перекисей.

Электрофильные реакции присоединения к алкенам могут протекать и по радикальному механизму (гомолитическое присоединение), например в реакциях полимеризации (см. § XII.18).

§ XII.7. Мезомерный эффект, или эффект сопряжения

В молекуле хлористого этинила ¹ (винила)

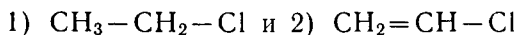


атом хлора имеет три пары электронов, не занятых в образовании химических связей.

Если в молекуле олефинов имеется атом (например, азота $:\ddot{\text{N}}\cdot$ или галогена $\cdot\ddot{\text{X}}:$) со свободными электронными парами, то одна из них в определенных условиях может смещаться в сторону π -электронов двойной связи, образуя вместе с ними общую электронную систему молекулы. Такое взаимодействие называется *сопряжением* неподеленной электронной пары с двойной связью или *мезомерным эффектом (эффектом сопряжения)*, обозначаемым M .

Мезомерный эффект положительный ($+M$), если атом отдает свою свободную электронную пару в сопряженную систему (атом хлора в хлористом виниле), и отрицательный ($-M$), если атом или группа атомов оттягивают к себе электроны из сопряженной системы.

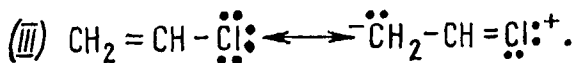
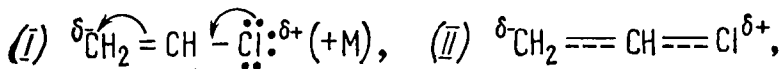
О наличии сопряжения свидетельствует тот факт, что в двух аналогичных молекулах хлористого этила (1) и хлористого винила (2)



длина и энергия связи $\text{C} - \text{Cl}$ различны: длина связи $\text{C} - \text{Cl}$ в (1) равна 177 пм, для (2) — 169 пм, а энергия связи в (2) выше, чем в (1). Отсюда следует, что связь $\text{C} - \text{Cl}$ в (2) имеет частично двойной характер, а изображение молекулы структурной формулой (2) неточное. Чтобы отразить наличие частично двойного характера связи в подобных случаях пользуются стрелками, показывающими направление смещения электронной плотности с указанием возникающих эффективных зарядов δ в результате такого смещения (I), либо обозначают связи символом $\equiv$, свидетельствующим о частично двойном характере связи (II), либо, наконец, пользуются граничными (предельными) формула-

¹ Радикалы алкенов имеют суффикс *енил*, например этенил (от этен), пропенил (от пропен) и т. д. Как исключение, для этенила допускается название *винил*.

ми (III), допуская несуществующее предельное смещение одного из пары электронов:



Если строение молекулы не может быть описано обычными (классическими) структурными формулами, говорят, что молекула находится в *мезомерном состоянии*, т. е. истинное строение (мезомерное) является некоторым промежуточным между структурами, изображаемыми граничными формулами.

Отметим также, что в молекуле хлористого винила наблюдается $-I$ -эффект, выражающийся в стягивании хлором электронов от среднего атома углерода. Таким образом, $-I$ -эффект и мезомерный $+M$ -эффект действуют противоположно. Однако последний выражен сильнее, обуславливая в результате сопряжение. По мере того как расстояние между двойной связью и галогеном в молекуле возрастает, мезомерный эффект уменьшается. В молекуле $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ (1-хлор-3-бутен) эффект сопряжения практически не проявляется, в то время как $-I$ -эффект имеет место.

По указанным выше причинам атом хлора в хлористом этиле (1) подвижен и легко замещается на другие функциональные группы, тогда как в хлористом виниле (2) он малоподвижен и в обычных условиях не способен замещаться. Здесь мы вновь имеем пример взаимовлияния атомов и атомных групп в молекуле.

§ XII.8. Алкадиены и их свойства.

Сопряжение двойных связей

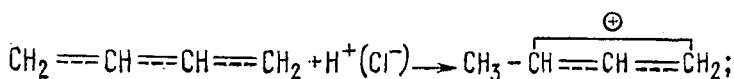
Алкадиенами, или диолефинами, называют углеводороды с двумя двойными связями. В зависимости от расположения двойных связей различают *кумулярованные* углеводороды (обе двойные связи находятся у одного атома углерода $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$), углеводороды с *сопряженными* двойными связями (две двойные связи разделены ординарной ¹ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$) и углеводороды с *изолированными* двойными связями ($\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$).

Рассмотрим углеводороды с сопряженными связями, широко применяющиеся в химической промышленности. В § IV.5 было показано, что в молекуле 1,3-бутадиена $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ нет

¹ Ординарная связь — обычная, не кратная, простая связь.

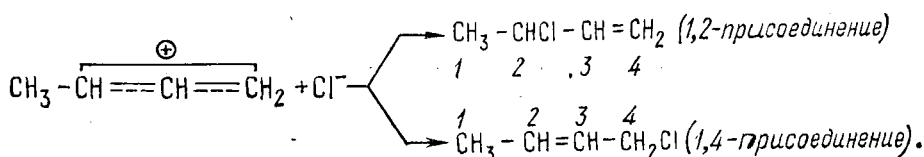
чисто ординарных или двойных связей, а существуют связи, занимающие по своей длине и энергии промежуточное значение между ординарными и двойными. Это происходит вследствие делокализации облаков π -связей, т. е. более или менее равномерного распределения π -электронной плотности над всей молекулой, или, иначе, *сопряжения двойных связей*, приводящего к структуре $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$. В результате сопряжения двойных связей в реакциях электрофильного присоединения галогидоводородов атомы последнего могут присоединяться бутадиеном как в положение 1,2, так и в положение 1,4. (Присоединение в положение 1,3 противоречило бы четырехвалентному состоянию углерода.) Это иллюстрируют следующие реакции.

Первая стадия — присоединение протона:



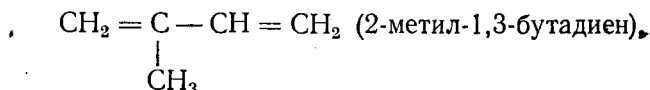
заряд протона делокализуется на трех атомах углерода, что позволяет иону Cl^- в зависимости от температурных условий присоединяться в положение 2 или 4.

Вторая стадия — присоединение Cl^- :



Характерно, что изменение распределения электронной плотности в одной части молекулы, являющей собой сопряженную систему, влечет перегруппировку электронов во всех других ее частях.

Алкадиены с сопряженными связями легко полимеризуются и поэтому используются для получения синтетических каучуков. Структурной единицей (мономером) природного каучука служит изопрен



также являющийся алкадиеном. Среди многих других природных соединений, образующих цепи сопряжения, можно назвать β -каротин — красящее вещество моркови. Своей окраской каротин обязан сопряжению связей, которое обуславливает избирательное поглощение части видимой области спектра. Чем длиннее цепь сопряжения (у β -каротина она состоит из 18 звеньев), тем большей длины волны поглощает молекула.

§ XII.9. Алкины и их свойства

Алкинам свойственно наличие тройной связи $C \equiv C$, представленной одной σ - и двумя π -связями. В атомах углерода, связанных тройной связью, имеет место sp -гибридизация атомных орбиталей (см. § IV.4). σ -Связь образуется за счет перекрывания гибридных sp -орбиталей, а две π -связи — в результате взаимодействия негибридизированных орбиталей p_y-p_y и p_z-p_z каждого из двух атомов. Наличие тройной связи отражается в названии суффиксом *ин* (положение связи указывается цифрой).

Алкины образуют гомологический ряд, общая формула соединений которого C_nH_{2n-2} :

$HC \equiv CH$ (этин, сохраняется название ацетилен);

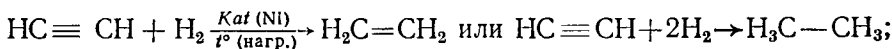
$HC \equiv C-CH_3$ (пропин, рациональное название — метилацетилен¹);

$HC \equiv C-CH_2-CH_3$ (1-бутин, этилацетилен);

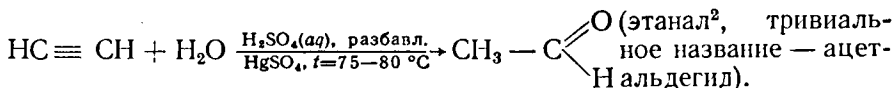
$HC \equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ (1-пентин, пропилацетилен) и т. д.

По названию первого члена гомологического ряда алкины называют также *ацетиленовыми* углеводородами.

Ненасыщенность алкинов обуславливает повторение ими в известной степени свойств алкенов (олефинов). Так, ацетилен легко вступает в реакции присоединения, например гидрирования



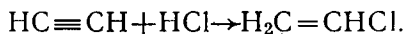
гидратации (реакция М. Г. Кучерова)



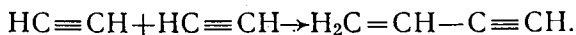
Из образующегося уксусного альдегида путем его восстановления получают этиловый спирт, а окислением — уксусную кислоту.

Важными производными ацетилена являются хлористый винил $CH_2=CHCl$, 1-бутен-3-ин $CH_2=CH-C \equiv CH$ (винилацетилен) и $CH_2=CH-C \equiv N$ (акрилонитрил).

Хлористый винил синтезируют из ацетилена и хлористого водорода



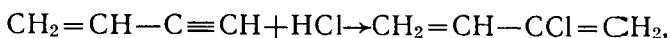
На его основе получают широко применяемый полимер полихлорвинил (см. § XII.18). Две молекулы ацетилена в присутствии хлорида меди (I) в солянокислом растворе образуют винилацетилен



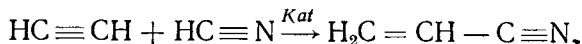
¹ По рациональной номенклатуре соединения ацетиленового ряда рассматривают как производные ацетилена.

² Для наименования альдегидов применяют суффикс *ал*, добавляемый к названию углеводорода, содержащего то же самое число C-атомов, например этанал (от этан), пропанал (от пропан) и т. д.

Последний легко превращается в 2-хлор-1,3-бутадиен (хлоропрен)



используемый для получения хлоропренового каучука. Ацетилен является также сырьем для получения акрилонитрила



из которого изготовляют синтетическое волокно.

Электроотрицательность атома углерода зависит от вида гибридизации его атомных орбиталей. Электроотрицательность углерода возрастает в ряду sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации, т. е. в ряду углеводородов алканы — алкены — алкины. Наибольшая электроотрицательность углерода у алкинов сообщает ацетилену способность замещать атомы водорода на металл (Na, Ag и др.) с образованием ацетиленидов, например $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$. Этилен и этан этим свойством не обладают.

§ XII.10. Ароматические углеводороды; бензол и его свойства. Реакция электрофильного замещения

Ароматическими называют углеводороды, содержащие в своем составе бензольное ядро



т. е. шестичленный углеродный цикл с замкнутой системой π -электронов. Родоначальником ароматических углеводородов является бензол C_6H_6 . Бензол — подвижная легко испаряющаяся бесцветная маслянистая жидкость со специфическим запахом, кипящая при температуре $80,1^\circ\text{C}$ и кристаллизующаяся при $5,53^\circ\text{C}$. Бензол — неполярная жидкость, поскольку симметричная молекула C_6H_6 не обладает дипольным моментом. Его плоская молекула имеет форму правильного шестиугольника, стороны которого примыкают под углом 120° вследствие sp^2 -гибридизации атомных орбиталей углерода. Два sp^2 -облака каждого атома углерода затрачиваются на образование двух σ -связей $\text{C}-\text{C}$ и третье sp^2 -облако — на образование σ -связи $\text{C}-\text{H}$ (рис. XII.2, а). p_z -Орбитали шести углеродных атомов образуют π -связи в виде замкнутого по контуру шестиугольника сплошного π -электронного облака, представляя собой особый случай сопряжения связей без возникновения концевых зарядов (рис. XII.2, б). В результате сопряжения π -связей все связи между атомами углерода равноценны и одинаковы, притом они не являются ни двойными, ни ординарными. Их длина (140 пм) меньше ординарных (154 пм) и больше двойной связи в этилене (132 пм). Такое

строение бензола не отражается формулой бензольного кольца, в котором обозначаются двойные связи



поскольку их в действительности нет. Истинное строение бен-

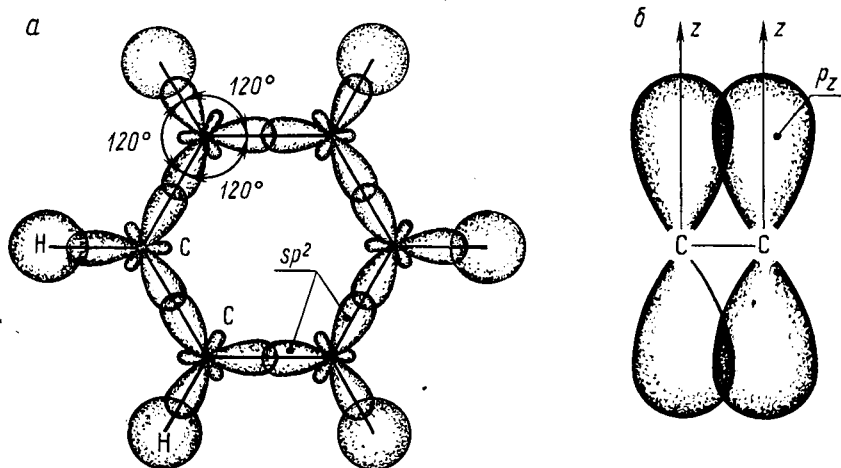


Рис. XII.2. Схема молекулы бензола:

a — гибридные sp^2 -облака образуют в горизонтальной плоскости σ -связи C—C и C—H;
b — p_z -орбитали двух соседних атомов углерода, ориентированные перпендикулярно к плоскости чертежа, образуют π -связи (фрагмент).

зола — мезомерное — промежуточное между предельными структурами



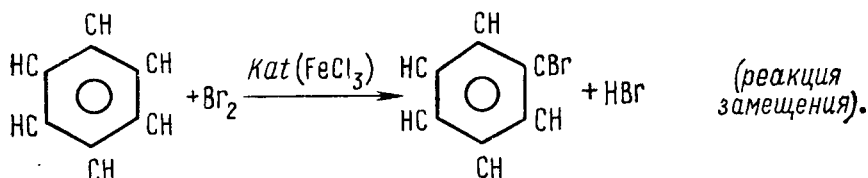
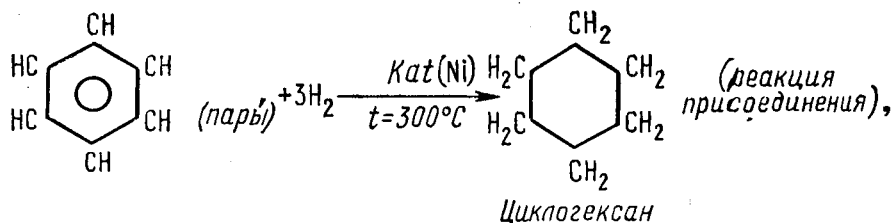
Сопряжение π -электронов в единое облако сообщает бензолу высокую устойчивость¹ и предопределяет его свойства. Хотя по составу бензол отвечает непредельным углеводородам (формула C_nH_{2n-6}), тем не менее в силу особого рода сопряжения связей в молекуле бензола он отличается от них и во многом похож на

¹ Теплота сгорания, вычисленная для бензола, как циклогексатриена-1, 3, 5

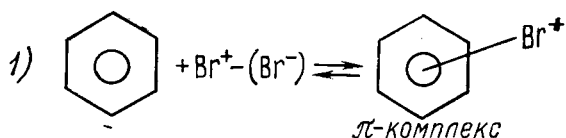


на 36 ккал/моль больше, чем в действительности у бензола. Следовательно, молекула бензола стабилизирована энергией сопряжения, равной примерно 36 ккал/моль.

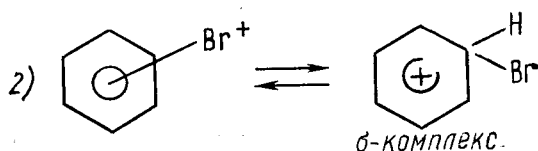
предельные углеводороды. Так, например, он устойчив к действию окислителей (хромовая кислота, раствор KMnO_4 его не окисляют), с бромом вступает в реакцию замещения, а не присоединения, реакции же присоединения к бензолу идут с известным трудом. Это иллюстрируют следующие реакции:



Специфическое свойство бензола — легкость его реагирования с электрофильными реагентами. При этом имеет место реакция *электрофильного замещения*, а не реакция электрофильного присоединения, присущая алкенам. Рассмотренная выше реакция бромирования бензола является реакцией электрофильного замещения и идет в несколько стадий. В качестве электрофильной частицы выступает Br^+ [точнее, поляризованная с помощью катализатора, например AlCl_3 , молекула Br_2 ($\overset{\delta+}{\text{Br}}-\overset{\delta-}{\text{Br}}$)]. Механизм реакции бромирования может быть условно описан следующими схемами (1—4):

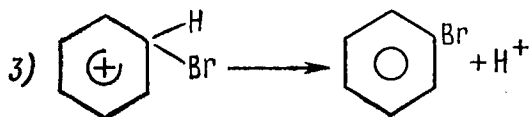


(в π -комплексе Br не соединен химической связью с каким-либо определенным атомом);



(в σ -комплексе устанавливается ковалентная связь между Br и определенным атомом углерода; положительный заряд брома распределяется по всей молекуле; распределение положительного заряда разрушает сплошную систему сопряженных π -облаков, что связано с увеличением энергии системы).

Стремясь к стабильному состоянию, система в следующей стадии высвобождает протон, т. е.



(высвобождение протона ведёт к более устойчивой ароматической структуре):



Заметим, что реакция электрофильного замещения в стадиях 1 и 2 подобна реакции электрофильного присоединения к кратным связям. В стадии 3 вместо присоединения аниона происходит отщепление протона.

Подобным образом осуществляются другие реакции электрофильного замещения, например нитрования, сульфирования, алкилирования и другие, посредством которых в ароматическое ядро соответственно группу $-NO_2$, сульфогруппу $-SO_2OH$, алкильные радикалы $-CH_3$, $-C_2H_5$ и пр. Получаемые продукты являются производными бензола.

В практике важен не столько сам бензол, сколько его производные, из которых получают красители, лекарственные препараты, полимерные материалы, взрывчатые вещества и т. д. Так, например, фенол C_6H_5OH используется в производстве фенолформальдегидных полимерных смол; винилбензол (стирол) $C_6H_5-CH=CH_2$ — исходный продукт для получения полистирола и пр.

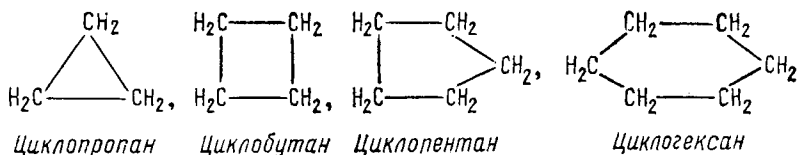
К ароматическим углеводородам наряду с бензолом и его производными относятся также *полициклические*, или многоядерные, ароматические соединения — нафталин, антрацен, фенантрен и *небензоидные ароматические соединения*, здесь не рассматриваемые. Общее название ароматических углеводородов — *арены*.

Остаток, образующийся от бензола после замещения в нем атома водорода, например C_6H_5 в феноле C_6H_5OH , носит название фенильного (фенил) радикала. В общем случае для ароматических углеводородов радикал называется *арильным* (обозначение Ar).

§ XII.11. Циклоалканы и их свойства

Органические соединения, молекулы которых содержат неароматические циклы с разным числом углеродных атомов, носят

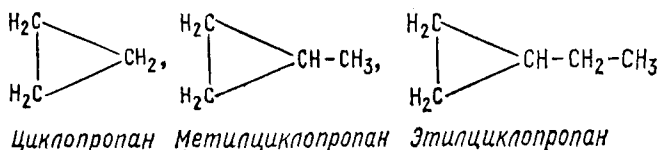
название циклоалканов или алициклических углеводородов. Гомологический ряд их следующий:



и т. д.

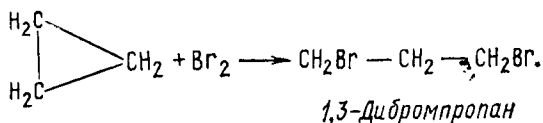
Название члена ряда образуется добавлением приставки *цикло-* к наименованию алкана, имеющего то же количество углеродных атомов.

Углеводороды ряда отличаются количеством метиленовых групп CH_2 , поэтому их называют также *полиметиленовыми* (они же — *нафтенy, циклопарафины*). Каждый из циклоалканов в свою очередь является родоначальником гомологического ряда, образуемого в результате роста боковой цепи, например:

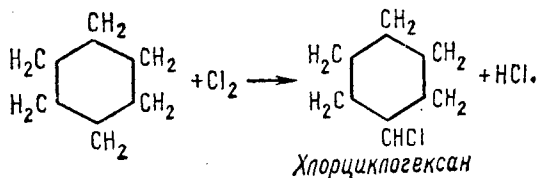


и т. д.

Характерное свойство циклоалканов — различная устойчивость их циклов в зависимости от величины цикла. Малые циклы менее прочны и легко разрываются, проявляя способность к реакциям присоединения:



Обычные циклы — циклопентан, циклогексан — достаточно прочны, и реакции присоединения с разрывом цикла им не свойственны. Для них характерны реакции замещения



Различная прочность циклов обусловлена большим или меньшим напряжением в цикле, зависящим от меры отклонения валентного угла в цикле от тетраэдрического ($109^\circ 28'$), свойственного sp^3 -гибридному состоянию. Для цикло-

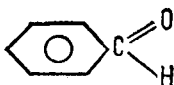
пропана это отклонение составляет $24^{\circ}44'$, а для циклопентана лишь $0^{\circ}44'$. Другой причиной, влияющей на устойчивость циклов вообще, служит отталкивание атомов, непосредственно не связанных друг с другом (напряжение застолья), вызванное конформацией молекул (см. § IV.14).

Алициклические соединения весьма разнообразны, среди них есть предельные и непредельные, с конденсированными и большими (C_{12} и более) циклами и т. д. Одним из источников нефтей является нефть (главная масса бакинской нефти — циклопентан и циклогексан).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ И КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

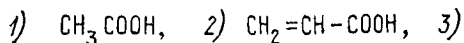
В § XII.5 — XII.11 данной главы были рассмотрены свойства углеводородов в зависимости от строения углеродного скелета. Однако химические свойства органических соединений в первую очередь обусловлены не строением углеродного скелета, а наличием определенных *функциональных групп*, являющих собой группировки атомов, содержащие галогены, кислород, азот, серу. Таковы гидроксильная группа $—OH$, карбоксильная $—COOH$, аминная $—NH_2$, сульфогруппа $—SO_2OH$ и др. В зависимости от того, какие функциональные группы содержат органические соединения, их подразделяют на *классы* спиртов, кислот, аминов, амидов, сложных эфиров, альдегидов и т. д. Если соединение содержит различные функциональные группы, оно полифункционально.

Функциональные группы присоединяются обычно к углеводородам, замещая водород. Поэтому вещество того или иного класса представляет соединение радикала с функциональной группой. Например, в этаноле C_2H_5OH этилрадикал C_2H_5 соединен с гидроксильной группой, в бензальдегиде



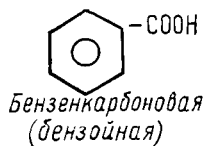
фенилрадикал C_6H_5 соединен с альдегидной группой.

Характерно, что наличие определенной функциональной группы в углеводороде независимо от строения его углеродного скелета сообщает этому углеводороду свойства, присущие данной функциональной группе. Например, присутствие функциональной группы $—COOH$, являющейся носителем кислотных свойств, в алкане (1), алкене (2) или ароматическом углеводороде (3) делает эти углеводороды кислотами:



Этановая
(уксусная)

Пропеновая
(акриловая)



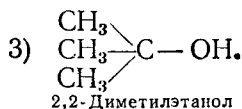
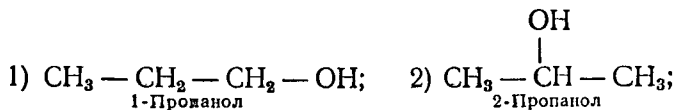
§ XII.12. Спирты и фенолы

Функциональной группой спиртов и фенолов служит гидроксильная группа —ОН. Спирты классифицируют в зависимости от природы радикала, числа гидроксильных групп и их положения в молекуле.

В названии спиртов (международная номенклатура) сохраняется аналогия с названием углеводов с тем лишь различием, что добавляется суффикс *ол* для обозначения гидроксильной группы и цифра, указывающая на ее положение. Для многоатомных спиртов используют суффиксы *диол*, *триол* (этан-диол — этиленгликоль, пропан-триол — глицерин и т. д.).

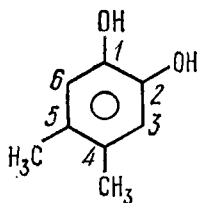
Радикалам предельных углеводов соответствуют *предельные* спирты (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и т. д.), радикалам непредельных углеводов — *непредельные* спирты, например 2-пропен-1-ол (аллиловый спирт) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Вместе они образуют алифатический ряд спиртов. У ароматических спиртов радикал содержит бензольное кольцо, например $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$ (бензиловый спирт). Известны также спирты алициклического и гетероциклического рядов.

Одноатомные спирты содержат одну гидроксильную группу (CH_3OH , $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$); двухатомные (диолы, или гликоли) — две, например 1, 2-этан-диол (этиленгликоль) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$; трехатомные (триолы, или глицерины) — три, например 1, 2, 3-пропан-триол $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (глицерин). Существуют также многоатомные спирты с числом гидроксильных групп 4, 5, 6. В зависимости от того, с каким атомом углерода соединена гидроксильная группа — первичным ($-\text{CH}_2\text{OH}$), вторичным ($\text{>CH}-\text{OH}$) или третичным ($\text{>C}-\text{OH}$) — различают первичные (1), вторичные (2) и третичные (3) спирты:



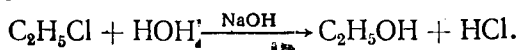
При одинаковом числе атомов углерода первичные, вторичные и третичные спирты являются изомерами.

Фенол — продукт соединения финилрадикала с гидроксильной группой $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. В двухатомных и многоатомных фенолах гидроксильную группу обозначают также приставкой *окси*, например:



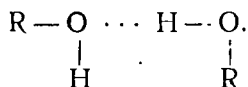
1,2-Диокси-4,5-диметилбензол.

Синтезы многих органических веществ осуществляются через галогенпроизводные углеводородов. Так, подвергая гидролизу хлористый этил в присутствии едкой щелочи, получают этиловый спирт



Щелочь нейтрализует продукт реакции HCl, предотвращая течение реакции в обратном направлении.

Спирты получают также каталитической гидратацией олефинов (см. § XII.6), гидролизом древесины, путем сбраживания углеводов и т. д. Молекулы спиртов ассоциированы (см. гл. IV) за счет проявления водородных связей



Спирты — амфотерные соединения. Кислые их свойства проявляются в способности реагировать со щелочными и щелочно-земельными металлами (Me), образуя алкоголяты $\text{R}-\text{OMe}$:

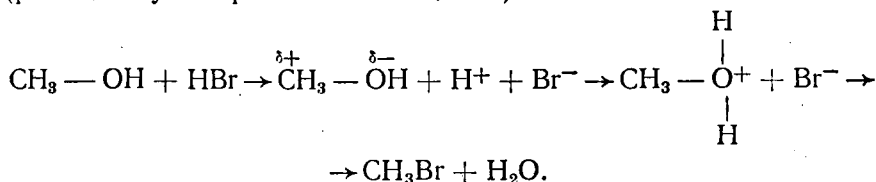


Метилат лития

В алкоголятах связь $\text{O}-\text{Me}$ ионная, что обуславливает легкую их гидролизуемость



Спирты реагируют также с галогеноводородными кислотами (реакции нуклеофильного замещения)

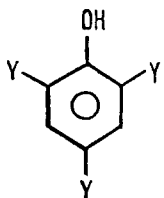


В первой стадии реакции протон кислоты присоединяется к кислороду гидроксильной группы, образуя ион метилоксония, от которого легко отделяется молекула воды, место ее занимает ион брома (нуклеофильное замещение).

К числу непредельных спиртов следовало бы отнести простейший из них — виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$, который, однако, в свободном виде не существует. Существуют его производные, например винилэтиловый эфир $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ и др. Они используются для получения высокомолекулярных соединений. Практически первым членом ряда непредельных спиртов является аллиловый спирт, которому присущи свойства как олефинов, так и спиртов.

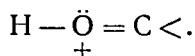
Фенол имеет более выраженные, чем спирты, кислотные свойства, потому его называют также карболовой кислотой. Это обусловлено участием *неподеленной* электронной пары кислорода в сопряжении с π -электронами бензольного ядра (мезомерный эффект). Уменьшение по этой причине электронной плотности у кислорода компенсируется дополнительным стягиванием облака связи от водорода к кислороду. Результатом является увеличение полярности связи $\text{H}-\text{O}$ и как следствие увеличение диссоциации фенола. Образующие им феноляты щелочных металлов имеют общую формулу $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OMe}$.

Характерное свойство фенола — наличие у него трех подвижных атомов водорода (Y), находящихся в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к функциональной группе OH :



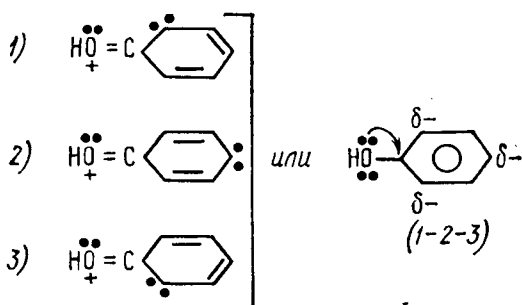
Это свойство проявляется во многих реакциях (галогенирование, нитрование и др.), в том числе и в реакциях поликонденсации при получении полимерных фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол. Причина подвижности Y-атомов водорода обусловлена следующими явлениями.

Как указывалось ранее (см. § XII.10), бензол легко вступает в реакции электрофильного замещения. Эта способность усиливается у фенола вследствие увеличения электронной плотности ядра за счет сопряжения с электронной парой кислорода. Последняя сдвигается к бензольному ядру лишь в известной степени. При допущении полного сдвига, т. е. положения, когда электронная пара кислорода одинаково «обслуживала» бы атом углерода бензольного кольца и атом кислорода, между ними возникла бы двойная связь



Как следствие атом кислорода приобрел бы положительный заряд, а атом углерода, связанный с кислородом, стал бы четы-

рехвалентным без учета π -связевого облака ядра. При этом нарушилось бы круговое сопряжение, называемое ароматической структурой, и шесть π -электронов должны были бы образовывать размещенные в определенных местах двойные связи. Поскольку для атома углерода, связанного с кислородом, двойную связь в ядре размещать нельзя (он стал бы пентавалентным), представляется возможным разместить внутри ядра только две двойные связи, причем в строго определенном сочетании (предельные формулы 1, 2, 3). Два π -электрона (на схеме обозначены точками) при этом остались бы свободными и занимали бы орто- и паразположения, принадлежа соответствующему С-атому и сообщая ему отрицательный заряд:



Поскольку сдвиг электронной пары частичный, а не предельный, то в действительности существует структура 1—2—3.

Таким образом, электронодонорная гидроксильная группа в феноле выполняет орто-, параориентирующее действие в реакциях электрофильного замещения (см. частичные заряды δ^- в структуре 1—2—3).

Характер ориентирующего действия заместителя (атома или группы атомов) определяется знаком индуктивного (I) и мезомерного (M) эффектов или их соотношением. Преобладание $+M$ - или $+I$ -эффекта в реакциях электрофильного замещения делает заместитель орто-, параориентантом (I рода) и, наоборот, заместитель с преимущественным $-M$ - или $-I$ -эффектом является метаориентантом (II рода, см. § XII.13).

§ XII.13. Альдегиды и кетоны

Классу альдегидов и кетонов свойственна функциональная группа, называемая карбонильной $\text{>CO} = \text{O}$. Если одна из ее связей насыщается водородом $\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ (или $\text{R}-\text{CHO}$), соединения являются альдегидами, если карбонильная группа связана с радика-

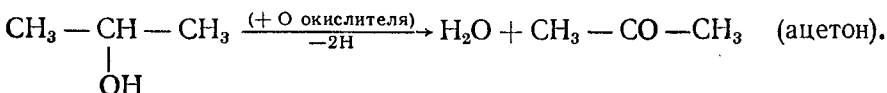
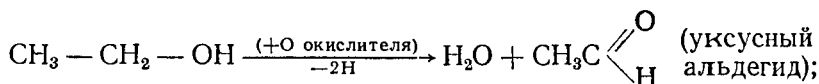
лами R_1 и R_2 , т. е. $R_1 - C - R_2$ (или $R_1 - CO - R_2$), соединения

$$\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$$

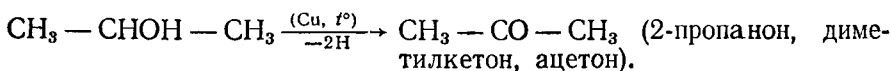
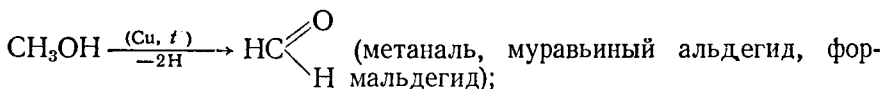
относятся к *кетонам*. Общее название альдегидов и кетонов — *карбонильные* соединения.

Согласно международной номенклатуре (правило IUPAC), название альдегидов и кетонов происходит от соответствующего углеводорода с добавлением суффикса *ал*¹ для альдегидов и *он* — для кетонов. Например, альдегид, содержащий в молекуле 5 углеродных атомов $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CHO$, называется пентаналь, соответственно кетоны $CH_3CH_2CH_2COSH_3$ и $CH_3CH_2COSH_2CH_3$ — 2-пентанон и 3-пентанон (цифры в начале названия указывают номер атома, соединенного с функциональной группой). Часто название альдегидов производят от наименований соответствующих кислот. Так, этаналь CH_3CHO отвечает уксусной кислоте CH_3COOH и называется уксусным альдегидом, пропаналь CH_3CH_2CHO — пропионовой кислоте CH_3CH_2COOH и именуется пропионовым альдегидом и т. д. Названия кетонов по рациональной номенклатуре производят от названий радикалов, соединенных с карбонильной группой: $CH_3 - CO - CH_3$ — диметилкетон, $CH_3 - CO - C_2H_5$ — метилэтилкетон и т. д. У многих альдегидов и кетонов имеются и тривиальные (исторически сложившиеся) названия, например кротоновый альдегид (2-бутеналь) $CH_3CH=CH-CHO$, ацетон (диметилкетон) и пр.

Альдегиды могут быть получены окислением первичных спиртов, кетоны — вторичных. В качестве окислителя в жидкой фазе используют $KMnO_4 + NaOH$ или $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$:



Одним из промышленных способов получения альдегидов и кетонов является каталитическое дегидрирование спиртов. При пропускании паров первичных спиртов над поверхностью раскаленных металлов (Cu, Fe) образуются альдегиды, вторичных — кетоны:



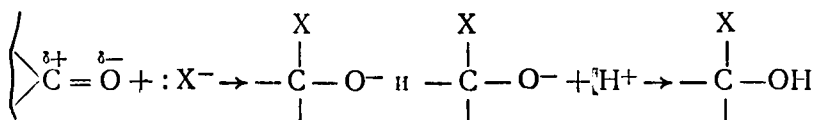
Формальдегид в обычных условиях — газ. Его 40%-ный водный раствор известен под названием формалина, который широко используется как антисептик, биологический консервант, протравитель для семян; исходный продукт для производства пласт-

¹ В русской химической терминологии чаще употребляется суффикс *аль*.

масс, клеев и т. д. Ацетон применяется как растворитель в производстве ацетатного шелка, киноплёнки, является исходным продуктом при получении хлороформа, плексигласа.

Альдегиды — весьма реакционноспособные органические соединения: они легко вступают в реакции присоединения и замещения, имеют выраженные восстановительные свойства, им характерны реакции полимеризации и конденсации. Высокая реакционная способность альдегидов связана с сильной поляризацией π -связи в карбонильной группе $C=O$, в результате чего углерод и кислород соответственно приобретают частичные заряды $\delta+$ и $\delta-$, т. е.

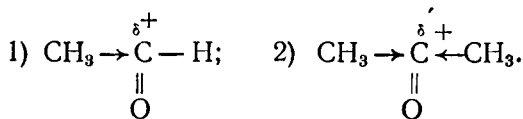
$\text{>}\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$. Карбонильная группа, таким образом, имеет два реакционных центра. Положительно заряженный углерод (электрофильный центр) атакуется нуклеофильными реагентами. Это ведет к реакциям *нуклеофильного присоединения*, общая схема которых следующая:



(здесь нуклеофильный реагент $:X^-$, образующийся при диссоциации $H-X$. В общем случае диссоциация может и не происходить, а вместо протона H^+ могут быть другие катионы).

Простейшие альдегиды (муравьиный, уксусный) способны самопроизвольно полимеризоваться (см. § XII.20). Муравьиный альдегид конденсируется с фенолом, мочевиной, что используется для получения мочевино- и фенолформальдегидных смол (см. § XII.21, XII.22).

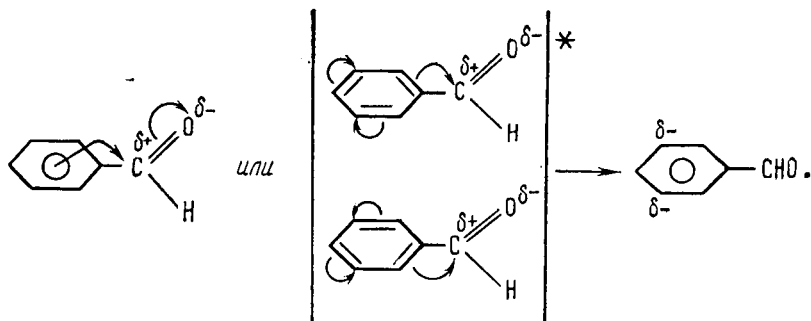
Кетоны в известной мере повторяют свойства альдегидов, однако они менее реакционноспособны, что обуславливается у них меньшим частичным зарядом карбонильного углерода. Так, у альдегидов (1) заряд $\delta+$ частично нейтрализуется одним радикалом, у кетонов (2) — двумя, так что $\delta+ > \delta'+$:



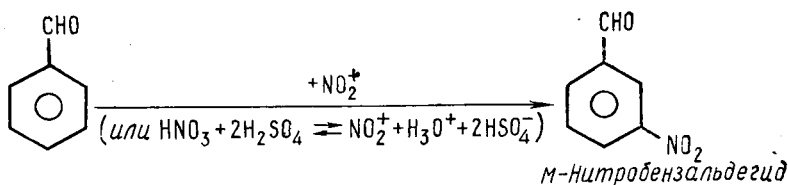
По этой причине кетоны не окисляются слабыми или средней силы окислителями (сильные окислители в жестких условиях вызывают разрыв $C-C$ -связи) и хуже полимеризуются.

Простейшим непредельным альдегидом является акролеин (2-пропеналь) $CH_2=CH-CHO$, а также кротоновый альдегид. Акролеину свойственно сопряжение связей $CH_2=CH-NC=O$. Он используется в производстве глицерина, акрилонитрила и других веществ.

Из ароматических альдегидов отметим бензальдегид — бесцветную жидкость с запахом горького миндаля, применяемую в производстве красителей, душистых веществ и т. д. В бензальдегиде С-атом карбонильной группы несет эффективный заряд δ^+ в результате сильной поляризации связи $C=O$. Заряд частично гасится сдвинутым π -электронным облаком бензольного ядра (сдвиг происходит по причине — I -эффекта, вызываемого атомом кислорода). Как видно из приведенной ниже схемы, этот сдвиг обуславливает наведение эффективных δ^- зарядов в метоположениях:



Таким образом, электроноакцепторные заместители (здесь группа $C=O$) ориентируют электрофильные реагенты в реакциях электрофильного замещения в метоположения и являются, следовательно, заместителями II рода. Например,



Известны также альдегиды гетероциклического ряда, например фуруфурол.

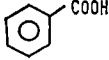
§ XII.14. Карбоновые кислоты

Функциональной группой карбоновых кислот является карбоксильная группа $-\text{COOH}$. В зависимости от характера радикала, связанного с карбоксильной группой, кислоты делятся на алифатические (предельные и непредельные), ароматические, ациклические и гетероциклические. По числу карбоксильных

* Формула бензола с двойными связями здесь использована для наглядности.

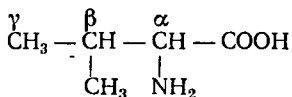
групп в молекуле кислоты их подразделяют на одно-, двух- и многоосновные. В ароматической бензенгексакарбоновой (меллитовой) многоосновной кислоте $C_6(COOH)_6$ все 6 атомов водорода замещены на карбоксильные группы. Наиболее известны кислоты жирного и ароматического рядов (табл. XII.1)

Табл. XII.1. Некоторые одно- и двухосновные кислоты алифатического и ароматического рядов

Предельные	Непредельные	Ароматические
<i>Одноосновные кислоты</i>		
НСООН, муравьиная *	$CH_2 = CH - COOH$, акриловая;	 Бензойная
CH_3COOH , уксусная;		
CH_3CH_2COOH , пропионовая;	$CH_3 - CH = CH - COOH$, кротоновая;	
$CH_3(CH_2)_2COOH$, масляная;		
$CH_3(CH_2)_3COOH$, валериановая;		
$CH_3(CH_2)_4COOH$, капроновая;	$CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$, олеиновая	
.....		
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$, стеариновая		
<i>Двухосновные кислоты</i>		
HOOC — COOH, щавелевая;	HOOC — CH = CH — COOH, малеиновая и фумаровая (цис-, трансформы)	 Терефталевая
HOOC $(CH_2)_2$ COOH, малоновая;		
HOOC $(CH_2)_3$ COOH, янтарная;		
.....		
HOOC $(CH_2)_4$ COOH, адипиновая		

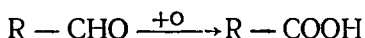
* Названия кислот приведены тривиальные.

К карбоновым кислотам чаще всего применяют тривиальные названия (см. табл. XII.1) и рациональные. Рациональная номенклатура рассматривает карбоновые кислоты как производные уксусной или другой менее сложной кислоты. Например, валериановая кислота $CH_3(CH_2)_3COOH$ может быть названа пропилуксусной кислотой $C_3H_7CH_2COOH$. В случае наличия заместителей атомы углерода в цепи обозначают греческими буквами α , β , γ , δ , ϵ , ... Например, кислота состава



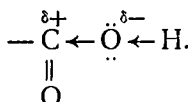
называется α -амино- β -метилмасляной. По международной номенклатуре названия кислот производят от наименований соответствующих углеводов с окончанием *овая* и словом «кислота». Так, валериановая кислота (5 атомов углерода, считая С-атом карбоксильной группы первым) будет называться пентановой, а α -амино- β -метилмасляная соответственно 2-амино-3-метилбутановой.

Одним из способов получения карбоновых кислот является окисление альдегидов



(см. также реакции в § XII.13).

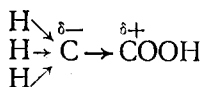
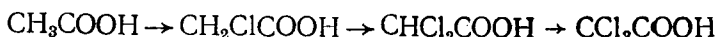
Для карбоксильной группы характерна способность отщеплять протон при диссоциации, что обусловлено ее структурой:



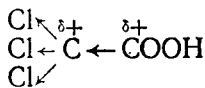
Карбонильный углерод в результате сильной поляризации связи $\text{C}=\text{O}$ обедняется электронной плотностью, приобретая частичный заряд $\delta+$. Стремясь компенсировать заряд, он частично смещает облако связи $\text{C} \leftarrow \text{O}$, что в свою очередь ведет к смещению облака связи $\text{O} \leftarrow \text{H}$ и приобретению водородом заряда $\delta+$. В образующемся при диссоциации карбанионе $R - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}^- \\ \searrow \text{O} \end{array}$ оба атома ки-

слорода равноценны $\left[R - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \right]^-$ в результате делокализации

заряда. Энергетическая выгодность такого состояния — другая причина протонизации карбоксильной группы (отщепления ею иона водорода). Поляризация связи $\text{O} \leftarrow \text{H}$, а значит, и способность к диссоциации еще более усиливаются, если радикал кислоты обладает $-I$ -эффектом, т. е. оттягивает на себя электроны. Так последовательное замещение в метильном радикале уксусной кислоты водорода на хлор



$+I$ -эффект CH_3



$-I$ -эффект CCl_3

ведущее к смене $+I$ -эффекта радикала на $-I$ -эффект, усиливает кислотные свойства (константа ионизации $K_{\text{и}}$ трихлоруксусной кислоты по сравнению с уксусной возрастает на 3 порядка, т. е. от 10^{-5} до 10^{-2}). Причина состоит в том, что алкильные радикалы, отталкивая электроны ($+I$ -эффект), уменьшают заряд $\delta+$ на карбонильном С-атоме, отчего ослабляется его влияние на OH -группу.

Свойства карбоновых кислот сходны со свойствами неорганических кислот, однако все они, за исключением муравьиной кислоты, — слабые кислоты ($K_{\text{и}} \approx 10^{-5}$ до 10^{-4}). Растворимые в воде кислоты (неограниченно растворяются кислоты с числом атомов

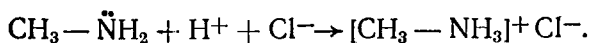
$C_1 \div C_3$, малорастворимы — $C_4 \div C_9$) реагируют с металлами, с основными окислами, с основаниями и солями, повторяя поведение неорганических кислот.

Карбоновые кислоты (особенно жирного ряда) широко распространены в природе. В свободном виде или в виде их производных они встречаются в организмах животных, растениях (кровь, плазма, клеточный сок), входят в состав жиров, образуют белки и т. д. Они широко применяются в производстве продуктов синтетики: терефталевая кислота — исходный продукт для получения волокон лавсана и терилена, а адипиновая кислота — нейлона; высшие жирные кислоты — сырье для получения детергентов (моющих средств); акриловая кислота в виде ее эфира расходуется на выработку органического стекла; бензойная кислота используется как консервант и т. д. Весьма важны функциональные производные карбоновых кислот (см. § XII.16).

§ XII.15. Амины

Класс соединений, называемый аминами, имеет функциональную группу — NH_2 , именуемую *аминной*. В зависимости от природы радикала различают амины жирного, ароматического, алициклического и гетероциклического рядов. По числу аминогрупп в молекуле амины подразделяют на моно-, ди-, триамины и т. д. Амины можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в аммиаке на соответствующие радикалы. Например, метиламин CH_3-NH_2 — моноамин алифатического ряда, фениламин $C_6H_5-NH_2$ (анилин) — моноамин ароматического ряда и пр. Приведенные амины называют *первичными*, поскольку в них один атом H замещен на радикал. Соединения типа R_2NH и R_3N , в которых замещены два и три атома H, называют *вторичными* и *третичными* аминами, например $(C_6H_5)_2NH$ — дефиниламин, $(CH_3)_3N$ — триметиламин. Все рассмотренные здесь амины являются моноаминными. Примером диамина может служить гексаметилендиамин¹ $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$, используемый в производстве полиамидных смол (нейлона).

Азот аминной группы имеет свободную пару электронов, благодаря чему амины являются нуклеофильными реагентами и легко реагируют с положительно заряженными центрами. Этим же объясняется их способность связывать протон (основные свойства), образуя соли



Основные свойства более резко выражены у алифатических аминов и менее — у ароматических. В последнем случае электрон-

¹ Здесь гексаметилен — $(CH_2)_6$ — является двухвалентным радикалом. Другое название гексаметилендиамина по основе соединения — 1,6-гександиамин.

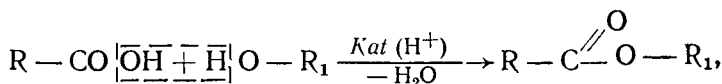
ная пара азота участвует в сопряжении с π -электронной системой бензольного ядра подобно тому, как это было показано для фенола (см. § XII.12), что приводит к уменьшению электронной плотности у азота и снижению его способности связывать протон.

Амины широко применяются в производстве красителей, лекарственных веществ, высокомолекулярных соединений.

§ XII.16. Функциональные производные карбоновых кислот: сложные эфиры, амиды кислот, нитрилы

В реакциях замещения в карбоксильной группе кислот может замещаться водород, гидроксил либо вся группа COOH . Эти продукты носят название функциональных производных кислот. К ним относятся, например, сложные эфиры, амиды кислот, нитрилы и др.

В реакциях между кислотой и спиртом (реакция *этерификации*) водород карбоксильной группы в итоге замещается на радикал спирта, образуется *сложный эфир*.



где $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ называется *ацилатной* группой.

Сложные эфиры — распространенные соединения: они служат компонентами эфирных масел, воска; сложными эфирами являются жиры, образованные трехатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами — стеариновой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, пальмитиновой $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, олеиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ и др.

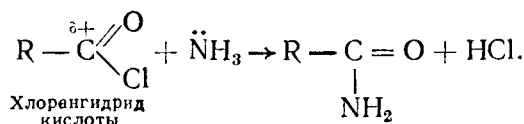
Метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$ — синтетический эфир метакриловой (2-метилпропеновой) кислоты $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ и метилового спирта CH_3OH — исходный продукт для производства органического стекла.

Амиды кислот — продукты замещения в кислотах гидроксильной группы на аминную NH_2 (или остаток амина — $\text{NR}-$), на-

пример $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ (амид муравьиной кислоты, формамид),

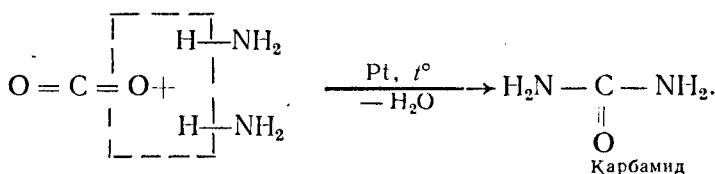
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ (амид уксусной кислоты, ацетамид), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$

(бензамид), $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (ацетанилид, где $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ — остаток ароматического амина). Одним из способов получения амидов является реакция между галогенангидридами кислот и аммиаком



Радикал $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ в общем случае называется кислотным или **ацильным (ацил)**.

При замещении в угольной кислоте $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ обеих гидроксильных групп на группы NH_2 образуется диамид угольной кислоты — мочевины (карбамид), получаемый в промышленности из CO_2 и NH_3 в условиях повышенного давления (300 атм) и температуры (150°C):

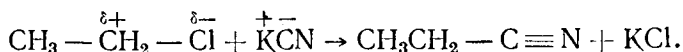


Мочевина — эффективное азотистое удобрение, не вызывающее закисления почв, используется на корм скоту для увеличения баланса азота в кормах, в технике из нее получают мочевиноформальдегидные смолы.

Нитрилы — продукты замещения карбоксильной группы в кислоте на нитрильную — $\text{C}\equiv\text{N}$; вместе с тем их можно представить как производные синильной кислоты $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, в которой водород замещен радикалом (цианиды). Простейшие нитрилы — нитрилы уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ (метилцианид), акриловой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ (акрилонитрил, винилцианид), ароматический бензонитрил $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$ (фенилцианид) и др.

Названия нитрилов производят от наименований соответствующих им кислот.

Одним из способов получения нитрилов является взаимодействие галогензамещенных углеводородов с солями синильной кислоты



Получение акрилонитрила было показано раньше (см. § XII.9).

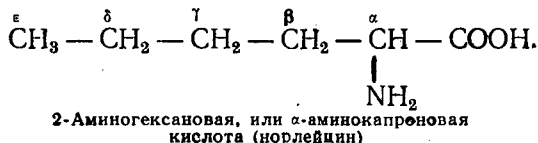
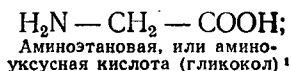
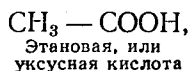
Вследствие наличия неподеленной пары электронов у азота и сильной поляризации кратной связи $\text{C}\equiv\text{N}$, обусловленной большим различием электроотрицательности углерода и азота и высокой подвижностью π -электронных облаков, нитрилы обладают высокой реакционной способностью. Они легко гидролизуются, взаимодействуют с алкадиенами, сероводородом и т. д.

§ XII.17. Соединения со смешанными функциями. Аминокислоты. Белки

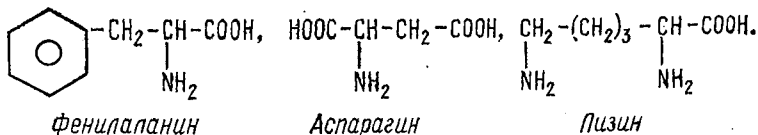
Ряд органических соединений содержит две или более различных функциональных групп и поэтому одновременно проявляет свойства, присущие разным классам соединений. Так, аминокислоты содержат группы NH_2 и COOH , оксикислоты — OH и COOH .

O
||
оксигальдегиды — $\text{C} - \text{H}$ и OH и т. д.

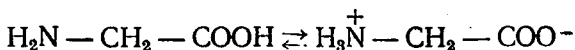
Аминокислоты — продукт замещения водорода в радикале карбоновых кислот на аминогруппу, например



Большинство природных аминокислот является α-аминокислотами. В зависимости от радикала они подразделяются на алифатические (см. примеры выше) и циклические (например, фенилаланин). По числу функциональных групп выделяют моноаминокарбоновые (гликокол, фенилаланин и др.), моноаминодикарбоновые (аспарагиновая, глутаминовая) и диаминокарбоновые (лизин, аргинин и др.) аминокислоты:



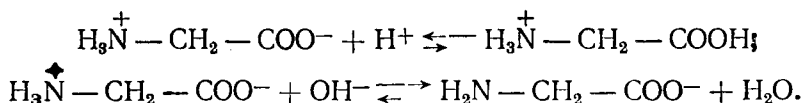
Аминокислоты — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и нерастворимые в неполярных растворителях. В водных растворах они существуют в виде диполярных ионов



вследствие присоединения аминной группой протона карбоксила (см. § XII.15). Аминокислоты обладают амфотерными свойствами.

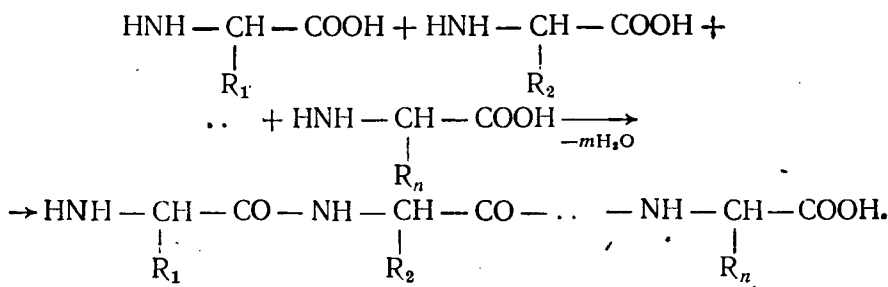
¹ В скобках приведены тривиальные названия аминокислот.

ми, поскольку аминной группе присущи основные, а карбоксильной — кислотные свойства:



Взаимодействуя между собой, аминокислоты соединяются (конденсируются) за счет функциональных групп, образуя связь в виде $\text{CO} - \text{NH}$ (или, точнее, $-\text{C} - \text{N}-$), называемую *пептидной*.

Так природные аминокислоты формируют белки — высокомолекулярные азотистые вещества, лежащие в основе жизни:



Белковых аминокислот известно около 30, 19 из которых постоянно встречаются; остальные природные аминокислоты (их известно более 100) существуют в свободном виде. Часть аминокислот, необходимых для синтеза собственного белка, организм способен синтезировать из других, вторую часть (8 аминокислот) он синтезировать не может. Эти аминокислоты должны поступать в готовом виде; их называют *незаменимыми*. Содержание незаменимых аминокислот в разнообразных источниках пищи или корма различно. Этим обуславливается пищевая (белковая) ценность продукта (корма). Белок считается неполноценным, если он не содержит хотя бы одну из 8 незаменимых аминокислот.

Подобно тому как природные аминокислоты, конденсируясь, образуют белок, так синтетические аминокислоты способны образовывать полимеры. Например, из ϵ -аминокапроновой $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$, ω -аминоэнантовой $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{COOH}$ кислот получают полиамидные смолы, из которых изготовляют детали машин, искусственные волокна (капрон, энант) и т. д.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высокомолекулярными соединениями называют вещества, молекулярный вес которых более 10 000 у. е. Для ряда соединений он исчисляется миллионами и даже десятками миллионов

(белки) углеродных единиц. Такие большие молекулы именуются *макромолекулами*. Макромолекулы обладают рядом специфических свойств (см. гл. XIII), которые они приобретают при достижении молекулярного веса порядка 10 000 у. е. (граница условная). Высокомолекулярные вещества образуются в результате многократного соединения между собой низкомолекулярных исходных веществ, называемых *мономерами*, поэтому высокомолекулярные вещества часто именуют *полимерами*.

Термин «высокомолекулярные соединения» более общий, чем термин «полимеры», ибо последний подразумевает в структуре макромолекулы мономер только одного вида, тогда как высокомолекулярные соединения во многих случаях образованы различными по природе и составу мономерами.

Известны высокомолекулярные соединения *органические*, *неорганические* и *элементоорганические*. В свою очередь в органических полимерах в зависимости от происхождения различают *природные* (белок, крахмал, целлюлоза, каучук), *синтетические* (полиэтилен, стирол, капрон и пр.) и *природные модифицированные* полимеры, т. е. получаемые из природных путем их химической обработки, например ацетилцеллюлоза — сложный эфир целлюлозы, известный в виде ацетатного шелка.

Полимеры получают с помощью реакций *полимеризации* и *поликонденсации*.

§ XII.18. Полимеризация радикальная и ионная. Цепной и ступенчатый механизмы реакции

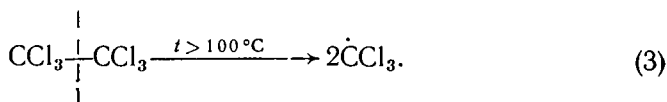
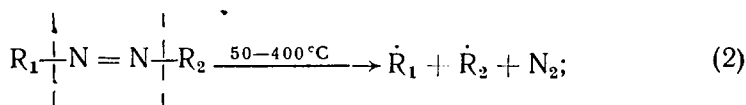
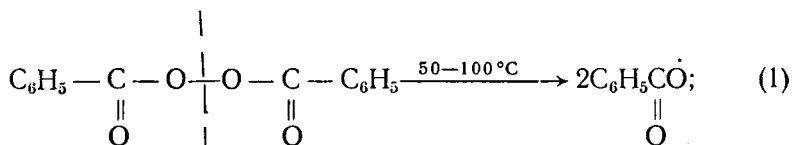
Полимеризацией называют реакцию образования высокомолекулярного вещества M_n из молекул мономера M путем их соединения ($nM \rightarrow M_n$) за счет разрыва в них кратных связей или циклов. Полимеризация не сопровождается выделением побочных продуктов, а состав макромолекул M_n не отличается (за исключением концевых групп) от состава молекул мономера.

Различают *радикальную* и *ионную полимеризацию* в зависимости от природы активных частиц (радикалы, ионы), участвующих в реакции. Для радикальной полимеризации свойствен *цепной* механизм реакции, для ионной — *цепной* и *ступенчатый*. При цепном механизме образующиеся промежуточные продукты неустойчивы и претерпевают превращение сразу же после их образования. В реакциях со ступенчатым механизмом промежуточные продукты стабильны, а продолжительность их жизни значительна.

Для *радикальной полимеризации* характерны следующие стадии: инициирование реакции (зарождение цепи), рост цепи, передача цепи, обрыв цепи.

Иницируется реакция с помощью свободных радикалов $R\cdot$, т. е. атомных групп, имеющих неспаренный электрон и обладающих высокой реакционной способностью. Свободные радикалы

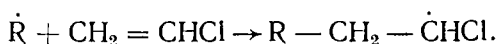
в реакционной среде образуются вследствие распада соответствующих соединений, внесенных туда для этой цели. Такими соединениями (*инициаторами*) являются перекиси (1), азосоединения (2), соединения с ослабленной С — С-связью (3) и пр.:



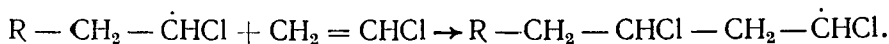
Из соединений (1—3) свободные радикалы образуются в результате термического гомолитического распада. Образование свободных радикалов возможно также за счет диссоциации, вызываемой *фотохимическим* и *радиационно-химическим* воздействием (см. также § VI. 6), либо в *окислительно-восстановительных* реакциях, например



Стадию *инициирования* полимеризации можно изобразить следующим уравнением:

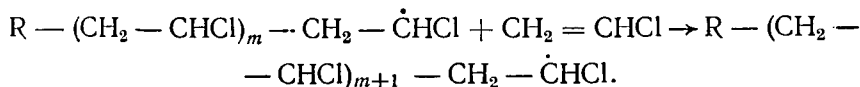


Разрыв двойной связи сопровождается образованием более сложного радикала, который вновь реагирует с молекулой мономера $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$. При этом возникает новый радикал



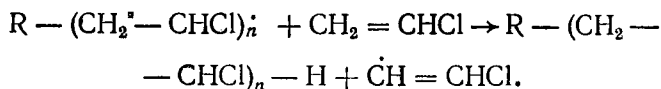
После немногих последовательных актов присоединения молекул мономера радикал можно рассматривать как *макрорадикал*.

Образование макрорадикала и последующий его рост соответствуют стадии *роста цепи*, которую через m актов присоединения можно изобразить схемой

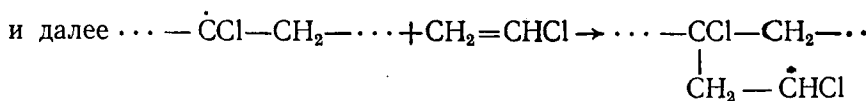
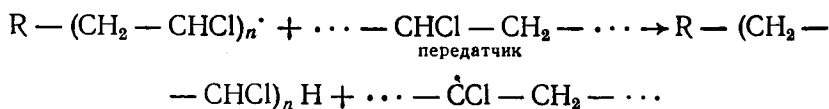


Рост цепи прекращается вследствие передачи цепи или ее обрыва.

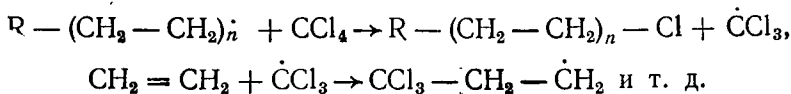
В стадии *передачи цепи* макрорадикал *отрывает* атом или группу атомов от какой-либо молекулы, которая после этого служит *передатчиком* цепи. Передатчиком цепи могут быть молекулы мономера, растворителя или полимерные молекулы. Передача цепи для случая, когда передатчиком являются молекулы мономера, может быть изображена схемой



В результате передачи цепи макрорадикал становится валентно-насыщенным соединением, а молекула передатчика — мономерным радикалом, способным начать новую реакцию. Если в качестве передатчика выступает молекула полимера, то это обуславливает разветвление ее цепи, что видно из следующих схем-реакций:

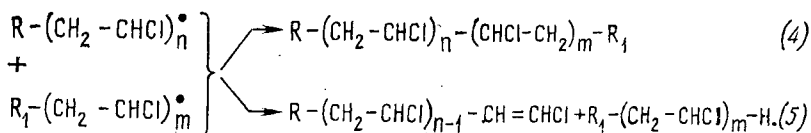


Передача цепи через молекулу растворителя может быть описана следующими уравнениями для полимеризации этилена (растворитель CCl_4):



При этом концевые звенья макромолекул представлены продуктами распада молекулы растворителя. Скорость передачи цепи в данном случае значительно возрастает, а степень полимеризации n снижается. Передатчик цепи в подобном способе синтеза полимеров называется *телогеном*, а полимеризация — *теломеризацией*.

В стадии *обрыва цепи* в системе исчезают активные радикалы, например вследствие их *рекомбинации* (4) или *диспропорционирования* (5):

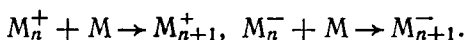


В первом случае образуется одна макромолекула, причем ва-

лентнонасыщенная, во втором — две, из них одна содержит кратные связи. Обрыв цепи наступает также, если радикалы при столкновении с молекулами других веществ заменяются малоактивными радикалами, неспособными инициировать полимеризацию. Такие вещества называются *ингибиторами* полимеризации.

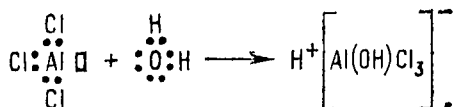
Поскольку обрыв цепи или передача ее может произойти на любой стадии роста цепи, то макромолекулы имеют разную длину, а молекулярный вес полимера не является каким-либо определенным. Это свойство полимеров характеризуется как *полидисперсность*.

Для *ионной* полимеризации характерны промежуточные продукты в виде ионов, ионных пар или поляризованных комплексов. При *цепной ионной* полимеризации реакционноспособный конец растущей цепи может быть заряжен положительно или отрицательно:

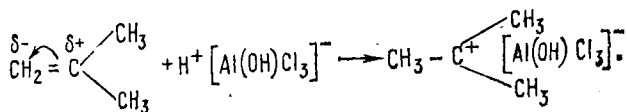


По этой причине различают *катионный* и *анионный* типы ионной полимеризации.

Рассмотрим в качестве примера *цепную катионную* полимеризацию изобутилена при наличии катализатора $AlCl_3$. (Другими катализаторами катионного типа являются BF_3 , $SnCl_4$, H_2SO_4 .) Хлорид алюминия в углеводородных неполярных растворителях в присутствии следов воды стремится достроить шестиэлектронный внешний слой до октета за счет гидроксидов воды, играющий роль *сокатализатора*:



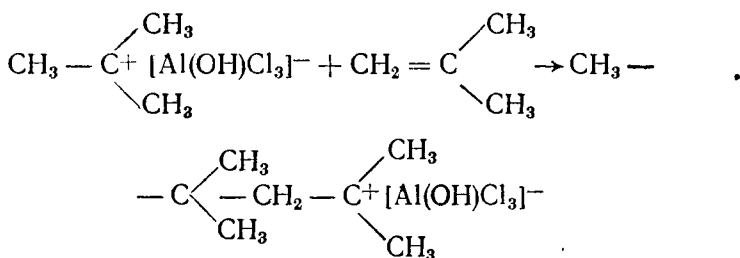
Ионы H^+ инициируют катионную полимеризацию, присоединяясь к молекулам изобутилена и превращая их в катионы:



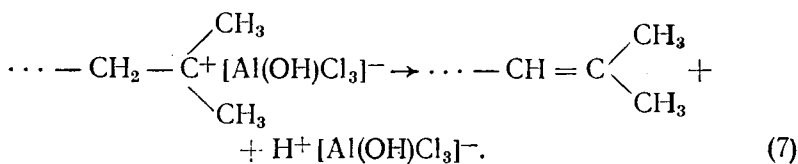
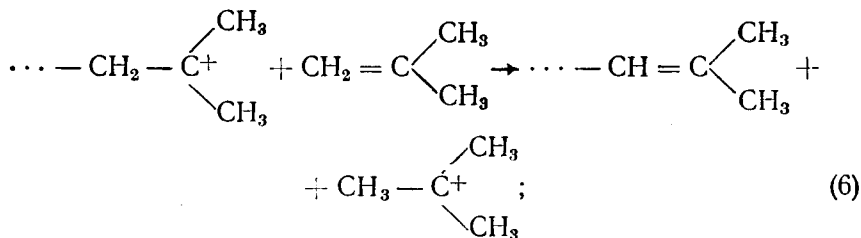
Изобутилен содержит две метильные группировки, которые способствуют смещению электронной плотности у двойной связи (+I-эффект), в результате чего присоединяется протон к CH_2 -группе.

В неполярной или слабополярной среде анион $[Al(OH)Cl_3]^-$, называемый *противоионом*, удерживается в непосредственной близости от катиона карбония, образуя с ним ионную пару. Катион же карбония выполняет роль активного промежуточного продукта:

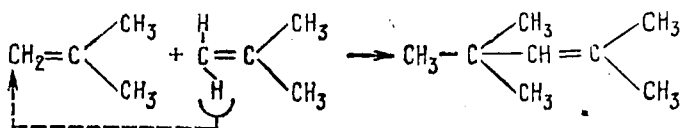
к нему присоединяются в последующей стадии роста цепи молекулы мономера



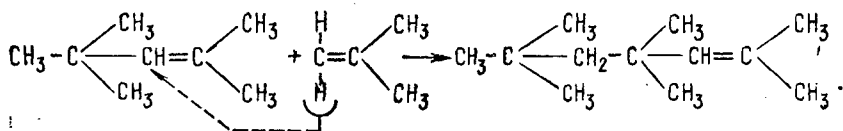
После ряда последовательных присоединений ионом молекул мономера он превращается в *макроион*. Его рост большей частью ограничивается передачей цепи, так как обрыв ее в катионной полимеризации — явление редкое. Передатчиком цепи могут быть молекулы мономера (6), растворителя и противоионы (7):



Полимеризация по *ступенчатому механизму* происходит при миграции атомов или атомных групп. Например, ступенчатая полимеризация того же изобутилена (в присутствии H_2SO_4) сопровождается миграцией атомов водорода:

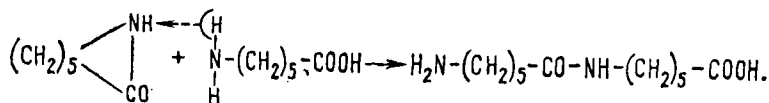
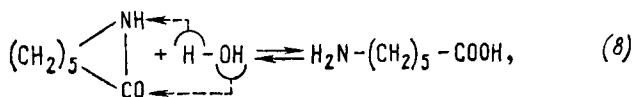


и далее



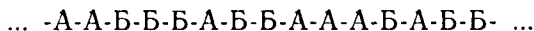
Образующиеся димер и тример изобутилена в приведенных реакциях, а также последующие промежуточные продукты являются валентнонасыщенными частицами, а потому стабильны и могут быть выделены в отличие от цепной полимеризации, где эти продукты короткоживущие.

По ступенчатому механизму полимеризуются лактамы, формальдегид и др. Например, полимеризация капролактама в присутствии воды может быть описана следующими уравнениями:

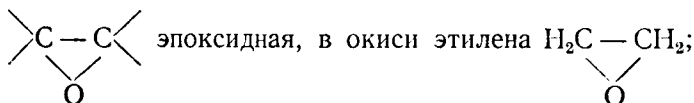
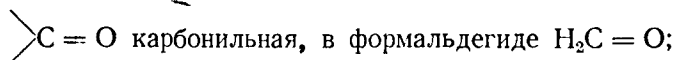
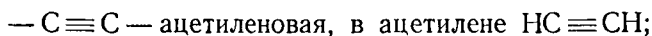
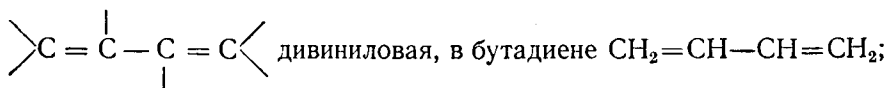
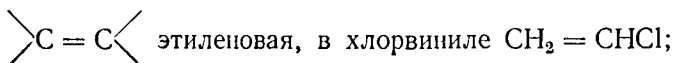


Лактамы образуются в результате легкой циклизации γ -, δ - и ϵ -аминокислот, сопровождаемой отщеплением воды (обратная реакция 8).

Полимеризацию называют *сополимеризацией* (совместной полимеризацией), если макромолекула образуется из двух или более видов мономеров. Полимер, полученный сополимеризацией, именуется *сополимером* в отличие от *гомополимеров*, звенья которых образованы мономером одного вида. Сополимеризация может быть радикальной и ионной. Цепь сополимера, образованная из мономеров А и Б, может быть схематически изображена



Способность мономера к полимеризации обуславливается содержанием в нем атомных групп с кратными связями или циклов, раскрывающихся при реакции. Приведем некоторые из этих типов групп и примеры соответствующих им веществ:



$\text{HN} - \left[\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ - \text{C} - \end{array} \right]_x - \text{CO}$ лактамная, в капролактаме $\text{HN} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO}$;
 $- \text{C} \equiv \text{N}$ нитрильная, в акрилонитриле $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$ и т. д.

§ XII.19. Способы полимеризации

Существует несколько промышленных способов полимеризации: в блоке, в растворе, в эмульсии и суспензии.

Блочная полимеризация осуществляется при нагревании в среде жидкого мономера в отсутствие растворителей. Для ее проведения используются инициаторы радикальной или катализаторы ионной полимеризации. При доведенной до конца полимеризации полимер получают в виде блока (компактной массы), имеющего форму соответствующего сосуда.

При проведении полимеризации *в растворе* в растворителе может растворяться мономер и полимер (лаковый способ) либо только мономер. В последнем случае полимер образует твердую фазу, его можно отделить фильтрованием. При лаковом способе требуется грануляция полимера. В этом методе могут применяться как инициаторы радикальной, так и катализаторы ионной полимеризации.

При полимеризации *в эмульсии* дисперсионной средой является вода, в которой нерастворимы ни мономер, ни полимер. Мономер диспергируется в воде с помощью эмульгаторов. Полимеризацию чаще инициируют окислительно-восстановительными инициаторами, растворимыми в воде, и ведут при низких температурах. Полимер образуется в виде *латекса* — твердой порошкообразной фазы с размером частиц до 0,5 мкм.

В *суспензионной* полимеризации, так же как и в эмульсионной, готовят эмульсию мономера обычно в водной среде. Полимеризацию, однако, инициируют другим способом — радикальными инициаторами, растворимыми в мономере. При этом полимеризация проходит в каждой капле дисперсной фазы как в блоке и полимер образуется в форме гранул размером до нескольких миллиметров.

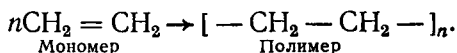
Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки и применяется в зависимости от природы мономера, инициатора и преследуемой цели.

§ XII.20. Синтетические высокомолекулярные вещества, получаемые полимеризацией

В зависимости от структуры мономеров и природы их заместителей мономеры полимеризуются в присутствии инициаторов различного типа. Так, в смеси стирола $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ и метилметакрилата $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO}(\text{OR})$ инициатор катионной полимеризации вызывает полимеризацию только стирола, второй

компонент (метилметакрилат) в ней не участвует. Напротив, при анионной полимеризации полимеризуется метилметакрилат, а стирол остается без изменений. В случае радикальной полимеризации оба мономера полимеризуются, образуя сополимер.

Уравнение реакции полимеризации обычно пишется в сокращенном виде, не отражающем ее механизм, например



Число n называется *степенью полимеризации*, а группировка $[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}]$ — *звеном цепи*.

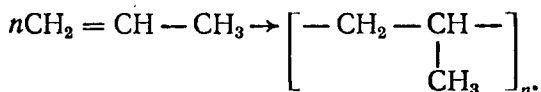
Полиолефины — продукты полимеризации непредельных углеводородов олефинового ряда: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен. По объему производства и сферы применения они занимают одно из первых мест среди других полимеров. Их макромолекулы — линейные цепи с малым количеством ответвлений.

В промышленности *полиэтилен* получают при высоком (до 1500 атм), среднем (30—40 атм) и низком (до 7 атм) давлении. При этом протекает реакция



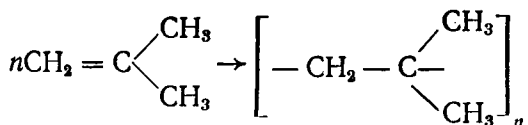
Молекулярный вес, структура и свойства полиэтилена высокого, среднего и низкого давления несколько различны. Однако во всех случаях полиэтилен — хороший диэлектрик, обладает стойкостью к агрессивным средам. Используется для производства оболочек кабелей, пленок, посуды, тары, волокон.

Полимеризацией пропилена получают *полипропилен*



Его физические свойства главным образом зависят от упорядоченности расположения в пространстве групп CH_3 . По этой причине макромолекулы пропилена могут быть изотактической, синдиотактической и атактической структуры (см. § XIII. 3). Полипропилен устойчив к действию кислот и щелочей, а детали из него стойки к истиранию. Используется для производства технических волокон, труб, шестерен, деталей радио- и холодильной промышленности, эластичной и высокопрочной изоляции, посуды и тары.

Полимеризуясь, изобутилен образует *полиизобутилен*



в виде вязкой жидкости (молекулярный вес $< 50\,000$) либо каучукоподобного высокомолекулярного продукта. Полиизобутилен обладает высокими диэлектрическими свойствами и используется для электроизоляции в композициях с натуральным каучуком, полистиролом, полиэтиленом. Жидкий полиизобутилен применяют в качестве присадок к смазочным маслам.

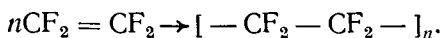
Известны также полимеры на основе галогенпроизводных олефинов — полихлорвинил, политетрафторэтилен и др.

Полихлорвинил получают полимеризацией хлорвинила



Поливинилхлорид используется для производства фасонных изделий, гибких труб, листов (винипласт), пленки, искусственной кожи, текстильных волокон и пр. Изделия из него устойчивы к действию кислот, щелочей, влаги, они могут обрабатываться на станках, свариваться.

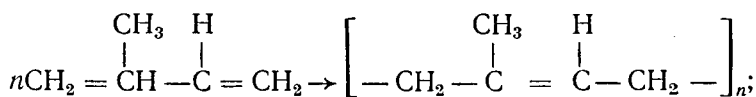
Из тетрафторэтилена полимеризацией получают *политетрафторэтилен*, иначе — фторопласт-4, или тефлон:



Тефлон обладает абсолютной химической стойкостью к кислотам, щелочам, окислительным агентам. Он устойчив даже в «царской водке» (смесь HNO_3 и HCl). Характерное свойство тефлона — малая адгезия к липким веществам, поэтому его применяют в качестве обкладок рабочих органов, имеющих с ними контакт. Тефлон — прекрасный диэлектрик.

Каучуки — высокомолекулярные соединения, получаемые на основе алкадиенов. Известны каучуки натуральный и синтетические.

Натуральный каучук (НК) является полимером изопрена

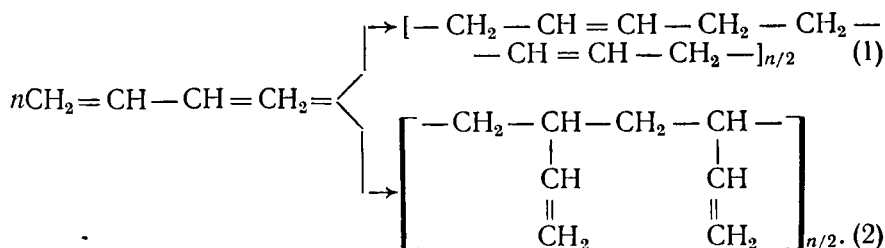


он содержится в млечном соке бразильской гевеи. НК обладает высокой эластичностью и изоляционными свойствами, водо- и газонепроницаем, устойчив во многих агрессивных средах. Растворяется в бензине, бензоле и других углеводородах, образуя вязкие растворы, используемые в качестве клея. Основная область применения — переработка в резину и изготовление шин.

Синтетические каучуки (СК) получают полимеризацией и сополимеризацией мономеров бутадиена, изопрена, хлоропрена, изобутилена, называемых *каучукогенами*. Синтетические каучуки, как и натуральный, имеют самостоятельное значение. СК подразделяют на универсальные (общего назначения) и специальные (морозостойкие, термостойкие, маслбензостойкие и др.). Каучуками общего назначения являются бутадиеновый и бута-

диен-стирольный каучуки. К каучукам со специальными свойствами относятся хлоропреновый, бутадиен-нитрильный (маслобензостойкие), кремнийорганические и фторкаучуки (термостойкие) и пр.

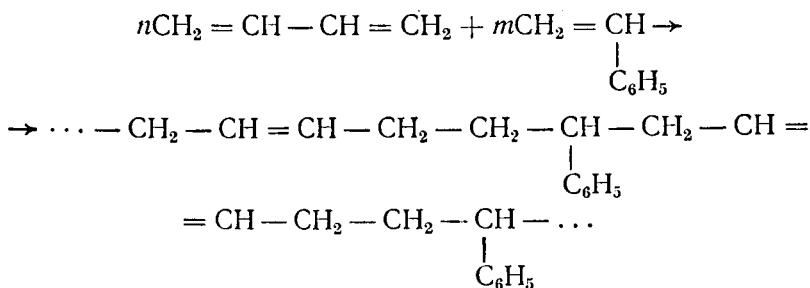
Полибутадиен (бутадиеновый каучук) — продукт полимеризации бутадиена смешанной структуры:



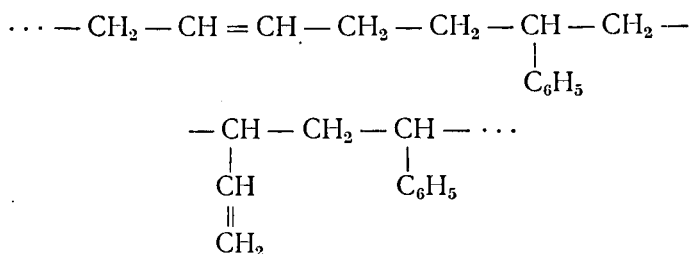
В структуре (2) половина двойных связей находится в боковых ответвлениях.

Один из способов получения каучука из бутадиена под действием натрия (так называемый натрий-бутадиеновый каучук, СКБ) впервые разработан в СССР на основе работ С. В. Лебедева, и в 1932 г. налажено его промышленное производство.

Совместной полимеризацией бутадиена и стирола получают *бутадиен-стирольный каучук* (СКС):



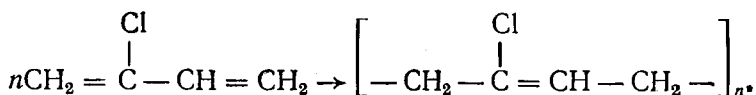
или



Бутадиен-стирольный каучук выпускается нескольких разновидностей: СКС-30 (с содержанием 30% стирола) — универсаль-

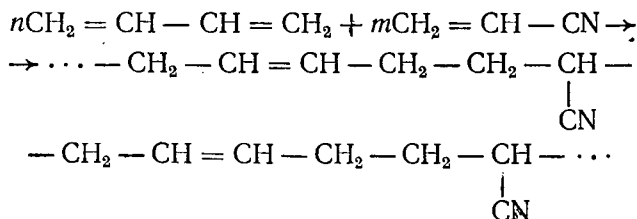
ный каучук, СКС-10 (10% стирола) — морозостойкий каучук и т. д.

Полихлоропрен, или хлоропреновый каучук (неопрен), — продукт полимеризации 2-хлор-1,3-бутадиена:

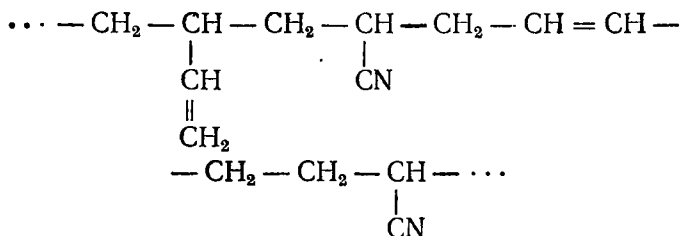


Неопрен очень стоек к воздействию озона, солнечного света, растворов щелочей. Растворяется в толуоле, ксилоле; концентрированные кислоты его разрушают. Стойкость к термоокислительным и атмосферным воздействиям определяет области его применения: изготовление наружной оболочки кабелей, транспортных лент, прокладок, деталей обуви, клеев и пр.

Продуктом совместной полимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты является *бутадиен-нитрильный* каучук (СКН):



или

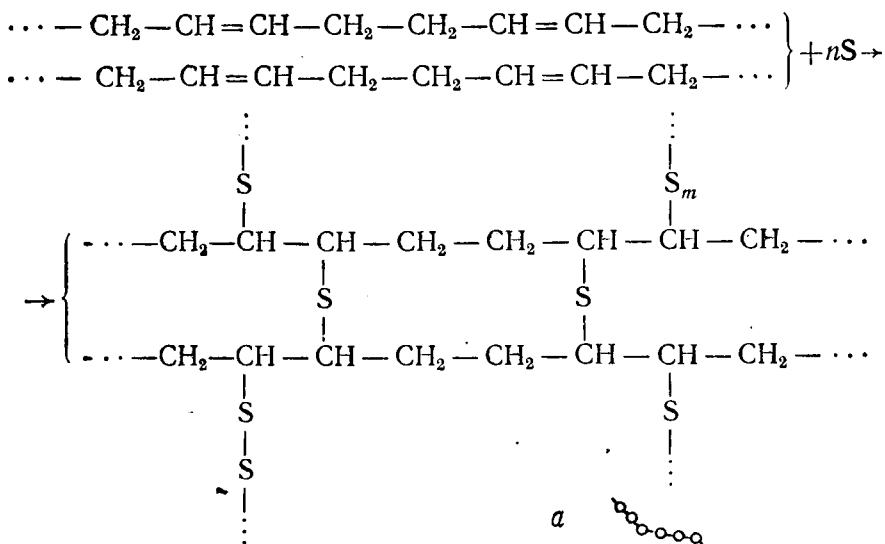


Наличие сильно полярной группы $\text{C}\equiv\text{N}$ делает его стойким в среде неполярных жидкостей. По этой причине он используется для изготовления резиновых деталей, работающих в бензине, минеральных маслах и т. п.

Сырые каучуки пластичны, они обладают высокой тягучестью в результате «скольжения» друг по другу линейных макромолекул, у них повышенная способность к набуханию. Необходимые физико-механические свойства, и в частности эластические (см. § XIII.1), каучуки приобретают вследствие *вулканизации* — процесса поперечного «сшивания» линейных макромолекул вулканизирующими агентами, прежде всего серой. В результате вулканизации сырые каучуки превращаются в *резину* (0,5÷5% серы) или неэластический материал *эбонит* (20—50% серы). Резина

при этом приобретает способность к высокоэластическим обратимым деформациям (до 100% и более). Эбонит — твердый материал, хороший изолятор, стоек к действию кислот. Из него изготовляют тару аккумуляторных батарей, панели электрощитов и пр.

Макромолекулы в каучуках, содержащих двойные связи, сшиваются по месту двойных связей, что видно из схемы вулканизации полибутадиена:



Сшивание происходит во всех трех направлениях, в результате чего из *линейного* полимера образуется *сетчатый* (пространственный) полимер (рис. XII.3, в). В сетчатом полимере становится невозможным выделить какую-либо макромолекулу. В процессе вулканизации одновременно со сшиванием идет частичная *деструкция* полимера (разрыв цепей, отрыв боковых ответвлений, образование свободных радикалов и т. д.), поэтому межмолекулярные поперечные связи имеют различный характер — C—C—, —C—S—C, C—S_m—C.

Различают *горячую* вулканизацию (применение серы, повышенная температура, давление), *термовулканизацию* (нагревание до температур 200° С в отсутствие вулканиза-

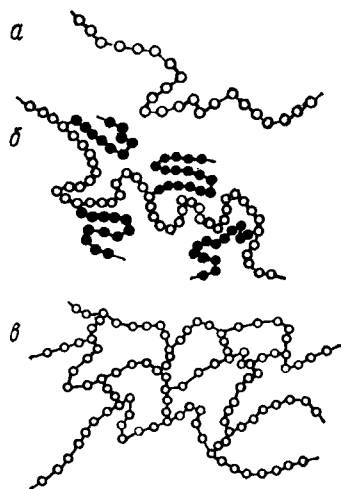
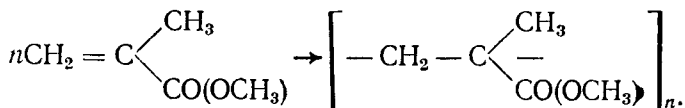


Рис. XII.3. Схематическое изображение различных видов полимеров:

а — линейный; б — разветвленный (основная цепь изображена светлыми кружочками, привитые — затумешанными); в — сетчатый.

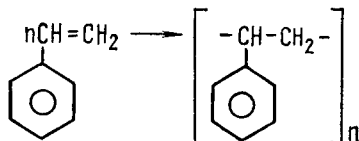
торов), *холодную* (воздействие на изделие раствором S_2Cl_2 в сероуглероде, температура $\approx 20^\circ C$) и *радиационную* (воздействие ядерного излучения).

Полиметилметакрилат (оргстекло, плексиглас) — продукт полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты



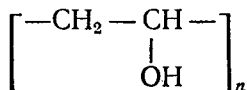
Плексиглас выпускается в виде листов, блоков; он водостоек, обладает хорошей атмосферостойкостью; обрабатывается на станках, легко склеивается при применении растворителей (дихлорэтан, бензол, ацетон, уксусная кислота). Используется в качестве небьющегося стекла в авиационной, автомобильной промышленности, медицине, сельском хозяйстве и т. д.

Полистирол — продукт полимеризации стирола

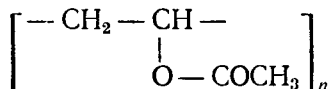


Полистирол стоек к воде, кислотам, щелочам, спиртам, но растворяется в ароматических углеводородах, набухает в бензине. Как диэлектрик используется в электротехнической промышленности. Из него изготавливают изоляционную пленку **стирофлекс** и **полифлекс**, облицовочную плитку, пенопласт, листы и пр. Используется как сополимер для производства каучуков. Полистирол хрупок, но блок-сополимеры и привитые сополимеры на его основе ударопрочны.

Поливиниловый спирт



не может быть получен полимеризацией винилового спирта, так как последний в свободном виде не существует (см. § XII.12). Поэтому его получают щелочным или кислотным гидролизом (омылением) сложных поливиниловых эфиров, например поливинилацетата

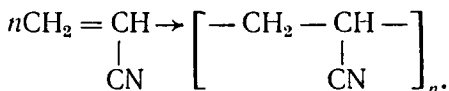


в свою очередь получаемого полимеризацией винилацетата. Подобное получение одного полимера из другого носит название *полимераналогичного превращения*.

Поливиниловый спирт стоек к большинству органических растворителей, специальной обработкой ему сообщают водостойкость. Широко используется для выработки волокон под названием *винол*, пленок, отличающихся высокой газонепроницаемостью, эластичных маслостойких труб, эмульгаторов и т. д.

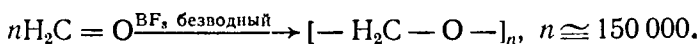
Поливинилацетат служит сырьем для изготовления адгезивов (клеев), поскольку ему свойственна высокая адгезия к стеклу, коже, тканям. Используется в качестве сополимера акрилонитрила при получении волокон.

Полиакрилонитрил — продукт полимеризации акрилонитрила



Характерное его свойство — плохая растворимость в большинстве органических и неорганических веществ и высокая прочность. Основное применение — производство волокон (нитрон — СССР, кашмилон — Япония и пр.)

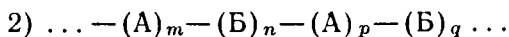
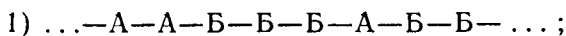
Все рассмотренные выше полимеры *карбоцепные*, т. е. цепи их макромолекул образованы связями —С—С—. Полиоксиметилен (полиформальдегид) является *гетероцепным* полимером, звено цепи которого наряду с углеродом содержит кислород



Он применяется в производстве синтетического волокна, труб, деталей машин (втулки, шестерни, подшипники) и т. д.

При длительном хранении и низкой температуре муравьиный альдегид самопроизвольно полимеризуется, образуя термически неустойчивый линейный полимер ($n=10 \div 100$), называемый *параформальдегидом*.

При сополимеризации (а также при сополиконденсации) получают сополимеры, которые подразделяют в зависимости от структуры на простые (1), блочные (2) и привитые (рис. XII.3, б):



В макромолекуле *простого сополимера* участки цепи, образуемые мономерами А и Б, короткие, они содержат одно или несколько звеньев исходных мономеров.

В *блок-сополимерах* участки цепи, состоящие из какого-либо одного мономера А или Б, достаточно велики (m, n, p, q достигают сотен единиц). Макромолекула как бы состоит из блоков A_m, B_n и т. д. Блок-сополимеры образуются при сополимеризации

полимерных веществ с низкой степенью полимеризации (*олигомеров*) или мономеров и олигомеров.

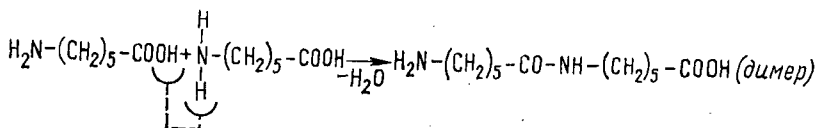
В простых сополимерах сочетаются свойства каждого из полимеров, тем самым возможно ослабление нежелательных и усиление полезных свойств. Блок-сополимеры по своим свойствам отличаются от простых даже при одинаковых исходных мономерах. Они позволяют в известной мере сочетать противоположные качества, например эластичность и хрупкость (в блок-сополимер полистирола и натурального каучука можно забивать гвозди, не вызывая его растрескивания).

Если линейный полимер подвергнуть механической, ультразвуковой, γ -лучевой деструкции, то вследствие разрыва двойных связей, отрыва некоторых атомов или групп атомов макромолекула превращается в полимакrorадикал. В среде мономера или полимера другой природы к такой макромолекуле прививаются боковые цепи (см. рис. XII.3, б). Образуется *привитой сополимер* (*графт-сополимер*). Прививание может происходить также при передаче цепи, при растворении полимера в мономере, термическом воздействии.

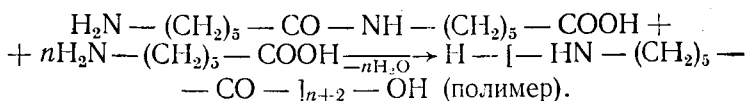
Химическую прививку чаще всего производят для уменьшения хрупкости основного полимера или усиления его упругих свойств. Такие сравнительно жесткие и хрупкие полимеры, как полистирол и винипласт, в результате прививки эластомеров (см. § XIII.5) становятся ударопрочными. Прививанием можно сообщить полимерам и другие свойства: повышенную теплостойкость, поверхностную твердость и т. д. Поэтому сополимеры представляют собой своеобразные сплавы.

§ XII.21. Реакция поликонденсации и способы ее осуществления

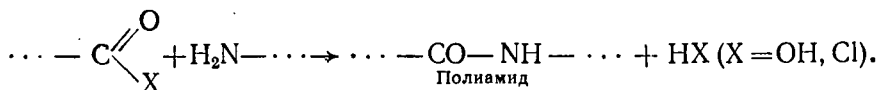
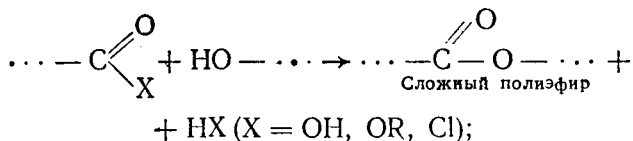
Образование макромолекул за счет взаимодействия функциональных групп би- и полифункциональных мономеров, сопровождающееся выделением низкомолекулярных побочных продуктов (H_2O , HCl и др.), называется *реакцией поликонденсации*. Такова, например, многократно протекающая реакция между молекулами ϵ -аминокапроновой кислоты



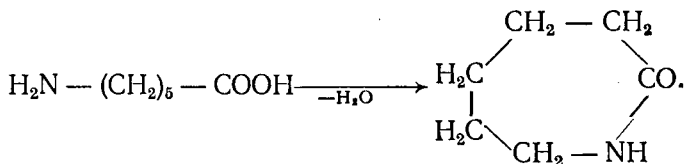
и далее



В реакцию поликонденсации могут вступать самые различные функциональные группы, например



Если конденсирующийся мономер (мономеры) содержит в своем составе только две функциональные группы, то образующиеся макромолекулы имеют линейную структуру, а поликонденсация называется *линейной*. Однако при поликонденсации образуются и циклические продукты, например для ϵ -аминокапроновой кислоты



Циклические продукты образуются преимущественно, если возможно образование 5- и 6-членных циклов.

При наличии трех и более функциональных групп у мономеров продуктом поликонденсации является сетчатый (трехмерный) полимер, например мочевиноформальдегидная смола сетчатой структуры (резит, см. § XII.22). Поликонденсация в этом случае называется *трехмерной*.

Выделение побочных продуктов при поликонденсации обуславливает несовпадение элементарных составов полимера и исходных соединений, чем поликонденсация отличается от полимеризации. По этой же причине различаются по составу мономеры и звенья цепи полимера. Поликонденсация сходна по механизму с ионной полимеризацией: и в той и другой возможно выделение промежуточных продуктов, характеризующихся стабильностью.

Поликонденсация осуществляется как между отдельными мономерами, так и между мономерами и макромолекулами, успешными образоваться в системе. Значит, поликонденсация теоретически должна завершаться формированием одной гигантской полимерной молекулы. Но поскольку процесс поликонденсации обычно проводят при нагревании или с использованием необходимых катализаторов, например минеральных кислот при получении сложных полиэфиров, то высокие температуры и наличие минеральных реагентов создают условия для течения побочных

реакций окислительной и термической деструкции. Это приводит к образованию нереакционных или монофункциональных соединений, способных остановить развитие реакции поликонденсации. Следствием этого является уменьшение молекулярного веса.

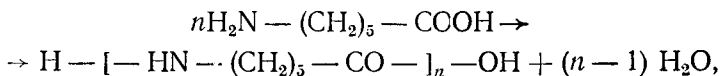
Линейную поликонденсацию в основном осуществляют в расплаве исходных реагентов либо на границе раздела фаз. Поликонденсация в *расплаве* проводится при температуре 200—280°С в атмосфере инертного газа, чтобы предотвратить окислительную деструкцию. На последних стадиях процесса создают вакуум с целью увеличения молекулярного веса полимера и удаления низкомолекулярных фракций. Этим способом получают полиамиды, полиэферы и пр. Для проведения поликонденсации *на границе раздела фаз* используют две несмешивающиеся жидкости, например воду и органический растворитель, в которых растворяют исходные вещества, подвергаемые поликонденсации. При контакте в межфазном пространстве мономеры реагируют, образуя полимер. При этом тонкий слой полимера, например полиамида, можно выделить из реакционной среды в виде пленки или жгута. Этот метод не требует перевода реагента в расплав и позволяет получать полимер высокого молекулярного веса.

Сетчатые полимеры трехмерной поликонденсации неплавки.

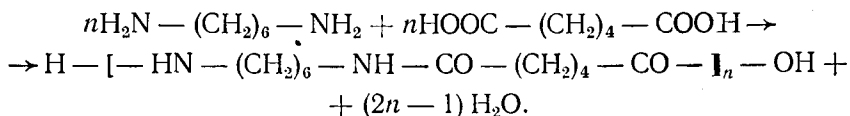
§ XII.22. Синтетические высокомолекулярные вещества, получаемые поликонденсацией

К синтетическим высокомолекулярным веществам, получаемым поликонденсацией, относятся полиамиды, фенол- и мочевиноформальдегидные смолы, полиэтилентерефталат, карбин и др.

Полиамиды — гетероцепные полимеры, содержащие повторяющуюся амидную группировку — CONH — в основной цепи макромолекулы. Для их производства наряду с другими соединениями используют аминокарбоновые кислоты и диаминны. Например, из ϵ -аминокапроновой кислоты получают *поли- ϵ -капроамид*



а из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты — *полигексаметиленадипамид*

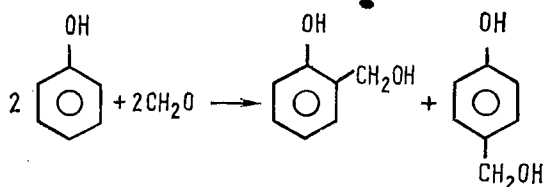


Поликонденсация в этих двух случаях отличается числом исходных мономеров. Поликонденсация, в которой участвует только один мономер, называется *гомополиконденсацией*, а если два или более — *гетерополиконденсацией*.

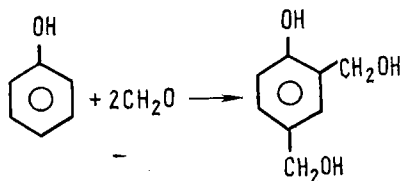
Волокно из поли-ε-капроамида называется капроном; капроновыми именуют также детали, изготовленные из смолы поли-ε-капроамида. Волокно и ткани из капрона негниющие и имеют высокую прочность, а детали (шестерни, подшипники, втулки) по ряду свойств выгодно отличаются от металлических. Капрон устойчив к действию щелочей и разбавленных кислот. Полиамидная смола из полигексаметиленадипамида используется для производства волокон (и тканей), называемых анидом (нейлоном, СССР) или нейлоном 66 (США).

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) — продукт поликонденсации фенола с формальдегидом. Природа ФФС различна в зависимости от молярных соотношений фенола и формальдегида в исходной реакционной смеси и природы катализатора, которым является кислота или основание.

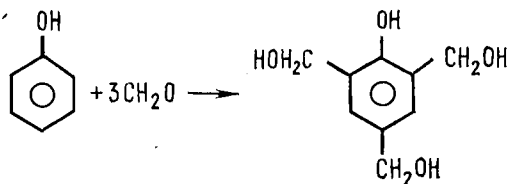
В § XII.12 было показано, что в феноле атомы водорода в орто- и параположениях по отношению к ОН-группе обладают подвижностью и легко замещаются. На первой стадии в реакции фенола с формальдегидом в кислой среде и при эквимолекулярных количествах реагентов образуются изомеры оксибензилового спирта



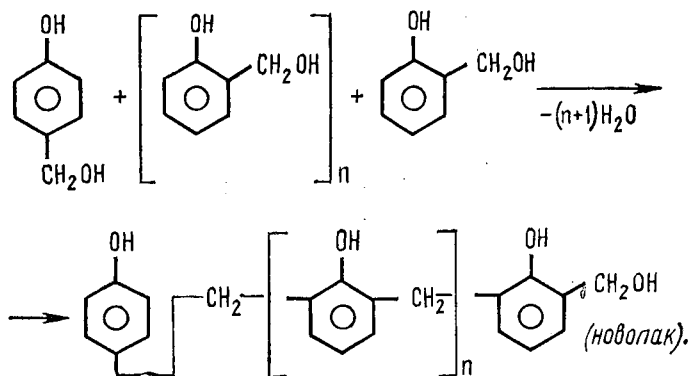
В щелочной среде при этом образуются как оксибензиловый спирт, так и диметиольные производные фенола



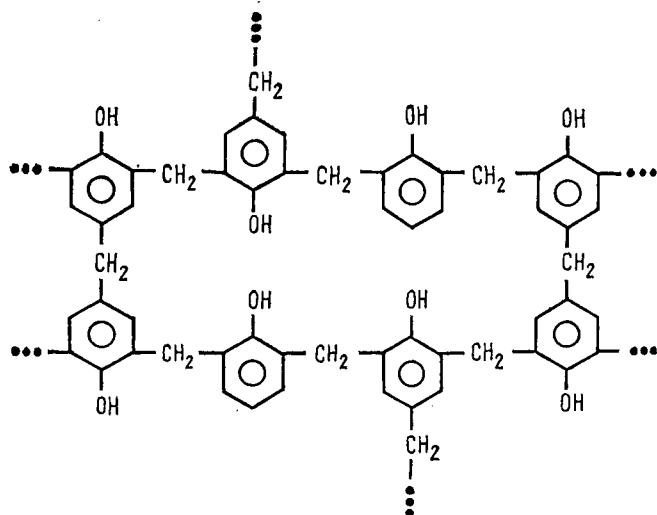
Дальнейшее увеличение формальдегида ведет к образованию триметилолфенолов



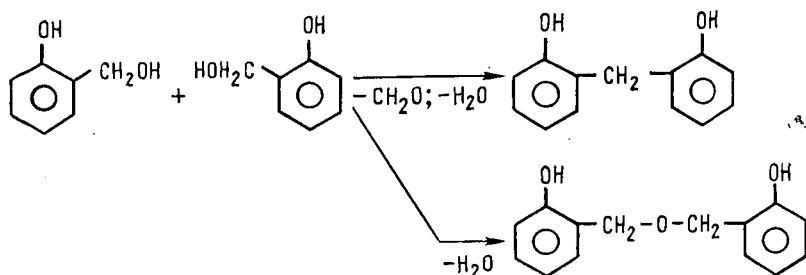
Во второй стадии продукты взаимодействия фенола и формальдегида вступают в реакцию поликонденсации. Оксипбензиловые спирты дают низкомолекулярные ($n=10\div 12$) ФФС линейного строения со случайным расположением мостиков в орто- и пара-положениях (*новолачная смола*):



Поликонденсация ди- и триметилфенолов в конечном счете приводит к образованию полимера сетчатой (пространственной) структуры, например



Поликонденсация может происходить и по иному механизму: посредством взаимодействия между собой метильных ($-\text{CH}_2\text{OH}$) групп разных молекул



Однако эти реакции менее вероятны, чем взаимодействие подвижного водорода бензольного кольца с метилольной группой.

Изменением условий поликонденсации, например охлаждением среды, сдвигом pH, можно приостановить процесс на какой-либо стадии, отвечающей низкомолекулярным продуктам линейной структуры. При $n=6\div 7$ этими продуктами являются *резолы*, твердые вещества, содержащие метилольные группы и сохраняющие способность к последующей конденсации в соответствующих условиях. Увеличение молекулярного веса ФФС за счет конденсации резолов, например при нагревании, ведет к образованию *резитов*. По этой причине резиты называют *термореактивными смолами*, т. е. реагирующими при нагревании.

Способность фенола и формальдегида в разных средах и при различном их мольном соотношении образовывать разнообразные продукты объясняется кинетикой этих реакций. Так, в щелочной среде скорость присоединения альдегидов к фенолу значительно выше скорости поликонденсации, поэтому успевают образоваться ди- и триметилолфенолы, особенно при избытке формальдегида. В кислой среде скорость поликонденсации намного больше скорости взаимодействия фенола с формальдегидом, и едва успевшие образоваться продукты их взаимодействия сразу ввергаются в акт поликонденсации. В последнем случае соотношение скоростей и эквимолекулярные количества реагентов создают предпосылки для образования оксисбензильного спирта, а затем и новолака.

Свойства резолов, резитов и новолаков различны. Резолы — полимеры начальной стадии конденсации, они плавки ($60\text{—}90^\circ\text{C}$), легко растворимы в спирте, ацетоне, что свидетельствует об отсутствии поперечных связей. Резиты — полимеры конечной стадии поликонденсации, образуются в результате поликонденсации резолов. По мере увеличения молекулярного веса утрачивается способность растворяться, набухать, а затем и плавиться при нагревании. Способность растворимых линейных полимеров превращаться при нагревании в нерастворимые сетчатые используется для изготовления ряда клеев. Новолаки не содержат метилольных групп, а потому не могут вступать в реакцию поликонденсации при нагревании. При нагревании они становятся пластичными (*термопластичные смолы*). Однако новолаки могут быть переведены в резиты при нагревании с формальдегидом

вследствие наличия подвижных атомов водорода в бензольных кольцах и образования на их месте реакционных групп.

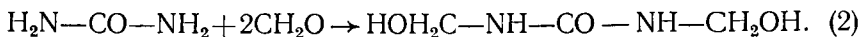
На основе ФФС, именуемых также полиметилефенолами, изготовляют пластические массы самого различного назначения. Их общее название *фенопласты*. (Следует отличать пластмассы от полимеров. Полимер в пластмассах служит связующим началом.) Для их получения резолами пропитывают различные материалы, затем удаляют растворитель и подвергают изделия нагреву (150—200° С) и прессованию. Так получают древесные пластики на основе древесного шпона; текстолит и стеклотекстолит на основе тканей; волокниты, стекловолокниты, асбоволокниты на основе хлопковых очесов, стекловолокна и асбеста; гетинакс на основе бумаги или картона; пресс-порошки на основе графита, древесной муки и т. д.

В последнее время для отверждения ФФС используют ядерное излучение. Обычная древесина, пропитанная резолами и затем обработанная γ -излучением, приобретает декоративный вид, резко повышается твердость и устойчивость ее к воздействию внешней среды. Такая древесина называется модифицированной; у нее большое будущее.

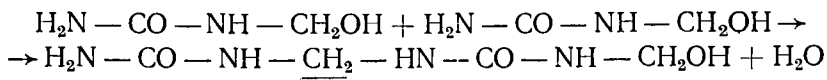
Области применения фенопластов разнообразны: древесные пластики служат заменителем цветного металла при изготовлении втулок, подшипников и пр.; текстолит и гетинакс используются для изготовления приборных электрощитов, текстолит — труб, стеклотекстолит — кузовов машин, волокниты — деталей машин общего назначения, асбоволокнит — тормозных колодок, пресс-порошки — различной фурнитуры и изделий. ФФС, модифицированные совмещением с другими полимерами, приобретают ряд дополнительных свойств: адгезию к металлам, высокую кислотостойкость и пр.

Мочевиноформальдегидные, или карбамидоформальдегидные, смолы (МФС) — продукты поликонденсации мочевины с формальдегидом. Как и в случае ФФС, природа и строение МФС зависят от соотношения исходных реагентов и кислой или щелочной реакции среды.

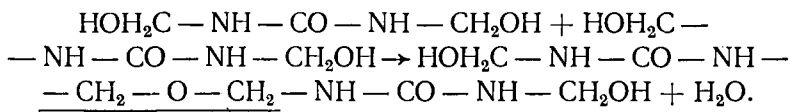
В начальной стадии конденсации реакцию осуществляют в нейтральной или слабощелочной среде при соотношении мочевины и формальдегида 1:1 либо 1:2. Продуктами реакции являются монометилолмочевина (1) или диметилолмочевина (2):



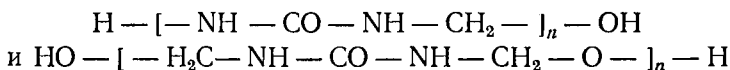
Во второй стадии имеет место конденсация молекул моно- и диметилолмочевины, которая может быть описана схемами:



и

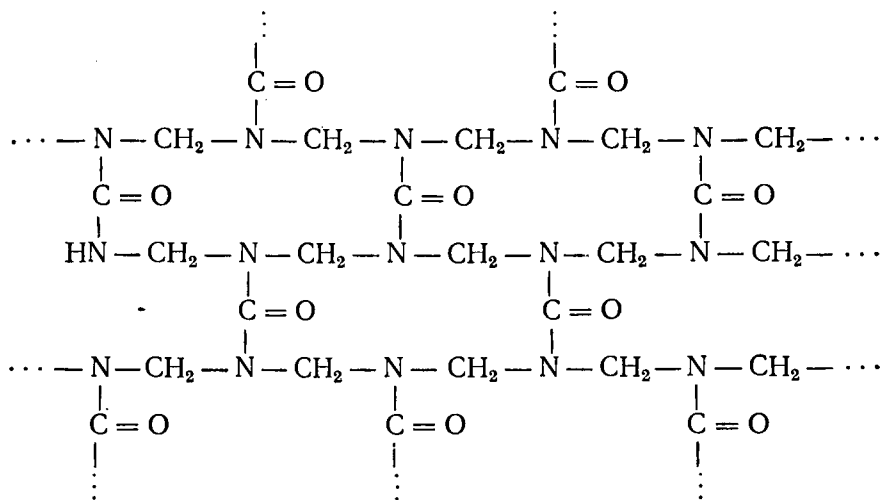


В первом случае молекулы сшиваются метиленовой группой CH_2 , во втором — простой эфирной связью. Образующиеся при этом продукты поликонденсации



имеют линейную структуру макромолекул и при $n=10 \div 20$ являются легкоплавкими твердыми телами, чувствительными к воде или растворимыми в ней.

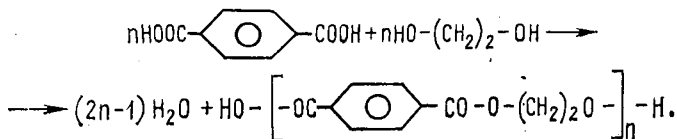
Термореактивную МФС сетчатой структуры, не способную плавиться и растворяться, получают нагреванием (третья стадия) в кислой среде линейных продуктов конденсации, которые сшиваются поперечными связями. При этом диметиленэфирная группа $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ преобразуется в метиленовую $-\text{CH}_2-$ и выделяется формальдегид CH_2O . Структуру термореактивной МФС можно представить схемой



Пластмассы, изготовленные на основе МФС, называются *аминопластами*. Аминопласты — хорошие изоляторы, прекрасно окрашиваются в яркие тона, отличаются высокой светостойкостью и не имеют запаха даже при повышенных температурах. Они стойки к действию спирта, ацетона, бензина, но малоустойчивы к действию воды. По этой причине изделия из аминопластов эксплуатируют в сухих условиях. Из аминопласта (использу-

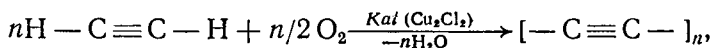
ются пресс-порошки с целлюлозным наполнителем) изготавливают корпуса телефонных аппаратов, штепсели, плафоны, абажуры, облицовочные плитки, дверные ручки и прочую фурнитуру. Слоистый氨基пласт с прослойками ткани, бумаги или древесного шпона используется в качестве строительного и электроизоляционного материала. Пористый карбамидный пластик, называемый *мипорой* (удельный вес 10—20 кг/м³), применяют для тепло- и звукоизоляции.

Полиэтилентерефталат — сложный полиэфир, получаемый поликонденсацией терефталевой кислоты и этиленгликоля:



Используется для производства пленок, отличающихся газонепроницаемостью, а также как основной компонент лавсановых тканей.

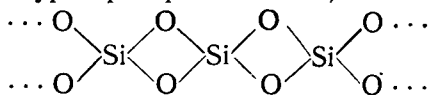
При каталитической окислительной поликонденсации ацетилена получают полимер *карбин*



представляющий собой черный порошок, выдерживающий температуру 2300° С, выше которой переходит в графит. У цепей карбина линейная структура в результате *sp*-гибридизации электронных облаков. Поскольку в алмазе имеет место *sp*³-, а в графите *sp*²-гибридизация, карбин считают третьим аллотропным видоизменением углерода вследствие третьего валентного *sp*-состояния.

§ XII.23. Неорганические полимеры

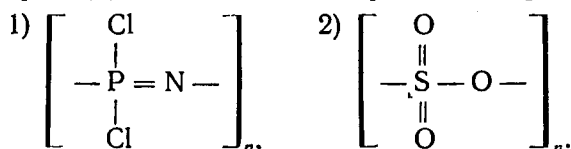
Молекулы многих простых и сложных неорганических веществ представляют собой полимерные образования. Так, например, молекула самородной серы состоит из восьми атомов S₈, вытянутых в зигзагообразную цепь-кольцо. Молекулы фосфора в растворе и парах до температуры 800° С имеют состав P₄ и тетраэдрическую структуру. Кристаллический SiO₂ (кварц) — прочный неорганический полимер, который может быть описан формулой (структура пространственная)



Полимерами является большая часть силикатов и алюмосиликатов — мета- и двуметакремневые кислоты (H₂SiO₃)_n и (H₂Si₂O₅)_n

(см. *ценные решетки*, § VIII.3), асбест, тальк, глины, а также алмаз, графит (см. гл. VIII) и др.

Следовательно, полимеры представляют собой гомоцепные (S_8) или гетероцепные (SiO_2) макромолекулы. Способность образовывать гомоцепные макромолекулы проявляют бор, углерод, кремний, германий, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, сера, селен, теллур, олово. Еще большее число элементов, образующих гетероцепные полимерные макромолекулы. Отметим из них полифосфонитрилхлорид (1) и волокнистый серный ангидрид (2):

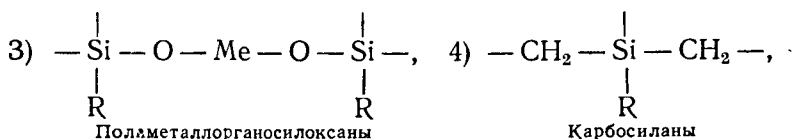
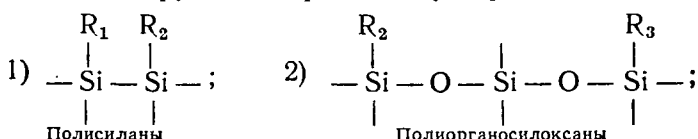


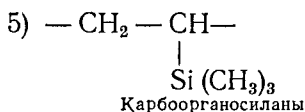
Полифосфонитрилхлорид, как и каучук, обладает эластичностью, поэтому он называется неорганическим каучуком. Его используют как присадку к маслам для сообщения необходимой консистенции, в качестве сальников и пр.

Большинству неорганических полимеров свойственна высокая термостойкость.

§ XII.24. Элементоорганические высокомолекулярные соединения. Кремнийорганические полимеры

Синтетические высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых наряду с углеводородными звеньями и атомами N, O, S, свойственными органическим соединениям, содержат в своем составе атомы элементов неорганической природы (Si, Mg, Li, Sn, Ti, Pb, Al, B, Cu, Zn, Ge, P и др.), носят название *элементоорганических* (ЭОВС). К ним относятся кремний-, магний-, литий-, олово-, титанорганические и другие соединения. Атомы элементов органической природы называют *органогенными* элементами, неорганической — *неорганогенными*. Неорганогенные элементы в одних соединениях участвуют в образовании главной неорганической (1—3) или органонеорганической (4) цепи, обрaмленной углеводородными алкильными или арильными радикалами R, в других — обрaмляют углеродные или иные цепи (5):





ЭОВС, таким образом, по своему составу занимают промежуточное положение между органическими и неорганическими полимерами. По этой причине они сочетают свойства неорганических веществ (прежде всего термостойкость и твердость) с характерным свойством органических полимеров — эластичностью.

Из ЭОВС наиболее известны и изучены кремнийорганические полимеры, в частности *полиорганосилоксаны (силиконы)*, главные цепи которых образованы звеньями $\text{Si} - \text{O}$, именуемыми силоксановыми (от лат. *Silicium* — кремний и *Oxygenium* — кислород, *silox'*ановые). Одним из способов получения полиорганосилоксанов является гидролитическая конденсация, т. е. конденсация, вызываемая гидролизом (см. § VII.19). Из полиорганосилоксанов изготавливают каучук, называемый кремнийорганическим, жидкие полимеры (кремнийорганические жидкости), пластмассы, лаки, эмали. Вследствие повышенной прочности связи $\text{Si} - \text{O}$ по сравнению с $\text{C} - \text{C}$ ($\approx$ в 1,5 раза) кремнийорганические каучуки более термо- и морозостойки (сохраняют свойства в диапазоне от -100 до 300°C). Свойства полиорганосилоксанов в значительной мере зависят от природы радикалов, обрамляющих главную цепь. Так, введение фенильного радикала C_6H_5 увеличивает твердость и морозостойкость полимера, а при содержании его более 20% лишает полимер горючести; неполярные углеводородные радикалы обуславливают гидрофобные и диэлектрические свойства; виниловая группа $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ сообщает каучуку способность вулканизироваться серой и совмещаться с органическими каучуками и т. д. Обладая водоотталкивающими свойствами, кремнийорганические жидкости используются для гидрофобизации тканей, кожи, бумаги, рабочих органов машин, строительных материалов и др. Они весьма эффективные пеногасители, способные подавлять пенообразование уже при соотношении 1 : 10^6 . Маслообразные полиорганосилоксаны применяются в качестве низко- и высокотемпературных ($-70 \div 200^\circ\text{C}$) смазок. На основе полиорганосилоксановых смол изготавливают пластмассы, используемые для производства электроизоляционной аппаратуры, выдерживающей длительный нагрев до высоких температур (8—10 лет при 180°C). Лаки и эмали из полиорганосилоксанов наряду с гидрофобными свойствами обладают высокой светостойкостью, в связи с чем их применяют для сохранения памятников старины.

Для макромолекул кремнийорганических полимеров характерна не только линейная структура, они могут содержать также циклы или быть сшитыми поперечными связями в сетчатый полимер.

ГЛАВА XIII. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полимерам присущи специфические свойства, обусловленные большой длиной макромолекул и в этой связи необычным их поведением.

§ XIII.1. Форма, гибкость и структура макромолекул. Эластичность полимеров

Как указывалось в гл. XII, макромолекулы полимеров бывают линейными, разветвленными и сетчатыми. В линейных макромолекулах имеет место внутреннее «свободное» вращение (точнее, вращательные колебания) атомов и групп атомов вокруг ординарных связей при сохранении валентных углов (рис. XIII.1). При этом может образоваться множество (тем больше, чем длиннее цепь) различных изомерных структур, называемых *конформациями* (см. также § IV.14), в результате чего форма цепных молекул постоянно меняется.

Совершенно свободного вращения в макромолекулах не существует из-за пространственных помех и возникающих вследствие этого сил отталкивания. Однако поворот вокруг связей на некоторый угол всегда возможен. Поэтому полный (360°) поворот одного атома углерода по отношению к другому достигается лишь через определенную длину цепи, отрезок которой называют *сегментом*. Сегмент, таким образом, есть свободно-вращающийся элемент цепи. В макромолекулах различных полимеров сегмент содержит $15 \div 100$ и более звеньев. Реально сегмент не существует.

Способность макромолекул изменять свою форму характеризуется свойством *гибкости*. В предельном состоянии линейные

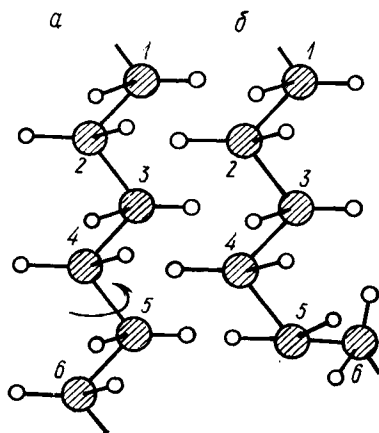


Рис. XIII.1. Схема конформационного изменения в макромолекуле полиэтилена:

a — распрямленная форма; *б* — изогнутая форма в результате внутреннего вращения (поворота) на 180° вокруг связи C_4-C_3 . Заштрихованные шары — атомы углерода.

макромолекулы имеют форму вытянутой нити или клубка (*глобулы*). Однако наиболее присущи им промежуточные конформации большей частью беспорядочно изогнутой (скрученной) формы.

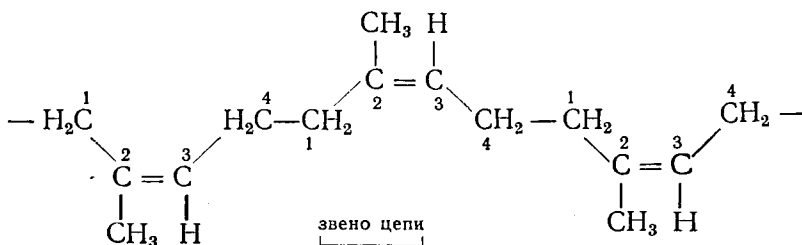
Поскольку существует лишь одна выпрямленная конформация макромолекулы (см. например, рис. XIII.1, а), а свернутых огромное множество, то изгиб и скручивание цепей макромолекул — вероятный процесс. Это также следует из того, что скручивание цепей увеличивает беспорядок системы и создает условия для большей свободы движения макромолекул (изменение энтропии $\Delta S > 0$).

При приложении к полимеру растягивающих усилий макромолекулы в большей или меньшей мере распрямляются за счет конформационных переходов, а после прекращения воздействия вновь скручиваются. Наблюдающиеся при этом *обратимые* деформации растяжения достигают огромных величин (сотни процентов), что не характерно для обычных неполимерных тел. Эта их особенность, присущая только полимерам, именуется *высокоэластическим* свойством.

При переходе от линейных макромолекул к разветвленным и затем к сетчатым эластические свойства становятся все менее выраженными. У сетчатых полимеров эластичность проявляется лишь в случае, если ячеек сетки образованы достаточно длинными и гибкими отрезками цепей макромолекул (резины). По мере того как ячейки сетки уменьшаются, а сегменты макромолекул постепенно утрачивают способность независимо перемещаться, сетчатая структура становится все жестче и в пределе происходит отверждение полимера (каучук → эбонит, резолы → резиты).

Структура линейных макромолекул может быть *регулярной* и *нерегулярной*.

В регулярных структурах звенья цепи образованы одним или несколькими мономерами (причем каждый определенной конфигурации), чередование которых в цепи закономерно. Проследим это на примере типичного регулярного полимера — натурального каучука

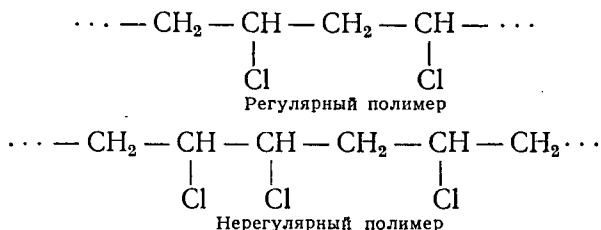


Звенья цепи, образованные изопреном, правильно чередуются, всякий раз присоединяясь в положении 1—4, т. е. «голова к хвосту». Регулярность строения проявляется и в том, что мономерное звено $C_1 \div C_4$ представляет собой одну и ту же стереоизомер-

ную цисконфигурацию. Стереоизомером натурального каучука является гуттаперча; звенья ее цепи имеют трансконфигурацию изопрена. Для других полимеров различный тип конфигурации звена может быть обусловлен также наличием в нем асимметрического атома углерода (см. § XIII.3).

Полимеры регулярной структуры, подобные натуральному каучуку, у которых имеет место правильно повторяющееся *пространственное* расположение атомов или групп атомов, называются *стереорегулярными* или пространственно регулярными.

Если в цепи макромолекулы бессистемно чередуются звенья (мономеры присоединяются то «голова к хвосту», то «голова к голове») либо бессистемна пространственная конфигурация звеньев, полимер имеет нерегулярную структуру. Первое ведет к тому, что на различных участках цепи такого полимера между одноименными заместителями не соблюдается одинаковое расстояние, а это характерно для регулярных полимеров, например



Второе служит причиной того, что отсутствует правильно повторяющаяся пространственная ориентация заместителей.

Регулярность строения сильно сказывается на физико-механических и других свойствах полимеров. Макромолекулы регулярного строения способны более плотно упаковываться, достигая при этом максимального сближения цепей, что в свою очередь обуславливает возможность образования между ними водородных связей и наиболее эффективного проявления межмолекулярных сил. Регулярность структуры макромолекул — одно из необходимых условий кристаллизации полимеров, поскольку формирование системы с дальним порядком расположения макромолекул в пространстве, которая отвечает кристаллической, может иметь место лишь при соблюдении этого условия.

§ XIII.2. Структура аморфных и кристаллических полимеров. Ориентированные полимеры

Линейные полимеры могут быть как аморфными, так и кристаллическими; пространственные (сетчатые) — только аморфными.

Гибкость линейных макромолекул и их стремление к уменьшению своей поверхности и максимальному насыщению сил,

действующих между ее функциональными группами, в разбавленных растворах приводят к преимущественному образованию *глобул*, в более концентрированных — *пачек*, представляющих собой ассоциации макромолекул. Пачка состоит из нескольких десятков (или даже сотен) приблизительно параллельных цепей макромолекул, расположенных таким образом, что концы их находятся в разных местах пачки, отчего длина пачки намного больше отдельных макромолекул. В пачке каждая отдельная макромолекула утрачивает свою индивидуальность. Пачки медленно, но непрерывно возникают как флуктуационные образования и также медленно распадаются. Продолжительность существования пачек достаточно велика, что позволяет считать их устойчивыми структурными образованиями. Глобулы и пачки представляют собой *первичные* соответственно глобулярные и *фибриллярные надмолекулярные* структуры (или *макроструктуры*).

Первичные макроструктуры не являются кристаллическими структурами. Это — структурные элементы, в которых наблюдается лишь начальная степень упорядоченности (ближний порядок), способная внутри самой пачки еще совершенствоваться (например, по взаимному расположению осей макромолекул, их продольному сдвигу, приобретению ими новых конформаций и т. д.). Первичные надмолекулярные структуры свойственны аморфным полимерам, в которых пачки могут образовывать более сложные надмолекулярные структуры в виде многократно изогнутых или глобулированных пачек, а также в виде сочетания пачек в фибриллы. При более высокой упорядоченности пачек они могут приобретать правильные геометрические формы, напоминающие огранку кристаллов. Однако при этом кристаллизация (фазовый переход) не наступает, так как пачки представляют собой набор макромолекул различных конформаций. Это в свою очередь ведет к наличию неоднородностей и возникновению внутренних напряжений и, как результат, переменной форме пачек, из которых кристаллическая структура не может быть образована.

Пачки и глобулы в кристаллические формы переходят только в соответствующих условиях. Так, для образования глобулярных кристаллических структур белка в жидкой среде необходимо, чтобы макромолекулы имели одинаковый молекулярный вес и размер и были свернуты в однотипные глобулы. Затем глобулы укладываются в трехмерном порядке, образуя кристалл. Кристаллизация пачек происходит лишь при *высшей степени* упорядочения их структуры, предполагающей набор макромолекул регулярной структуры, т. е. упорядоченных конформаций, и их наиплотнейшую упаковку. Такая структура (кристаллические пачки) может образоваться только в высокоэластическом состоянии полимеров (см. § XIII.5), при котором возникает подвижность макромолекул, необходимая для правильной ориентации и

перегруппировки как самих цепей, так и их звеньев с боковыми группами. При этом образуется сравнительно правильная (наличие дальнего порядка) трехмерная кристаллическая решетка, в узлах которой размещаются строго ориентированные звенья цепей.

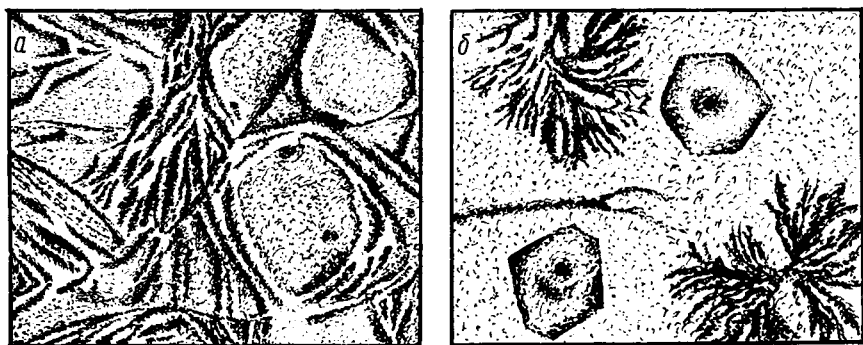


Рис. XIII.2. Различные формы кристаллических структур полимеров (электронно-микроскопический снимок стереорегулярного полиизобутилена):

а — начальная (единичные кристаллические пачки образуют фибриллы); *б* — промежуточная (сферолиты) и конечная (единичные кристаллы в виде многоугольников).

Кристаллизация полимеров — многоступенчатый процесс. *Кристаллические пачки* — это начальная форма кристаллических структур полимеров, сферолиты — промежуточная и конечная форма — *единичные кристаллы* (рис. XIII.2). Кристаллизация может остановиться на любой ступени. Наиболее распространенной формой является сферолитная структура.

Формирование кристаллической пачки связано с появлением поверхности раздела между ней и зоной аморфного окружения, что обуславливает возникновение избыточной поверхностной энергии. Существование кристаллической пачки делается термодинамически невыгодным; в результате появляются складчатые формы: *ленты*, а из лент — *слои* (рис. XIII.3). Таким образом, ленты —

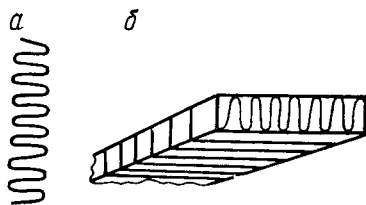


Рис. XIII.3. Складчатые кристаллические формы полимеров:

а — лента; *б* — слой.

следующая ступень надмолекулярной структуры в кристаллических полимерах. Они образуются вследствие складывания сегментов. Пластинки слоев упаковываются накладыванием друг на друга, образуя в конечном счете единичный кристалл. В других условиях из пачек и лент формируются шарообразные структуры — сферолиты. Например, сферолиты могут быть образованы вытянутыми пачками, берущими начало из единого

центра (см. рис. XIII.2, б). Образование сферолитов в пленках ведет к их помутнению и повышению хрупкости. Для предотвращения этого пленки подвергают действию растягивающих усилий, которые мешают их росту.

Кристаллические полимеры поликристалличны, т. е. состоят из множества *кристаллитов*, размер которых достигает нескольких сот ангстрем. Кристаллиты в полимерах, как правило, обладают дефектностью структуры, а кристаллический полимер в целом наряду с кристаллитами всегда имеет неупорядоченные участки (аморфные области, межкристаллитные пространства и т. д.). Поэтому кристаллические полимеры характеризуются *степенью кристалличности*. У полиоксиметиленов она достигает, например, 75%.

Кристаллизация полимеров может протекать при охлаждении расплавов, осаждении из раствора, при растяжении аморфного полимера.

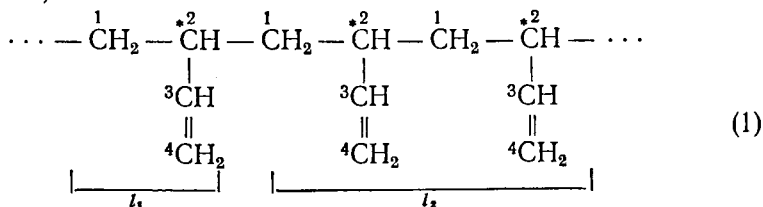
Вытягиванием аморфного полимера в высокоэластичном состоянии (например, при производстве волокон) можно достичь более высокой упорядоченности пачек в результате их преимущественной ориентации в направлении растяжения и взаимной перегруппировки. Вследствие этого образуется *ориентированный полимер*, пачки которого «срастаются» в вытянутые волокноподобные образования — фибриллы. Если условия, достаточны, ориентированный полимер может перейти в кристаллический.

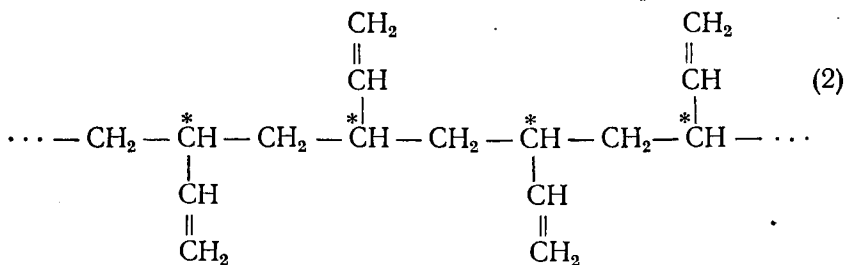
Ориентированные полимеры в направлении вытяжки имеют повышенную механическую прочность по сравнению с неориентированными, что важно в производстве волокон. Ориентация может быть одноосной (волокна) и двухосной (пленки).

§ XIII.3. Стереорегулярные полимеры

Уже отмечалось (см. § XIII.1), что у полимеров, макромолекулы которых содержат двойные связи, возможны геометрические цис-, транс-стереоизомеры. Подобно оптическим стереоизомерам низкомолекулярных веществ (см. § XII.2), у полимеров, если их цепи имеют боковые атомные группы и асимметрические атомы углерода, возможны аналогичные оптический стереоизомеры, называемые *изотактическими* и *синдиотактическими*.

Простыми примерами изо- и синдиотактических полимеров могут служить стереоизомеры полибутадиена (см. также каучуки, § XII.20):





В основной цепи полибутадиена каждый второй атом углерода химического звена, являющийся третичным, асимметричен (*), поскольку связан с четырьмя разными заместителями (H, радикалом $\text{CH}_2=\text{CH}-$ и двумя участками молекулярной цепи различной длины l_1 и l_2). Асимметричность атома углерода позволяет говорить о *D*-, *L*-конфигурациях элементов цепи. *Стереорегулярными* называются полимеры, содержащие одинаковые или различные конфигурации звеньев, но периодически чередующиеся. Полибутадиен (1) имеет регулярную структуру и однотипную пространственную конфигурацию звеньев, причем боковые заместители $\text{CH}_2\text{CH}-$ расположены по одну сторону от плоскости, проведенной через $\text{C}-\text{C}$ -связи цепи. Такие полимеры называют *изотактическими*. Макромолекула полибутадиена (2) образована различными конфигурациями звеньев, однако с соблюдением периодичности их чередования. При этом заместители размещаются по обе стороны от цепи. Такие стереорегулярные полимеры называются *синдиотактическими*.

Стереорегулярные полимеры получают стереоспецифической полимеризацией, применяя для этой цели специальные катализаторы Циглера — Натта.

Полимеры, звенья цепи которых имеют различную конфигурацию и чередуются нерегулярно, называются *атактическими*. Вследствие пространственной нерегулярности структуры они обычно аморфны, имеют меньшую механическую прочность и температуру размягчения, чем соответствующие стереорегулярные полимеры. Стереорегулярные полимеры, напротив, способны кристаллизоваться и потому обладают улучшенными механическими свойствами. Так, изотактический полипропилен — жесткий пластик, температура плавления которого 176°C , а атактический — эластомер (об эластиках и пластиках см. § XIII.5).

§ XIII.4. Метод термомеханического исследования полимеров

Способность тела деформироваться под влиянием механических усилий — характерное физико-механическое свойство. Характер и величина деформации ϵ зависят от температуры T , поэтому деформируемость тел описывают кривыми, построенными

Область III, расположенная выше $T_{\text{тек}}$, отвечает *вязкотекучему состоянию* и характеризуется наличием подвижности как сегментов макромолекул, так и самих макромолекул. Тело под действием сдвиговых напряжений течет как вязкая жидкость, деформация непрерывно и резко возрастает при постоянном напряжении и является необратимой (пластической).

Механизм вязкого течения полимеров отличается от такового для низкомолекулярных веществ. Течение низкомолекулярных жидкостей осуществляется за счет частых перемещений молекул из одного равновесного состояния в другое. При этом молекулы

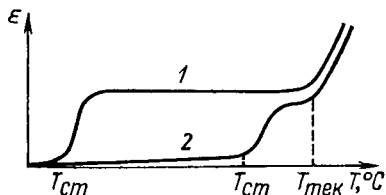


Рис. XIII.6. Термомеханические кривые эластика и пластика.

перемещаются целиком, а не по частям. Молекулы же полимера не могут быстро перемещаться как целые образования из-за их большого размера. Новые положения они занимают путем последовательного перемещения их сегментов (диффузионный механизм течения). В этом случае макромолекулы распрямляются, что ведет к ориентации цепей, возникновению между ними во-

дородных связей и усилению межмолекулярного взаимодействия. При большой длине макромолекул энергия межмолекулярного взаимодействия может превысить энергию химической связи, поэтому на определенном этапе ориентации полимер из текучего при неизменной температуре становится жестким и течение прекращается. Это явление механического стеклования полимеров в изотермических условиях носит название «самозастекловывания» и типично только для полимеров. Самозастекловывание широко используется при формировании полимерных волокон.

Вязкотекучее состояние в технике используется для переработки полимеров в изделия. Для перевода полимеров в вязкотекучее состояние наряду с нагреванием применяют растворение, пластификацию.

По величине температурного интервала высокоэластичного состояния полимеры подразделяют на *эластики* (эластомеры) и *пластики* (пластомеры). У эластиков, например у мало «сшитой» мягкой резины, этот интервал достаточно широк и захватывает обычные температуры (кривая 1, рис. XIII.6); у пластиков (кривая 2) интервал $T_{\text{ст}} - T_{\text{тек}}$ узок и смещен в область повышенных температур. В обычных условиях пластик — жесткое тело, эластик — каучукоподобен.

Способность тел переходить в новое физическое состояние, называемое высокоэластичным, — отличительный признак полимерного состояния. Эта способность приобретает телом при некоторой достаточно большой молекулярной массе, когда возникает подвижность сегментов макромолекул.

§ XIII.6. Релаксационные явления в полимерах

Термин «релаксация» означает затухание, ослабление, «рас-сасывание». Механические свойства аморфных полимеров, свя-занные с их деформацией, существенно обусловлены течением релаксационных процессов, проявляющихся прежде всего в ре-лаксации напряжения и релаксации деформации.

Если линейный полимер подвергнуть вытягиванию, то макро-молекулы из скрученной формы, которая присуща устойчивому равновесному состоянию, переходят в вытянутые, что соответствует новому состоянию равновесия, ха-рактеризуемому стационарным (установившимся) режимом в на-пряженном образце. Этот переход осуществляется не мгновенно, а *во времени*, что обусловлено невоз-можностью макромолекул быстро принимать новые положения вслед-ствие большой их длины и изогну-тости. По этой причине деформация развивается путем последователь-ного перемещения сегментов цепей. Процессы перехода системы из одного равновесного состояния в другое, протекающие во времени, называются *релаксационными*.

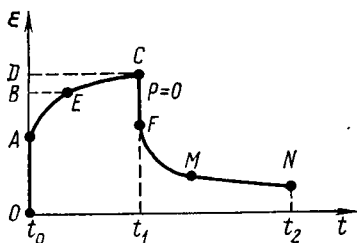


Рис. XIII.7. Кривая зависи-мости деформации ϵ линейного по-лимера от времени t при дей-ствии постоянной нагрузки (участок $OAEC$) и после ее сня-тия ($CFMN$).

Если в быстро деформированном, например растянутом, образце поддерживать деформацию ϵ постоянной, то напряже-ние σ в нем будет уменьшаться в результате преодоления внут-реннего трения и перестройки структуры, ведущей к состоянию равновесия. Это явление носит название *релаксации напряжения*. Время, необходимое для уменьшения напряжения в 2,7 раза при неизменной деформации, называется *временем релаксации* (2,7—основание e натуральных логарифмов).

С другой стороны, рост во времени деформации образца ли-нейного полимера, испытавшего быструю деформацию под дей-ствием нагрузки, при сохранении постоянной величины напряже-ния именуется *релаксацией деформации* (*ползучестью*).

Описанные релаксационные явления могут быть иллюстриро-ваны (с известной степенью упрощения) кривой кинетики дефор-мации (рис. XIII.7). При приложении к полоске полимера на-грузки P (точка O) почти мгновенно развивается деформация OA (упругая деформация), и далее при постоянном напряжении σ деформация увеличивается во времени $t_0 - t_1$ (релаксация де-формации). На участке AEC деформация обусловлена как рас-прявлением цепей макромолекул (эластическая деформация AB), так и взаимным скольжением их друг по другу (деформация тече-

ния BD). После распрямления макромолекул при вязком течении система приходит в новое состояние равновесия.

В момент t_1 снятия нагрузки часть деформации мгновенно снимается (упругая деформация CF), затем она медленно ($t_1 - t_2$) уменьшается. Деформация, соответствующая участку FM , является эластической, а ординате Nt_2 — пластической (необратимой, остаточной). Уменьшение во времени деформации при снятом внешнем напряжении есть проявление *релаксации деформации* и называется *упругим последствием*. Новое состояние равновесия при данной температуре устанавливается при некоторой остаточной деформации, которая обусловлена необратимыми изменениями, вызванными вязким течением, т. е. взаимным продольным смещением макромолекул.

В низкомолекулярных веществах подвижность частиц настолько велика, что релаксация успевает завершиться в тысячные и даже миллионные доли секунды и поэтому не наблюдается.

Релаксационные явления определяют режимы формования деталей из полимеров. Если отформованная деталь при температуре, несколько большей $T_{\text{тек}}$, будет быстро охлаждена, то «рассасывание» внутренних напряжений в ней может не произойти и деталь останется напряженной. Нагревание детали (даже кратковременное) в процессе эксплуатации приведет к самопроизвольному ее деформированию вследствие проявления упругого последствия, так как повышение температуры ведет к сокращению времени релаксации. Чтобы обеспечить снятие внутренних напряжений, детали формуют при температуре возможно более высокой в зоне пластичного состояния. В этом случае имеет место пластическая (необратимая) деформация.

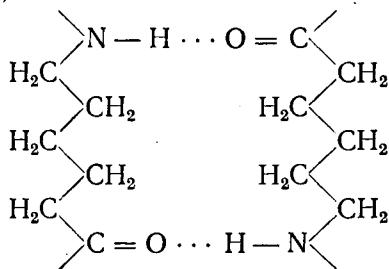
Полимеры, обладающие узкой температурной зоной пластического состояния (см. рис. XIII.5, зона III), могут претерпевать температурную деструкцию, если произойдет сколько-нибудь значительное превышение $T_{\text{тек}}$. Зону III пластического состояния можно расширить путем снижения $T_{\text{тек}}$. Это достигается введением в полимер *пластификаторов* — веществ, уменьшающих межмолекулярное взаимодействие цепей, что облегчает их взаимное скольжение. В зависимости от природы полимера пластификаторами могут быть полярные или неполярные вещества, обычно высококипящие сравнительно низкомолекулярные жидкости, выполняющие роль смазки между цепями. Пластификаторы одновременно понижают $T_{\text{ст}}$.

§ XIII.7. Факторы, определяющие физико-химические и механические свойства полимеров

Многие свойства полимера определяет его *молекулярный вес*. С ростом молекулярного веса изменяется агрегатное состояние (жидкости становятся более вязкими и в пределе переходят в твердые тела), уменьшается растворимость, изменяются внешний

вид и температурные пределы плавления. Высокий молекулярный вес сообщает полимерам нелетучесть и механическую прочность.

Влияние *формы макромолекул* на свойства можно проследить, сравнивая линейные и сетчатые полимеры. Линейные полимеры способны растворяться в органических растворителях с образованием вязких растворов. При нагревании они размягчаются, затем плавятся, а при охлаждении затвердевают, сохраняя способность к повторному размягчению (термопластичные смолы). Линейные полимеры могут быть приведены в ориентированное состояние, в котором межмолекулярное взаимодействие значительно усиливается, а прочность полимера резко возрастает, например «самозастекловывание» в производстве волокон. *Взаимодействие между цепями* макромолекул обуславливается проявлением как вандерваальсовых сил, так и водородных связей, например между макромолекулами капрона (см. схему, точки — водородные связи)



Пленкам из поливинилового спирта водородные связи сообщают газонепроницаемость. Стереорегулярные линейные полимеры способны к кристаллизации, что улучшает физико-механические свойства (повышает прочность, температуру размягчения и т. д.). Сетчатые полимеры аморфны, в них нельзя выделить индивидуальные макромолекулы. Они не растворяются в органических растворителях, но сохраняют в случае умеренного сшивания цепей способность к ограниченному набуханию. При нагревании они не плавятся, так как сшитые полимеры термореактивны. Эластичность или жесткость трехмерных полимеров зависит от частоты сшивания их цепей (мягкая резина — эластик, эбонит — пластик).

Свойства полимеров существенно зависят от их *состава*. Например, полярная группа $\text{C} \equiv \text{N}$ в бутадиен-нитрильном каучуке сообщает ему олеофобность (отсутствие сродства к неполярным жидкостям), а группа OH в поливиниловом спирте придает гидрофильность.

Наличие двойных связей в полимере создает возможность появления пространственной изомерии цис- и трансформ. Натуральный каучук (цисизомер полиизопрена) эластичен, а гуттаперча (трансизомер полиизопрена) эластичностью каучука не обладает.

Наличие в цепи двойных $C=C$ или $C=O$ связей заметно ускоряет *старение* полимеров, заключающееся в изменении состава и структуры макромолекул. Так, группы $C=O$ активно поглощают свет ($\lambda=300-400$ нм), стимулируя окислительные процессы, например по месту двойных связей $C=C$. Старение полимеров ведет к ухудшению механических свойств полимеров. Например, в меру эластичная вначале стиральная канцелярская резинка со временем становится жесткой. Старение может происходить также в результате нагревания, воздействия радиации и механических факторов, испарения пластификатора и т. д.

§ XIII.8. Материалы, вырабатываемые на основе полимеров

Высокомолекулярные синтетические органические и элементо-органические соединения служат основой для производства многих материалов: каучуков, волокон, пластмассы, пленок, лаков и красок. Описание природы этих соединений и их свойств приведено в § 20—24 гл. XII.

Пластмассами обычно называют материалы, содержащие в качестве связующего начала полимер и способные формоваться при нагревании, сохраняя в последующем приданную им форму. Другие компоненты пластмасс — *наполнители* (сажа, Al_2O_3 , мел, графит, зола, волокна, картон, ткани и т. д.), *красители*, *пластификаторы*, *стабилизаторы* и прочие вещества специального назначения. Наполнители сообщают полимерам жесткость, снижают ползучесть, стабилизаторы тормозят их старение.

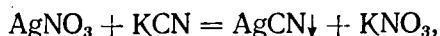
Своеобразную группу пластмасс составляют *пено-* и *поропласты*, имеющие ячеистую структуру. Наполнителем для них являются газы, образующиеся в результате разложения введенных веществ в температурном интервале пластического формования изделий. Пено- и поропласты используются как теплоизоляторы, а также для изготовления плавучих сооружений (пенопласты).

ГЛАВА XIV. КОМПЛЕКСНЫЕ, ИЛИ КООРДИНАЦИОННЫЕ, СОЕДИНЕНИЯ

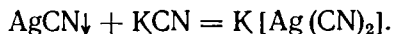
Соединения, относящиеся к комплексным, изучаются химией комплексных соединений. Однако многообразие комплексных соединений и их исключительное значение в теоретическом и прикладном отношении делает необходимым их рассмотрение в курсе общей химии.

§ XIV.1. Специфичность комплексных соединений

Растворы нитрата серебра и цианида калия, взятые в эквимолекулярных количествах, образуют осадок цианида серебра

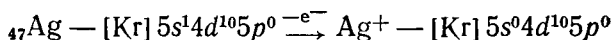


который затем растворяется при добавлении избытка KCN:

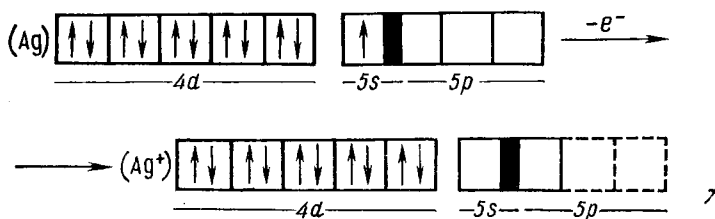


Однако в образовавшемся растворе обнаружить ион Ag с помощью ионов Cl^- , Br^- или I^- не удастся. Это связано с тем, что Ag^+ -ион вошел в состав сложного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, который с ионами Cl^- , Br^- не реагирует в виду крайне малой степени его диссоциации. Такой ион называется *комплексным* или *комплексом*. Соединения, содержащие в своем составе комплексы, носят название *комплексных* или соединений *высшего порядка*. Эти соединения называют также (в определенной мере условно) *молекулярными*, подчеркивая тем самым образование их путем сочетания менее сложных молекул, способных к самостоятельному существованию (в рассмотренном примере KCN и AgCN).

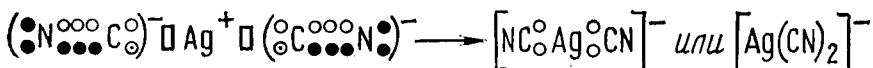
Образование комплекса не обусловлено появлением новых связей электронных пар, а происходит в результате использования по донорно-акцепторному механизму неподеленных пар электронов. Так, атом («ион») серебра в комплексе $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ предоставляет две вакантные (*s* и *p*) орбитали □ 5-го уровня, т. е.



или

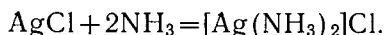


на которые он принимает две неподделенные электронные пары, имеющиеся у атомов углерода цианогрупп:



(символ [Kr] означает оболочку инертного газа Kr; кружочком с точкой обозначен электрон, приобретенный цианогруппой при ионизации).

Другой пример образования комплексного иона. Осадок хлористого серебра в избытке водного раствора аммиака (NH_4OH) растворяется, образуя аммиачный комплекс серебра

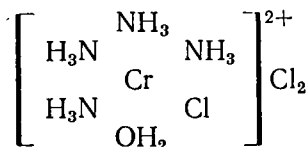


Здесь, как и в цианокомплексе, центральный атом серебра является акцептором электронов, а донором становится азот аммиака. Комплексные ионы могут быть как катионами $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, так и анионами $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Известны также комплексы, не несущие заряда, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$, называемые комплексными неэлектролитами. Таким образом, по характеру заряда комплексы подразделяются на *катионные, анионные и нейтральные*.

Одно из определений комплексных соединений следующее: комплексными являются молекулярные соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе.

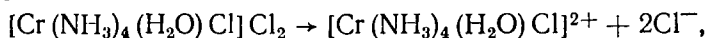
§ XIV.2. Структура комплексных соединений и некоторые их классификационные группы

Рассмотрим строение комплексного соединения на примере комплексной соли хрома $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, структура которой может быть представлена в виде схемы

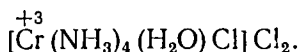


Внутри всякого комплекса имеется центральный атом, вокруг которого *координируются* ионы или нейтральные молекулы. Таким атомом в нашем примере является Cr. Центральный атом называется *комплексобразователем*. Ионы и молекулы Cl^- , NH_3 , H_2O , его окружающие, именуются *лигандами*. Комплексобразователь вместе с лигандами образует *внутреннюю сферу*, заключаемую в формуле в квадратные скобки и соответствующую собственно комплексу, не распадающемуся на ионы. Вот почему связи между комплексобразователем и лигандами называют *неионогенными*. Частицы, находящиеся за пределами внутренней сферы, образуют *внешнюю сферу*. Между ними и комплексобразователем взаимодействие слабее, чем между комплексобразователем и лигандами, поэтому частицы внешней сферы способны отщепляться в виде ионов (связи их с комплексобразователем *ионогенны*).

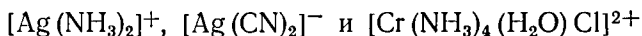
В результате диссоциации комплексного соединения, например



комплекс приобретает заряд, величина которого численно равна и противоположна по знаку суммарному заряду ионов внешней сферы (-2 у ионов хлора и $+2$ у комплексного иона). В свою очередь заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов (точнее, окислительных чисел) комплексобразователя и лигандов. В рассматриваемой соли окислительные числа лигандов аммиака и воды равны нулю, а хлора — минус единице. Окислительное число x комплексобразователя определится из уравнения $+2 = x + (-1) \cdot 1$, откуда $x = +3$, что соответствует



Число лигандов, координированных (сгруппированных) вокруг атома-комплексобразователя, отвечает *координационному числу* комплекса. Так, в комплексах



оно соответственно равно 2, 2 и 6 ($4 + 1 + 1$). (Более точно координационным числом считается количество связей между комплексобразователем и лигандами, ибо сложные лиганды, например этилендиамин, могут образовывать несколько связей с комплексобразователем.) Величина координационного числа зависит от ряда факторов (см. § XIV.4).

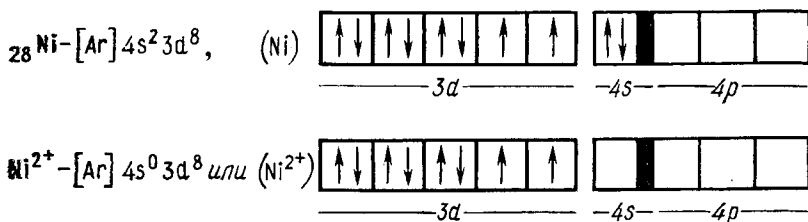
Химические связи в комплексных соединениях образуются при участии электронов (орбиталей) разных подуровней комплексобразователя, что, согласно квантовомеханической теории *валентных связей*, ведет к гибридизации электронных связевых облаков. По этой причине лиганды в пространстве вокруг атома-комплексобразователя координируются определенным образом в зависимости от типа гибридизации, сообщая комплексу линей-

ную, квадратную, тетраэдрическую, октаэдрическую или иную форму.

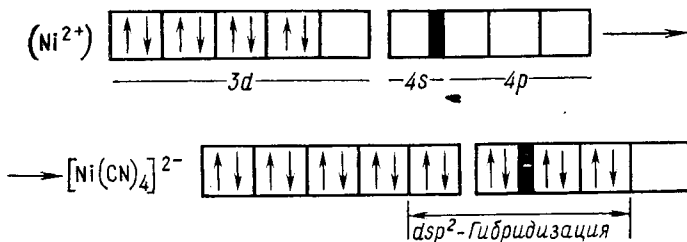
Как уже было показано (см. § XIV.1), образование цианокомплекса серебра $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ сопровождалось заполнением s - и p -подуровней иона серебра. Поскольку sp -гибридизация обуславливает линейную форму молекул, то образующийся цианокомплекс имеет линейное строение $[\text{NC} - \text{Ag} \cdots \text{CN}]^-$.

Квадратную форму имеют комплексы с dsp^2 -гибридизацией, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Рассмотрим образование цианокомплекса $\text{Ni}(\text{II})$:

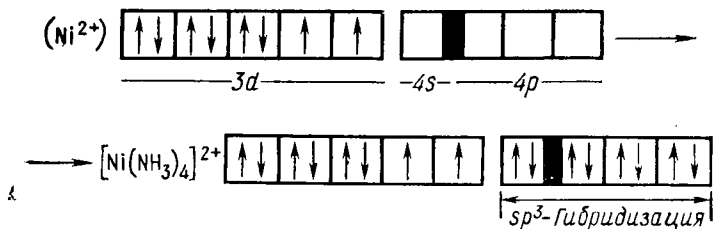


Гибридизации предшествует спаривание холостых d -электронов, в результате чего остается свободной одна $3d$ -орбиталь, которая вместе с $4s$ - и двумя $4p$ -орбиталями заполняется (см. $\longleftrightarrow$) донорными электронными парами лигандов, т. е.



Расход энергии на предварительное спаривание электронов перекрывается выделяющейся энергией гибридизации. Форма комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ может быть представлена в виде схемы (рис. XIV.1, а).

С другой стороны, в подобном случае возможна и sp^3 -гибридизация, известная, например, для аммиачного комплекса $\text{Ni}(\text{II})$:



В отличие от предыдущего sp^3 -гибридизация приводит не только к тетраэдрической структуре комплекса (рис. XIV.1, б, в), но при этом два электрона остаются несвязанными, вследствие чего комплекс обладает парамагнитными свойствами, тогда как при dsp^2 -гибридизации свободных электронов нет и комплекс диамагнитен.

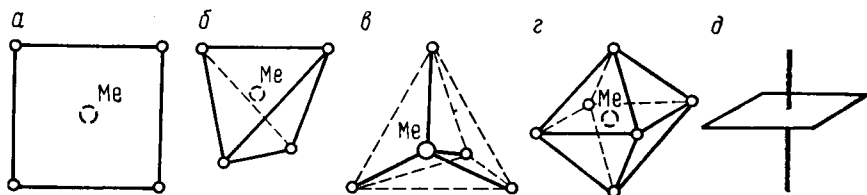
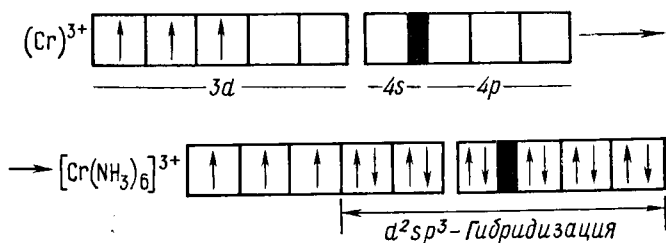
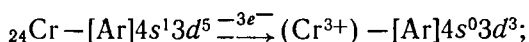


Рис. XIV.1. Некоторые геометрические формы комплексов (в пространственном центре мнимой фигуры размещается Me-комплексобразователь, в вершинах — лиганды):

а — квадратная; б — тетраэдрическая и ее схематическое изображение (в); г — октаэдрическая и ее схематическое изображение (д).

dsp^2 -Гибридизация с участием CN^- -ионов связана с использованием *внутренних* ($n=3$) d -орбиталей и внешних ($n=4$) s - и p -орбиталей комплексобразователя, а sp^3 -гибридизация — только *внешних*, т. е. орбиталей наружного ($n=4$) слоя. По этой причине в координационной химии пользуются терминами «внутренняя» или «внешняя» гибридизация. Обычно чем прочнее связи между комплексобразователем и лигандами, тем более внутренние орбитали претерпевают гибридизацию.

Подобно рассмотренному выше в результате внутренней d^2sp^3 -гибридизации образуется октаэдрическая форма внутреннеорбитальных комплексов, например $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (рис. XIV.1, г, д):



Рассмотренные комплексы одноядерны, поскольку лиганды группируются вокруг одного центра координации. Однако во многих случаях образуются многоядерные комплексы с двумя, тремя или более центрами координации, являющие собой комплексные соединения полимерного типа. Объединение одноядерных комплексов в многоядерные происходит за счет мостиковых

групп, возникающих между лигандами разных комплексов. Например, между комплексами октаэдрической структуры (схематическое обозначение ) может быть одна, две или три мостиковые группы (рис. XIV.2), иначе говоря, октаэдры контактируют

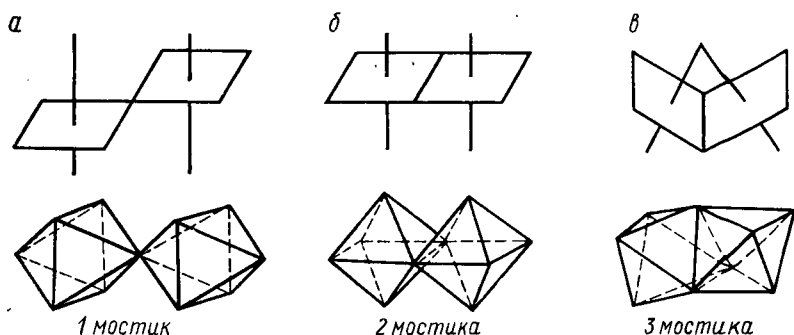
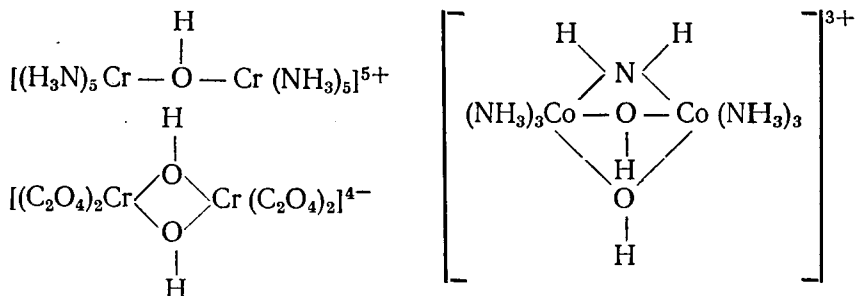


Рис. XIV.2. Объединение одноядерных октаэдрических комплексов в двухъядерные путем связывания одной (а), двумя (б) и тремя (в) мостиковыми группами.

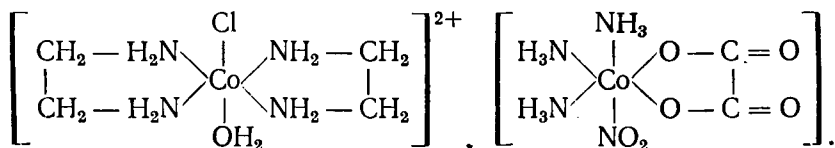
ругут через вершины, ребра или грани. Для октаэдрической структуры комплексов Cr (III) и Co (III) известны, например, следующие двухъядерные соединения с одной, двумя и тремя мостиковыми группами:



Названия лигандов-ионов в комплексных соединениях имеют в окончании *о*, например Cl^- — *хлоро*, I^- — *иодо*, SCN^- — *родано* (*тиоционато*), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — *тио*, NO_2^- — *нитро* (*нитрито*)¹, $\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$ — *оксалато*, H^- — *гидридо*, O^{2-} — *оксо*, OH^- — *гидроксо* и т. д. Лиганды — нейтральные молекулы, например H_2O , NH_3 , $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (*En*), соответственно называются *акво*, *аммин*, *этилендиамин*. Этилендиамин и оксалат-ион (кислотный остаток щаве-

¹ Ион NO_2^- может координироваться как через азот, так и через кислород, что отражается в названиях *нитро* и *нитрито*.

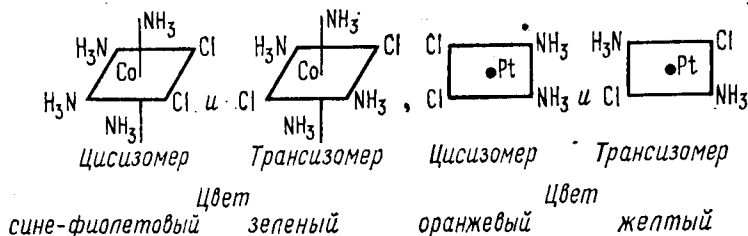
левой кислоты) в отличие от других лигандов занимают по два координационных места у атома-комплексобразователя, поскольку в их составе по две электронодонорные группы ($\text{:NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—H}_2\text{N:}$ и :O—OC—CO—O:), которыми они могут к нему присоединиться:



При этом говорят, что *координационная емкость* лигандов равна двум. Лиганды с координационной емкостью больше 1 в общем случае называются *полидентатными*.

Большая численность комплексных соединений в значительной мере обязана широко распространенному среди них явлению изомерии, которая представлена геометрической, оптической, гидратной, ионизационной и другими видами.

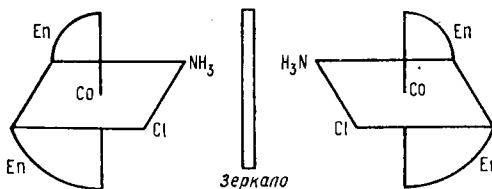
Геометрическая изомерия обусловлена различным расположением лигандов во внутренней сфере и может быть иллюстрирована *цис-* и *транс*изомерами октаэдрических и квадратных комплексов соответственно Co и Pt:



Тетраэдрические комплексы геометрических изомеров не имеют.

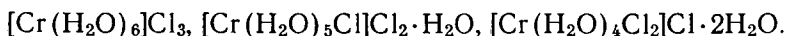
Геометрическая изомерия возможна в случае, когда число лигандов иного вида не менее двух. Чем более неоднородный комплекс (лиганды разного вида), тем большее число изомеров возможно.

Оптическая изомерия возникает, если молекулы асимметричны, т. е. не имеют ни одной плоскости симметрии, что не позволяет никаким вращением совместить две молекулы одного и того же состава, например зеркальные антиподы комплекса $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)\text{En}_2]^{2+}$:



(два координационных места, занимаемые *En*, обозначены дугой). Физические и химические свойства оптических изомеров одинаковы, кроме различия во вращении плоскости поляризации. Биологическая активность оптических изомеров обычно сильно отличается.

Гидратная изомерия является следствием различного распределения молекул воды во внутренней и внешней сферах, например



Причиной *ионизационной изомерии* служит различие в распределении кислотных остатков во внутренней и внешней сферах:



Красно-фиолетовый изомер

Красный изомер

Для комплексных соединений известны также *изомерия лигандов*, *солевая*, *координационная* и другие более сложные ее виды.

В зависимости от состава лигандов комплекса различают *аква-комплексы* (лиганды — только молекулы воды, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), *аммиакаты* (лиганды — молекулы аммиака, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), *гидроксокомплексы* (лиганды — ионы OH^- , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$), *ацидокомплексы* (лиганды — кислотные остатки, $[\text{HgI}_4]^{2-}$), *комплексы смешанного типа* (лиганды разные $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$, $[\text{Pt}(\text{En})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ и др.). Комплексы смешанного типа называются еще *неоднородными* в отличие от аквакомплексов или аммиакатов, которые являются *однородными*.

Среди комплексных соединений различают также соли, кислоты и основания.

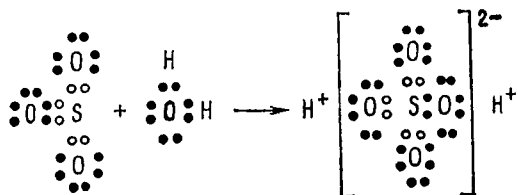
Примеры *комплексных солей* анионного и катионного типов были приведены ранее: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и пр.

Комплексные кислоты образуются в результате координирования вокруг иона-комплексобразователя водородсодержащих соединений NH_3 , H_2O , HF , HCl и др. Например,



Ориентируя полярные молекулы отрицательным полюсом к себе, положительно заряженный комплексобразователь одновременно отталкивает атомы водорода, чем вызывается ослабление связей $\text{H}-\text{N}$, $\text{H}-\text{O}$ в координированных молекулах аммиака, воды и т. д. Вследствие этого усиливаются кислотные свойства. Так, HF — кислота средней силы, а $[\text{H}(\text{BF}_4)]$, образовавшаяся из $\text{BF}_3 + \text{HF}$, — сильная кислота. Комплексные кислоты тем сильнее при прочих равных условиях, чем выше электростатическое поле иона-комплексобразователя (большой заряд, малый радиус) и больше степень диссоциации водородсодержащих соединений.

Комплексными кислотами являются обычные кислородные кислоты $\text{H}_2[\text{SO}_4]$, $\text{H}_2[\text{CrO}_4]$, $\text{H}_3[\text{PO}_4]$, $\text{H}_2[\text{CO}_3]$ и другие, так как они образуются также в результате координирования молекул воды вокруг оксида. Например, при образовании сульфат-иона SO_4^{2-} из трехокси серы и воды сера выступает акцептором, а кислород воды — донором электронов:

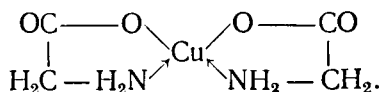


(Заметим, что сера в анионном комплексе четырехвалентна, а окислительное число ее равно +6.) Анионные комплексы обычно образуют атомы неметаллических элементов; в качестве лигандов при этом выступают более электроотрицательные элементы.

Таким образом, ионом (атомом) -комплексообразователем могут быть как металлы, так и неметаллы.

Примеры комплексных оснований: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, $[\text{Co} \times (\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ и др. Комплексные основания Ni и Co гораздо сильнее соответствующих $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$, что обусловлено более слабым взаимодействием комплексообразователя с гидроксид-ионами внешней сферы, чем это имеет место в $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Отметим еще *внутрикомплексные соединения*, отличающиеся тем, что один и тот же лиганд связан с комплексообразователем за счет как обычной ковалентной связи, так и ковалентной связи ($\rightarrow$), образованной по донорно-акцепторному механизму. Таков гликолят меди, образующийся при действии водного раствора аминокислоты (гликокола) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ на осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



На способности многих металлов образовывать внутрикомплексные соединения с органическими веществами, например с производными этилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$, основывается объемный анализ, называемый *комплексометрией*.

§ XIV.3. Природа сил химических связей в комплексах

Силы, возникающие между комплексообразователем и лигандами и ведущие к образованию комплекса, обусловлены либо электростатическим (притяжение — отталкивание), либо донорно-акцепторным взаимодействием, а в общем случае и тем и

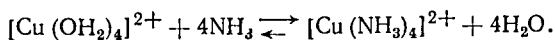
другим. Характерным отличием электростатического взаимодействия при образовании координационной связи является отсутствие перехода электронов, т. е. взаимодействие между готовыми ионами. Донорно-акцепторное взаимодействие также не предполагает образования новых электронных пар, а основывается на использовании имеющихся неподеленных пар электронов. В общем случае связи могут быть как преимущественно ковалентными, так и близкими к чисто электростатическим. Характер связи зависит от ряда факторов: электронодонорной активности, поляризующей способности и поляризуемости взаимодействующих частиц, что в свою очередь обуславливается величиной их заряда, размером (радиусом), типом иона и др.

Как было показано в гл. IV (см. § 6), химическая связь обычно осуществляется парой электронов. При этом между разнотипными атомами образуется полярная связь. Резко выраженная полярная связь с сильным смещением к одному из атомов электронной пары квалифицируется как ионная.

Ионные и ионно-дипольные связи образуются в том случае, когда электронные облака комплексообразователя и лигандов мало поляризуются либо если велико поляризующее действие комплексообразователя и поляризуемость лигандов (односторонняя поляризация). С другой стороны, чем легче поляризуются ионы комплексообразователя и лигандов и больше их поляризующая способность, тем сильнее происходит взаимопроникновение электронных облаков (двусторонняя поляризация) и связь становится типично ковалентной (см. § IV.7). Поляризация упрочняет химическую связь и приближает лиганды к комплексообразователю.

Типичными ковалентными комплексами являются, например, карбонилы металлов $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, нейтральные аммиакаты щелочноземельных металлов $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_6]$ и др. В ацидокомплексе $[\text{AlF}_4]^-$ взаимодействие $\text{Al}-\text{F}$ преимущественно электростатическое, так как ионы Al^{3+} и F^- мало поляризуемы (первый из-за большого заряда, а второй вследствие малого радиуса). В большинстве случаев связи комплексообразователь — лиганд имеют промежуточный характер.

Насколько сильно влияние поляризационных явлений на образование и стойкость комплексных соединений, видно из следующего примера. Постоянный дипольный момент μ_p у воды больше, чем у аммиака (соответственно 1,84 и 1,46D, см. табл. IV.1). Отсюда вытекает, что аквакомплексы должны быть более устойчивыми по сравнению с аммиакатами, поскольку связи тем прочнее, чем больше дипольный момент лигандов. Однако аммиак (водный раствор), вносимый в растворы солей меди (II), вытесняет молекулы воды из внутренней сферы



Это происходит потому, что индуцированный электростатическим полем иона Cu^{2+} дипольный момент μ_i у аммиака больше, чем у воды, что ведет к боль-

шему результирующему дипольному моменту $\mu_R (= \mu_p + \mu_i)$ у аммиака, т. е. $\mu_R(\text{NH}_3) > \mu_R(\text{H}_2\text{O})$. Так как величина μ_i у молекул NH_3 и H_2O при одинаковом поляризующем агенте Cu^{2+} обусловлена их поляризуемостью, то описанное явление всецело зависит от поляризационных свойств лигандов. Характерно, что при ином комплексообразователе, не обладающем сильным поляризующим действием, $\mu_i(\text{NH}_3)$ не настолько велик, чтобы привести к условию $\mu_R(\text{NH}_3) > \mu_R(\text{H}_2\text{O})$, и вытеснения аммиаком воды из внутренней сферы не происходит.

Для трактовки химической связи в комплексных соединениях и ее количественного описания используются различные квантово-механические теории: метод валентных связей, теория кристаллического поля (в видоизменении — теория поля лигандов), метод молекулярных орбиталей.

Метод валентных связей предполагает возникновение комплексных соединений за счет образования донорно-акцепторных связей, расцениваемых как ковалентные. На его основе в § XIV.2 рассмотрены пространственные формы комплексов, их магнитные свойства.

Теория кристаллического поля исходит из ионной модели комплексов и, следовательно, чисто электростатического взаимодействия между частицами. Это взаимодействие связывается с расщеплением *d*-орбиталей комплексообразователя на энергетические состояния под влиянием полей лигандов.

В тех случаях, когда комплекс содержит заметную долю ковалентных связей, теория кристаллического поля предусматривает введение поправок на ковалентность с помощью методов теории молекулярных орбиталей (теория поля лигандов).

Для типично ковалентных комплексов или преимущественной доли ковалентной связи в них применяется метод молекулярных орбиталей.

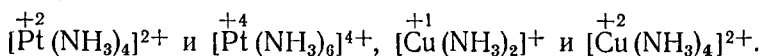
Весьма плодотворна теория кристаллического поля, хотя ни одна из этих теорий не является всеобъемлющей. Например, одними электростатическими представлениями нельзя объяснить приобретение или утрату магнитных свойств при переходе от «свободного» иона, будущего иона-комплексообразователя, к комплексу. Зато с помощью ионной модели удовлетворительно объясняется образование большинства комплексов и вычисляются наиболее вероятные значения координационных чисел.

§ XIV.4. Координационное число и факторы, его обуславливающие

Известны координационные числа (КЧ) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12. Из них наиболее часто проявляются числа 2, 4 и 6, соответствующие линейной конфигурации комплекса (КЧ=2), квадратной или тетраэдрической (КЧ=4) и октаэдрической (КЧ=6).

Величина КЧ зависит от ряда факторов. Существенным из них является заряд (окислительное число) комплексообразователя.

При одинаковых лигандах чем выше зарядность, тем больше КЧ, например

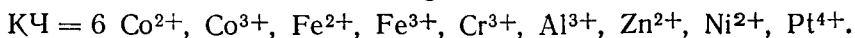
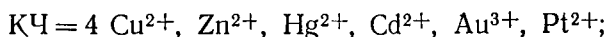
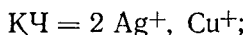


Соотношение радиусов r комплексообразователя и лигандов — еще один фактор, определяющий величину КЧ. Она уменьшается с уменьшением радиуса комплексообразователя и увеличением радиуса у лигандов, ибо при этом вокруг комплексообразователя может разместиться, контактируя с ним, меньшее число лигандов. Например, КЧ уменьшается в ряду $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{AlI}_4]^-$, так как $r(\text{I}^-) > r(\text{F}^-)$; то же в ряду $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{BF}_4]^-$, поскольку $r(\text{B}^{3+}) < r(\text{Al}^{3+})$. Следует, однако, отметить, что с увеличением радиуса иона-комплексообразователя и одновременным ростом КЧ постепенно ослабевают силы электростатического взаимодействия между центральным ионом и лигандами в результате рассредоточения заряда комплексообразователя в большом объеме и усиления отталкивания между лигандами. Поэтому КЧ увеличивается в данном случае лишь до определенного предела. По этой же причине связь $\text{B}-\text{F}$ в $[\text{BF}_4]^-$ прочнее связи $\text{Al}-\text{F}$ в $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Вследствие взаимного отталкивания заряженных лигандов наибольшие координационные числа наблюдаются тогда, когда лиганды — нейтральные молекулы.

Для большинства атомов (ионов)-комплексообразователей КЧ является характерной величиной (см. ниже). Однако КЧ может зависеть и от условий образования комплекса, в частности от исходной концентрации, температуры системы. Так, для Zr^{4+} известны комплексы $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{ZrF}_8]^{4-}$, $[\text{ZrF}_9]^{5-}$, в которых КЧ равно 6, 7, 8, 9.

Координационное число в ряде случаев могло бы быть меньшим, если бы не поляризационные явления, ведущие к изменению формы лигандов, чем достигается возможность контактирования их с центральной частицей. Таким образом, величина КЧ определяется природой комплексообразователя и лигандов и условиями образования комплекса.

Приведем для некоторых ионов характерные им координационные числа:

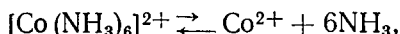


§ XIV.5. Диссоциация комплексных ионов. Константа нестойкости комплекса

При диссоциации комплексных соединений образующиеся комплексные ионы в свою очередь способны диссоциировать в той или иной мере. Например, при диссоциации соли



аммиачный комплекс кобальта заметно диссоциирует



хотя равновесие сильно смещено влево. Комплексные ионы — слабые электролиты, и к ним приложим закон действующих масс. Например, приведенное выше равновесное состояние для аммиаката кобальта может быть описано уравнением

$$K_n = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]} = 8 \cdot 10^{-6}$$

(наружные квадратные скобки в знаменателе указывают на равновесную концентрацию непродиссоциировавшего комплекса; обычно их опускают, а заряд комплексного иона проставляют внутри первых квадратных скобок, т. е. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$).

Константа K_n , по своей природе являющаяся константой диссоциации, в данном случае называется *константой нестойкости*. Математически она выражает собой произведение констант

$$K_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6,$$

каждая из которых характеризует диссоциацию определенной ступени, поскольку лиганды отделяются от комплексообразователя не все сразу, а постепенно [см. § VII.12 и уравнение (VII.27)].

Чем больше константа нестойкости, тем менее устойчив комплекс, т. е. тем более он диссоциирует. Для сравнения укажем, что K_n для комплексов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равна $9 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-44}$. Комплексные соли, K_n которых велика, имеют малоустойчивую внутреннюю сферу. В разбавленных растворах такие комплексы сильно диссоциируют, поэтому их можно рассматривать как двойные соли. По этой причине комплексную соль $K_2[\text{CdCl}_4]$ можно записать в виде $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, иначе говоря, как двойную соль. Таким образом, между двойными солями и комплексными резкой границы нет.

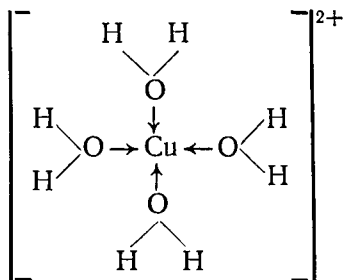
Нетрудно понять, что чем меньшее значение K_n , тем прочнее химические связи между комплексообразователем и лигандами. Из сопоставления величин K_n для двух комплексов кобальта, различающихся только зарядами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, для которых K_n соответственно равна $8 \cdot 10^{-6}$ и $6 \cdot 10^{-36}$, отчетливо видно сильное влияние заряда на прочность химических связей.

Величина, обратная K_n , т. е. $1/K_n$, называется *константой устойчивости*.

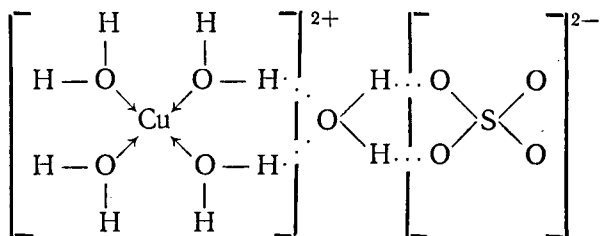
§ XIV.6. Комплексная природа кристаллогидратов и кислотных остатков кислородных кислот

Гидратированный ион меди (II) являет собой аквакомплекс $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, структура которого может быть представлена схемой,

стрелками на которой обозначены связи, образованные по донорно-акцепторному механизму:



Присоединение воды здесь настолько прочное, что при кристаллизации она переходит в состав кристаллов, образуя *кристаллогидраты*. Помимо молекул воды, координированных вокруг иона-комплексообразователя, часть молекул может быть связана водородными связями с анионом. Пример тому — кристаллогидрат сульфата меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



(где точки — водородные связи). Для простоты записи формулу кристаллогидрата меди (II) записывают в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В приведенной структурной формуле кристаллогидрата ион SO_4^{2-} , как и другие анионы кислородсодержащих кислот, представляет собой комплекс (см. § XIV.2). Следовательно, кристаллогидрат состоит из комплексного катиона и аниона $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4] \cdot [\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и является *бикомплексным* соединением.

§ XIV.7. Способность элементов к комплексообразованию — периодическая функция

Способность к комплексообразованию с позиций электростатических представлений связывается с поляризационными явлениями. Чем большей поляризационной способностью обладает ион при одновременно выраженной поляризуемости, тем более прочные связи с лигандами он образует и, следовательно, ярче выражена его способность к комплексообразованию. Наибольшая комплексообразующая способность приходится на элементы середины периодов. Объясняется это тем, что элементы начала

периода (обычно катионы) имеют большой радиус и малый заряд иона; это ведет к недостаточной поляризующей способности. Неметаллические элементы конца периода являются анионами. Как известно, у анионов большой радиус и они легко поляризуются (см. § IV.7), поляризующая же способность у них выражена слабо. Таким образом, вдоль периода способность элементов к комплексообразованию сначала растет (уменьшается радиус, увеличивается заряд иона), достигает максимума у элементов середины периода, затем падает.

Теория валентных связей максимум способности к комплексообразованию у элементов середины периодов связывает с участием в гибридизации *d*-орбиталей, которые дают наиболее прочные связи.

Для элементов IA и VIIIA групп, обладающих наименьшей склонностью к комплексообразованию, известны лишь единичные комплексные соединения и то не для всех элементов. Таковы кристаллогидраты Li и Na: $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (соли калия, рубидия, цезия кристаллогидратов не образуют). У элементов группы VIIIA известен, например, кристаллогидрат ксенона $\text{Xe}(\text{H}_2\text{O})_6$.

§ XIV.8. Номенклатура комплексных соединений

Чтобы назвать комплексное соединение, необходимо установить, является комплекс катионным, анионным или нейтральным. При этом в наименовании комплексных соединений сохраняется принцип названия солей по международной номенклатуре.

Примеры названий комплексных соединений с катионным комплексом: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ — диамминсеребро (I) хлорид; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O}) \text{Br}_2] \text{Br}$ — дибромотетраамминаквахром (III) бромид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ — гексамминхром (III) гидроксид.

Примеры названий комплексных соединений с анионным комплексом: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ — калия дицианоаргентаат (I); $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ — аммония тетрароданохидраргират (II); $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ — кальция гексагидроксоалюминат (III); $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ — гексахлороплатинатная (IV) кислота.

Примеры названий комплексных соединений с нейтральными комплексами: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$ — тетрахлордиамминплатина; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]^0$ — трироданотриамминхром.

Отметим следующие обобщения в названии комплексных соединений. Независимо от того, является ли комплексным катион или анион, первым называется катион в именительном или родительном падеже. Комплексообразователь в комплексных анионах обычно имеет латинское название, к которому прибавляют окончание *ат*. Римской цифрой обозначают степень окисления. В нейтральных комплексах ее опускают. При названии

лигандов сначала называют лиганды-ионы, затем лиганды — нейтральные молекулы. Число лигандов обозначают греческими числительными.

Номенклатура многоядерных комплексных соединений здесь не приводится.

§ XIV.9. Значение комплексных соединений

Число комплексных соединений велико и уже поэтому значимость их очевидна. Комплексными являются многие соединения неорганической и органической природы: кислоты, соли, основания ($\text{H}_2[\text{SO}_4]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot [\text{SO}_4]\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NH}_4]\text{OH}$ и т. д.), биологические вещества (гемоглобин крови — комплексообразователь Fe^{2+} , хлорофилл растений — комплексообразователь Mg^{2+} , витамин B^{12} — комплексообразователь Co^{+}) и пр.

Комплексные соединения широко применяются при извлечении драгоценных металлов из руд; в химическом анализе для обнаружения и разделения веществ, часто весьма сходных по своим свойствам, например лантаноидов и актиноидов; в качестве катализаторов и т. д. Комплексные соединения являются источником микроэлементов для растений.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. ПРИСТАВКИ ДЛЯ ОБОЗНАЧЕНИЯ КРАТНЫХ И ДОЛЬНЫХ ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ (ГОСТ 7663—55)

При- ставка	Сокращенное обозначение		Соответ- ствует числу единиц изме- рения	Примеры
	русское	между- народное		
Кратные				
дека	да	da	10	дал — декалитр = 10 л
гекто	г	h	10 ²	гл — гектолитр = 100 л
кило	к	k	10 ³	км — километр = 1000 м
мега	М	M	10 ⁶	МОм — мегаом = 10 ⁶ Ом
гига	Г	G	10 ⁹	ГВт — гигаватт = 10 ⁹ ватт
тера	Т	T	10 ¹²	ТДж — тераджоуль = 10 ¹² Дж
Дольные				
деци	д	d	10 ⁻¹	дм — дециметр = 0,1 м
санти	с	c	10 ⁻²	см — сантиметр = 0,01 м
милли	м	m	10 ⁻³	мл — миллилитр = 0,001 л
микро	мк	μ	10 ⁻⁶	мкм — микрометр = 10 ⁻⁶ м
нано	н	n	10 ⁻⁹	нс — наносекунда = 10 ⁻⁹ с
пико	п	p	10 ⁻¹²	пм — пикометр = 10 ⁻¹² м
фемто	ф	f	10 ⁻¹⁵	фм — фемтометр = 10 ⁻¹⁵ м
атто	а	a	10 ⁻¹⁸	атг — аттограмм = 10 ⁻¹⁸ г

2. АЛФАВИТЫ

а) Греческий

Α α, альфа	Β β, бета	Γ γ γάμμα	Δ δ, δέλτα	Ε ε, έψιλον	Ζ ζ, ζέτα	Η η, эта	Θ θ, тэта	Ι ι, iota
Κ κ, κάппа	Λ λ, λάμβδα	Μ μ, ми (мю)	Ν ν, ни (ню)	Ξ ξ, кси	Ο ο, ómikron	Π π, пи	Ρ ρ, ро	Σ σ ς, сiγμα
Τ τ, тау	Υ υ, ýpsilon	Φ φ, фи	Χ χ, хи	Ψ ψ, пси	Ω ω, oméga			

б) Латинский

A а, B б, C с, D д, E е, F ф, G г, H h, I и, J j,
 а бе це де е, э эф ге (же) ха (аш) и йот (жи)
 K к, L л, M м, N н, O о, P р, Q q, R р, S с, T т,
 ка эль эм эн о пе ку эр эс те
 U у, V в, W w, X х, Y у, Z z.
 у ве дубль-ве икс игрек зет

3. НАЗВАНИЯ ЧИСЛИТЕЛЬНЫХ

Число	Количественные числительные		Порядковые числительные		
	греческое	латинское	русское	греческое	латинское
1	моно-	уни-	первый	прото-	прим-
2	ди-	ду-; би-	второй	девторо-	секунд-
3	три-	три-	третий	трито-	терци-
4	тетра-	квадри-	четвертый	—	кварт-
5	пента-	квинква-	пятый	—	квинт-
6	гекса-	секса-	шестой	—	секст-
7	гепта-	септуа-	седьмой	—	септим-

4. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ $[H^+]$ И pH

1. Определить концентрацию ионов H^+ в соляной кислоте 0,05 н концентрации.

Находим по справочнику кажущуюся степень диссоциации для данной концентрации, т. е. $\alpha = 0,944$. Так как $[H^+] = \alpha C$, то $[H^+] = 0,944 \times 0,05 = 0,0472$ г-ион/л, или $[H^+] = 4,72 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л.

2. Какова величина pH раствора HCl для условий предыдущей задачи?

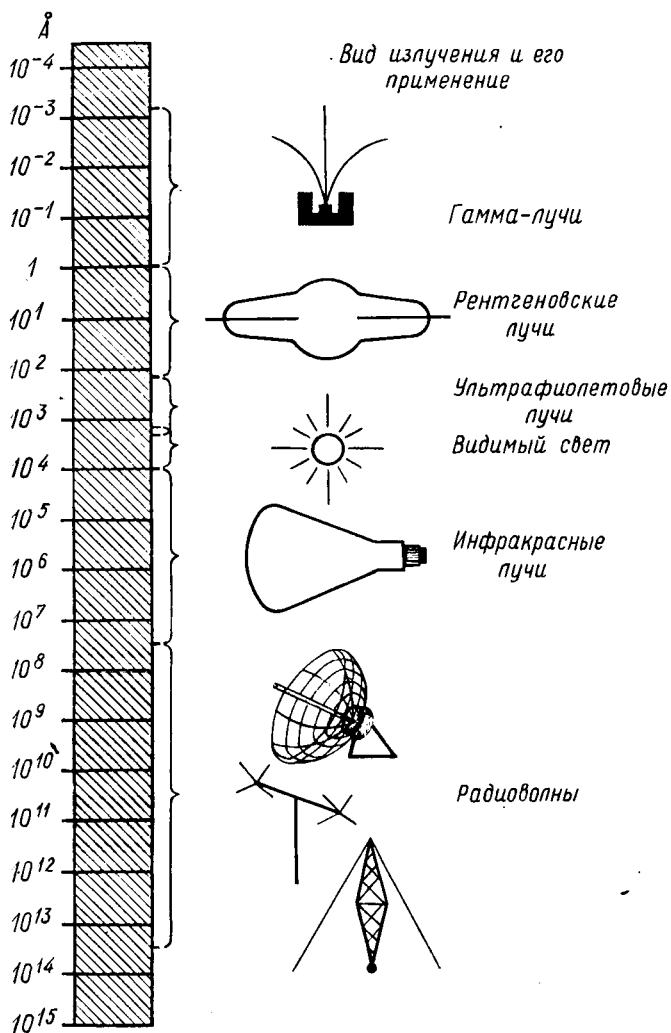
Известно, что $pH = -\lg [H^+] = -\lg 4,72 \cdot 10^{-2}$. Пользуясь логарифмической линейкой или таблицей десятичных логарифмов, найдем: $pH = 2 - \lg 4,72 = 2 - 0,6730 = 1,327$, или $pH \approx 1,33$.

3. Определить концентрацию ионов водорода для раствора, pH которого равен 5,37.

Поскольку $pH = -\lg [H^+]$, то $[H^+] = 10^{-pH}$. Для заданного случая $[H^+] = 10^{-5,37} = 10^{0,63} \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

Вычислим значение множителя $10^{0,63}$ с помощью логарифмов: $\lg 10^{0,63} = 0,63$, что по таблице антилогарифмов соответствует числу 4,27. Таким образом, $[H^+] = 4,27 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

5. СПЕКТРАЛЬНАЯ ШКАЛА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН



ЛИТЕРАТУРА

По химии

- Ахметов С. Н. Неорганическая химия. М. «Высшая школа», 1975.
Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., «Мир», 1968.
Бесков С. Д. Технохимические расчеты. М., «Высшая школа», 1966.
Глинка Н. Л. Общая химия. Л., «Химия», 1974.
Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., «Высшая школа», 1972.
Зайцев О. С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1973.
Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. М., «Высшая школа», 1975.
Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. М., «Высшая школа», 1970.
Кемпбел Дж. Современная общая химия, т. 1—3. М., «Мир», 1975.
Киреев В. А. Курс физической химии. М., «Химия», 1975.
Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, ч. I—III. М., «Мир», 1969.
Кульман А. Г. Общая химия. М., «Колос», 1968.
Кульман А. Г. Сборник задач по общей химии. М., «Высшая школа», 1975.
Курс химии, ч. I (общетеоретическая). Под ред. Г. А. Дмитриева и др. М., «Высшая школа», 1971.
Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. I (1965), т. II (1967), т. III (1970). М., «Химия».
Неницеску К. Общая химия. М., «Мир», 1968.
Николаев Л. А. Общая и неорганическая химия. М., «Просвещение», 1974.
Николаев Л. А. Современная химия. М., «Просвещение», 1970.
Новиков Г. И. Введение в неорганическую химию, ч. I (1973), ч. II (1974). Минск, «Высшая школа».
Полинг Л. Общая химия. М., «Мир», 1974.
Потапов В. М., Татаринчик С. Н. Органическая химия. М., «Химия», 1976.
Риппан Р., Четяну И. Неорганическая химия, т. I (1971), т. II (1972). М., «Мир».
Справочник химика, т. I—VI. Под ред. Б. П. Никольского и др. Л. «Химия», 1966—1967.
Фролов В. В. Химия. М., «Высшая школа», 1975.

По физике

- Кондаков В. А. Строение и свойства вещества. М., «Просвещение», 1970.
Орир Дж. Популярная физика. М., «Мир», 1966.
Физика, ч. IV. Под ред. А. С. Ахматова. М., «Наука», 1974.
Элементарный учебник физики, т. 1—3. Под ред. Г. С. Ландсберга. М., «Наука», 1971.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Студенту о методике изучения химии	5
О связи химии и физики	5
ГЛАВА I. МАТЕРИЯ И ДВИЖЕНИЕ. ПРЕДМЕТ ХИМИИ	7
ГЛАВА II. ОСНОВНЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ	10
§ II.1. Закон сохранения массы (закон Ломоносова—Лавуазье)	10
§ II.2. Закон эквивалентов	12
§ II.3. Закон постоянства состава химических соединений	13
§ II.4. Закон кратных отношений	13
§ II.5. Правило Дюлонга и Пти (закон удельных теплоемкостей)	14
§ II.6. Правило изоморфизма	14
ГЛАВА III. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА	15
Сложность структуры атома	15
§ III.1. Элементарные частицы	15
§ III.2. Естественная радиоактивность и ее роль в открытии и определении состава атомных ядер	22
§ III.3. Ядерные реакции. Протонно-нейтронный состав ядра	25
Рентгеновские спектры. Порядковый номер элемента	26
§ III.4. Рентгеновские лучи и рентгеновские спектры	26
§ III.5. Закон Мозли. Порядковый номер элементов	29
Периодический закон. Атомное ядро	31
§ III.6. Изотопы и изотопный эффект. Изобары	32
§ III.7. Периодический закон	35
§ III.8. Устойчивые и неустойчивые ядра элементов	36
§ III.9. Энергия связи. Дефект массы	37
§ III.10. Радиоактивный распад атомных ядер. Превращение элементов и правило сдвига	39
§ III.11. Единицы радиоактивности и период полураспада	41
§ III.12. Ряды распада радиоактивных элементов	42
§ III.13. Ядерная химия. Радиоэлементы, их синтез и положение в таблице	44
Квантовомеханические представления и их приложение к строению атома	46
§ III.14. Дискретность изменения внутренней энергии атомов	47
§ III.15. Некоторые выводы из теории строения атома водорода по Бору	49
§ III.16. Характеристические рентгеновские спектры и электронные оболочки многоэлектронных атомов	52
Корпускулярно-волновая природа электрона. Квантовые числа	54
	459

§ III.17. Волновые свойства электронов	55
§ III.18. Понятие о волновой функции и описание ею состояния электрона в атоме	57
§ III.19. Орбитальное квантовое число	59
§ III.20. Магнитное квантовое число	62
§ III.21. Спинное квантовое число	63
§ III.22. Соотношение неопределенностей	65
§ III.23. Некоторые обобщения волновой модели атома	67
Структура электронных оболочек многоэлектронных атомов	68
§ III.24. Распределение электронов по орбиталям в многоэлектронных атомах. Принцип Паули	68
§ III.25. Квантовомеханическая природа валентности. Основное и возбужденное состояния атома, правила Гунда	70
§ III.26. Структура электронных оболочек атомов и принцип периодичности в их формировании	74
Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	81
§ III.27. Структура периодической системы (короткая классическая форма)	81
§ III.28. Длинная периодическая система элементов (первый вариант)	84
Периодичность свойств элементов	85
§ III.29. Атомные и ионные радиусы элементов	85
§ III.30. Энергия ионизации (потенциал ионизации)	89
§ III.31. Сродство к электрону	91
§ III.32. Электроотрицательность	92
§ III.33. Степень окисления атомов элементов и периодичность свойств их химических соединений	94
§ III.34. Определение свойств элементов по их положению в периодической системе	96
§ III.35. Периодическая система элементов как выражение диалектико-материалистической природы периодического закона	96
ГЛАВА IV. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ	98
Ионная связь	98
Ковалентная связь, описываемая теорией валентных связей	101
§ IV.1. Механизм образования ковалентной связи	101
§ IV.2. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Насыщаемость ковалентной связи	104
§ IV.3. Направленность ковалентной связи и геометрия молекул. Валентные углы. Сигма-связь	108
§ IV.4. Гибридизация электронных облаков и конфигурация молекул	110
§ IV.5. Кратные π - и δ -связи. Делокализация связей	113
§ IV.6. Ковалентная связь полярная и неполярная. Дипольный момент	116
§ IV.7. Поляризуемость ковалентной связи. Поляризация молекул и ионов	120
§ IV.8. Длина и энергия химической связи	123
Водородная связь	124
Ковалентная связь, описываемая теорией молекулярных орбиталей	126
§ IV.9. Квантовомеханическое описание ковалентной связи	128
§ IV.10. Энергетический порядок расположения МО. Двухатомные гомоядерные молекулы	132
Межмолекулярные взаимодействия	135
§ IV.11. Природа межмолекулярных сил сцепления и их виды	136
§ IV.12. Роль межмолекулярных сил сцепления	139
Металлическая связь	140
Методы исследования структуры молекул	142

§ IV.13. Основные виды движения молекул и их энергия. Полосатые спектры	142
§ IV.14. Внутреннее вращение в молекулах и их конформация	145
§ IV.15. Физические методы исследования структуры молекул	148
ГЛАВА V. ТЕРМОХИМИЯ И ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	151
§ V.1. Первый закон (начало, принцип) термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия	151
§ V.2. Термохимические уравнения. Тепловые эффекты реакций. Стандартные теплоты (энтальпии) образования	153
§ V.3. Закон Гесса и следствия, вытекающие из него	157
§ V.4. Практические приложения термодинамики	161
§ V.5. Второй закон термодинамики. Понятие энтропии. Направленность химических реакций	161
ГЛАВА VI. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ	172
Химическая кинетика	173
§ VI.1. Зависимость скорости гомогенных реакций от концентрации (закон действия масс)	173
§ VI.2. Сложность химических реакций. Порядок и молекулярность реакций	175
§ VI.3. Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры	178
§ VI.4. Переходное состояние в химическом процессе	179
§ VI.5. Скорость гетерогенных реакций	182
Свободные радикалы и цепные реакции	183
§ VI.6. Свободные радикалы	183
§ VI.7. Цепные реакции, их механизм и скорость	184
Фотохимия и радиационная химия	188
§ VI.8. Элементы фотохимии	188
§ VI.9. Элементы радиационной химии	191
Катализ	193
Химическое равновесие	200
§ VI.10. Необратимые и обратимые реакции	200
§ VI.11. Равновесие в гомогенных системах	201
§ VI.12. Химическое равновесие гетерогенных систем	204
§ VI.13. Принцип Ле Шателье	205
§ VI.14. Свойства веществ при высоких температурах	207
Фазовые равновесия	208
ГЛАВА VII. РАСТВОРЫ	213
Растворы как системы	213
§ VII.1. Физическая и сольватная теории растворов	215
§ VII.2. Энергетические процессы при растворении	218
§ VII.3. Способы выражения концентрации растворов	220
§ VII.4. Растворы твердых веществ в жидкостях (системы Т—Ж)	221
§ VII.5. Растворы жидкостей в жидкостях (системы Ж—Ж)	225
§ VII.6. Растворы газов в жидкостях (системы Г—Ж)	226
Растворы неэлектролитов	227
§ VII.7. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа	228
§ VII.8. Давление пара растворов. Первый закон Рауля	230
§ VII.9. Криоскопический и эбуллиоскопический законы Рауля	232
Растворы электролитов	235
§ VII.10. Особенности применения законов Вант-Гоффа и Рауля к растворам электролитов. Степень ионизации	236
§ VII.11. Теория электролитической диссоциации	237
§ VII.12. Слабые электролиты и их свойства	241
§ VII.13. Сильные электролиты и их состояние в растворах	244
	461

§ VII.14. Ионное равновесие. Направленность ионообменных реакций. Ионные уравнения	247
§ VII.15. Произведение растворимости	250
§ VII.16. Ионное произведение воды и водородный показатель	251
§ VII.17. Активная кислотность. Индикаторы	253
§ VII.18. Буферные растворы	255
§ VII.19. Гидролиз солей	257
§ VII.20. Теории кислот и оснований	262
ГЛАВА VIII. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА	266
§ VIII.1. Понятие об элементах симметрии и классификация внешних кристаллических форм. Закон граничных углов	266
§ VIII.2. Элементарная ячейка и кристаллическая решетка. Плотнейшие упаковки	269
§ VIII.3. Кристаллические решетки различных типов. Свойства кристаллов, обуславливаемые характером решетки. Энергия решетки	274
§ VIII.4. Полиморфизм и изоморфизм. Твердые растворы замещения и внедрения	281
§ VIII.5. Реальные кристаллы	282
§ VIII.6. Свойства веществ в кристаллическом и аморфном состояниях. Стеклообразное состояние	284
§ VIII.7. Элементы зонной теории проводимости металлов. Проводники, полупроводники, изоляторы	286
§ VIII.8. Проводимость полупроводников собственная и примесная <i>n</i> - и <i>p</i> -типа	288
ГЛАВА IX. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ	290
Металлы	290
§ IX.1. Систематика металлов	290
§ IX.2. Физические свойства металлов	292
§ IX.3. Химические свойства металлов	297
Сплавы	303
§ IX.4. Взаимодействие металлов при сплавлении	303
§ IX.5. Физико-химический анализ. Диаграммы состояния и внутрениия структура сплавов	303
Формы нахождения металлов в природе и способы их получения	312
ГЛАВА X. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	315
§ X.1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях и степени окисления	315
§ X.2. Типы окислительно-восстановительных реакций	318
§ X.3. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций и влияние среды на характер их течения	320
§ X.4. Окислители и восстановители	325
§ X.5. Направление течения реакций	326
ГЛАВА XI. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	328
Гальванические элементы	328
§ XI.1. Возникновение разности потенциалов на поверхностях раздела фаз металл — вода, металл — раствор	328
§ XI.2. Водородный электрод. Электродный потенциал. Стандартные электродные потенциалы металлов	330
§ XI.3. Определение электродных потенциалов. Ряд напряжений металлов	332
§ XI.4. Теория гальванических элементов	334
§ XI.5. Окислительно-восстановительные цепи. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем. Направленность реакций, определяемая редокспотенциалами	337

§ XI.6. Топливный элемент	341
Электролитические процессы (электролиз)	342
§ XI.7. Анодные и катодные процессы при электролизе. Явление перенапряжения	342
§ XI.8. Электролиз водных растворов электролитов при инертных электродах. Последовательность разряда катионов и анионов	344
§ XI.9. Электролиз растворов с растворимым анодом. Основы гальванических методов нанесения металлических покрытий	346
§ XI.10. Электролиз расплавов	348
§ XI.11. Области применения электролитических процессов	348
§ XI.12. Законы Фарадея	349
§ XI.13. Аккумуляторы. Химические источники тока	350
Коррозионные процессы	351
§ XI.14. Классификация коррозионных процессов	351
§ XI.15. Химическая коррозия и защитные пленки на поверхности металлов	352
§ XI.16. Электрохимическая коррозия	353
§ XI.17. Методы защиты металлов от коррозии	357
ГЛАВА XII. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ	362
Органические соединения	362
§ XII.1. Специфические особенности органических соединений	362
§ XII.2. Теория химического строения органических соединений	363
§ XII.3. Классификация органических соединений	367
§ XII.4. Гомолитический и гетеролитический разрывы ковалентной связи	368
§ XII.5. Алканы и их свойства. Радикальные реакции замещения. Индукционный эффект и реакции нуклеофильного замещения	370
§ XII.6. Алкены и их свойства. Реакции электрофильного присоединения	373
§ XII.7. Мезомерный эффект, или эффект сопряжения	376
§ XII.8. Алкадиены и их свойства. Сопряжение двойных связей	377
§ XII.9. Алкины и их свойства	379
§ XII.10. Ароматические углеводороды; бензол и его свойства. Реакция электрофильного замещения	380
§ XII.11. Циклоалканы и их свойства	383
Функциональные группы и классы органических соединений	385
§ XII.12. Спирты и фенолы	386
§ XII.13. Альдегиды и кетоны	389
§ XII.14. Карбоновые кислоты	392
§ XII.15. Амины	395
§ XII.16. Функциональные производные карбоновых кислот: сложные эфиры, амиды кислот, нитрилы	396
§ XII.17. Соединения со смешанными функциями. Аминокислоты. Белки	398
Высокомолекулярные соединения	399
§ XII.18. Полимеризация радикальная и ионная. Цепной и ступенчатый механизмы реакции	400
§ XII.19. Способы полимеризации	406
§ XII.20. Синтетические высокомолекулярные вещества, получаемые полимеризацией	406
§ XII.21. Реакция поликонденсации и способы ее осуществления	414
§ XII.22. Синтетические высокомолекулярные вещества, получаемые поликонденсацией	416
§ XII.23. Неорганические полимеры	422
§ XII.24. Элементоорганические высокомолекулярные соединения. Кремнийорганические полимеры	423
	463

ГЛАВА XIII. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	425
§ XIII.1. Форма, гибкость и структура макромолекул. Эластичность полимеров	425
§ XIII.2. Структура аморфных и кристаллических полимеров. Ориентированные полимеры	427
§ XIII.3. Стереорегулярные полимеры	430
§ XIII.4. Метод термомеханического исследования полимеров	431
§ XIII.5. Три физических состояния линейных аморфных полимеров	432
§ XIII.6. Релаксационные явления в полимерах	435
§ XIII.7. Факторы, определяющие физико-химические и механические свойства полимеров	436
§ XIII.8. Материалы, вырабатываемые на основе полимеров	438
ГЛАВА XIV. КОМПЛЕКСНЫЕ, ИЛИ КООРДИНАЦИОННЫЕ, СОЕДИНЕНИЯ	439
§ XIV.1. Специфичность комплексных соединений	439
§ XIV.2. Структура комплексных соединений и некоторые их классификационные группы	440
§ XIV.3. Природа сил химических связей в комплексах	447
§ XIV.4. Координационное число и факторы его обуславливающие	449
§ XIV.5. Диссоциация комплексных ионов. Константа нестойкости комплекса	450
§ XIV.6. Комплексная природа кристаллогидратов и кислотных остатков кислородных кислот	451
§ XIV.7. Способность элементов к комплексообразованию — периодическая функция	452
§ XIV.8. Номенклатура комплексных соединений	453
§ XIV.9. Значение комплексных соединений	454
Приложения	455
Литература	458

АЛЕКСАНДР ГРИГОРЬЕВИЧ БЕСЧАСТНОВ

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Редактор *В. И. Ганестова*. Худож. редактор *В. Т. Лапицкий*. Техн. редактор *М. Н. Кислякова*. Мл. редактор *И. А. Лукашевич*. Корректоры *Л. И. Синегрибова*, *Т. М. Рутковская*.

Сдано в набор 19/VIII 1976 г. Подписано в печать 12/I 1977 г. Бумага 60×90^{1/16}. Типогр. № 3. Печ. л. 29. Уч.-изд. л. 30,5. Изд. № 72—121. Заказ 447. Тираж 7000 экз. Цена 1 руб. 24 коп.

Издательство «Высшая школа» Государственного комитета Совета Министров БССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Редакция литературы по естествознанию. 220600, Минск, ул. Кирова, 24.

Ордена Трудового Красного Знамени типография издательства ЦК КП Белоруссии. Минск, Ленинский пр., 79.